

# Estructura interna de canales hidrofílicos y propiedades fisicoquímicas de membranas poliméricas de intercambio protónico

**Lic. Heber Eduardo Andrada**

*Tesis presentada para optar por el grado de*

**Doctor en Física**

Director: Dr. Alejo Carreras

Facultad de Matemática, Astronomía, Física y Computación

Universidad Nacional de Córdoba

**Octubre de 2018**



Esta tesis doctoral está bajo: [Licencia Creative Commons: Reconocimiento - No comercial - No Derivados 4.0 Internacional \(CC BY-NC-ND 4.0\)](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/).



# Abstract

The proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs) are devices that convert the chemical energy contained in a fuel into electrical energy, through an electrochemical reaction. This type of cells arouses great interest due to its good performance and the fact that they do not release contaminants into the environment.

The proton exchange membrane is one of the main components of a PEMFC. It acts as a solid electrolyte and allows the transport of protons through it. This membrane has two phases, a hydrophobic phase, which acts as a skeleton, and a hydrophilic phase, with domains of aqueous channels, through which the protons are transported.

This thesis is focused on the study of the structure and properties of hydrophilic channels of proton exchange membranes.

The dynamics of water molecules in Nafion 117 membranes was studied through Nuclear Magnetic Resonance. Spin-spin relaxation experiments were performed under different relative humidity conditions.

In addition, the spatial distribution of water molecules within the conductive channels of Nafion membrane was studied by computational simulations, using a cylindrical channel model. Average distances from hydrogen and oxygen atoms of water molecules to sulphur atoms of the sulfonic groups were determined for different degrees of humidity.

On the other hand, the effect of an activation treatment on the proton conductivity, the water absorption capacity and the crystallinity of Nafion 117, F-14100 and F-1850 membranes was studied.

Finally, the channel structure of Nafion 117 membrane was studied by small angle x-ray scattering (SAXS) with synchrotron radiation, for different humidity conditions. The experimental SAXS profiles were fitted by Monte Carlo simulations of electronic density maps build on the basis of an structural model proposed.



# Resumen

Las celdas de combustible con membranas de intercambio protónico (PEMFC) son dispositivos que convierten la energía química contenida en un cierto combustible en energía eléctrica, mediante una reacción electroquímica. Este tipo de celdas despiertan un gran interés debido a su buen rendimiento y a que no liberan contaminantes al medio ambiente.

La membrana de intercambio protónico es uno de los principales componentes de una PEMFC. Actúa como electrolito sólido y permite el transporte de protones a través de ella. Esta membrana presenta dos fases, una fase hidrofóbica, que cumple la función de esqueleto, y una fase hidrofílica, con dominios de canales acuosos, a través de los cuales se transportan los protones.

Esta tesis se centró en el estudio de la estructura y las propiedades de canales hidrofílicos de membranas de intercambio protónico.

Se estudió la dinámica de moléculas de agua en membranas de Nafion 117 mediante Resonancia Magnética Nuclear. Se realizaron experimentos de relaxometría espín-espín en distintas condiciones de humedad relativa.

Además, se estudió la distribución espacial de moléculas de agua dentro de los canales conductores de la membrana de Nafion mediante simulaciones computacionales, utilizando un modelo de canal cilíndrico. Se calcularon distancias promedio de los átomos de hidrógeno y oxígeno del agua a los grupos sulfónicos de la membrana, para distintos grados de humedad.

Por otro lado, se estudió el efecto de un tratamiento de activación sobre la conductividad protónica, la capacidad de absorción de agua y la cristalinidad de membranas de Nafion 117, F-14100 y F-1850.

Finalmente, se estudió la estructura de canales de membranas de Nafion 117 mediante dispersión de rayos x a bajo ángulo (SAXS) con radiación de sincrotrón, para diferentes condiciones de humedad. Los perfiles SAXS experimentales se ajustaron mediante simulaciones Monte Carlo de mapas de densidad electrónica construidos en base a un modelo estructural propuesto.



*A todas aquellas personas que confiaron en mí*



# Agradecimientos

Quiero agradecer primeramente a mi director, el Dr. Alejo Carreras, por su gran ayuda para poder dirigirme y así culminar el desarrollo de esta tesis doctoral. A la SECyT-UNC por la ayuda económica otorgada mediante la beca doctoral. A los Dres. Jorge Trincavelli, Gustavo Castellano, Fabián Vaca Chávez, Víctor Galván, Silvina Limandri, Claudia Sánchez, Analía Pedernera, Rodolfo Pereyra, Noelia Bajales Luna, María Cecilia Giménez y Sergio Ceppi, con quienes he compartido lindos momentos, he recibido consejos y me han orientado siempre a lo largo de toda la tesis. Al Sr. Oscar Arévalo, una excelente persona, con quien aprendí infinidad de cosas, con solo observar como realizaba sus trabajos. Al Dr. Fernando Silva, del Departamento de Química Orgánica de la Universidad Nacional de Córdoba, por la gran ayuda que he recibido de su parte, tanto por sus consejos personales como en distintos trabajos que hemos realizado juntos. Al Dr. Rubén Darío Falcone, del Grupo de Sistemas Organizados de la Universidad de Río Cuarto, una excelente persona, de quién he recibido sabios consejos. A la Ing. química Elaine Marczyński, de la Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, Brasil, por todo el apoyo y los materiales que nos aportó para poder realizar esta tesis. Al Dr. Luis Reinaudi, del Departamento de Química Teórica y Computacional de la Universidad Nacional de Córdoba, por toda su gran ayuda en los trabajos de simulaciones que hemos realizado juntos. A mis compañeros del Grupo de Espectroscopía Atómica y Nuclear de la Facultad de Matemática, Astronomía, Física y Computación (FaMAF), en especial a Santiago Fernández Bordín y Delfina Iriarte por toda su ayuda.

Heber E. Andrada  
Córdoba, Octubre de 2018



# Índice general

<b>1. Generalidades</b>	<b>17</b>
1.1. Introducción . . . . .	17
1.1.1. Antecedentes históricos . . . . .	17
1.1.2. Economía del hidrógeno . . . . .	18
1.2. Celdas de combustible . . . . .	19
1.3. Membranas de intercambio protónico . . . . .	25
1.4. Tratamiento de activación de membranas . . . . .	31
1.5. Conductividad protónica . . . . .	31
1.6. Capacidad de intercambio iónico . . . . .	32
1.7. Capacidad de absorción de agua . . . . .	32
1.8. Métodos y técnicas de caracterización utilizados . . . . .	33
1.8.1. Método de cuatro puntas . . . . .	33
1.9. Difracción de rayos x . . . . .	34
1.10. Dispersión de rayos x a bajo ángulo . . . . .	35
1.11. Resonancia Magnética Nuclear . . . . .	36
1.11.1. Procesos de relajación . . . . .	37
1.11.2. Secuencia de pulsos de Carr-Purcell-Meiboom-Gill . . . . .	39
1.11.3. Transformada inversa de Laplace . . . . .	39
1.12. Microscopía electrónica de barrido . . . . .	40
1.13. Microscopía de fuerza atómica . . . . .	41
1.14. Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier . . . . .	44
1.15. Análisis termico gravimétrico y análisis térmico diferencial . . . . .	45
1.16. Métodos computacionales . . . . .	47
1.16.1. Simulaciones Monte Carlo . . . . .	47
1.16.2. Simulaciones de dinámica molecular . . . . .	47
1.17. Motivación . . . . .	48
<b>2. Dinámica de moléculas de agua en canales hidrofílicos de Nafion mediante NMR</b>	<b>49</b>
2.1. Introducción . . . . .	49
2.2. Experimental . . . . .	50
2.2.1. Preparación de muestras . . . . .	50
2.2.2. Mediciones de NMR . . . . .	51
2.3. Resultados y discusión . . . . .	52
2.4. Conclusiones . . . . .	59

<b>3. Distribución espacial de moléculas de agua en Nafion mediante simulaciones computacionales</b>	<b>61</b>
3.1. Introducción . . . . .	61
3.2. Método . . . . .	62
3.3. Resultados y Discusión . . . . .	63
3.3.1. Distribución de moléculas de agua dentro del canal hidrofílico	63
3.3.2. Funciones de distribución radial . . . . .	67
3.3.3. Conductividad protónica . . . . .	71
3.4. Conclusiones . . . . .	79
<b>4. Efecto del tratamiento de activación</b>	<b>81</b>
4.1. Introducción . . . . .	81
4.2. Experimental . . . . .	82
4.2.1. Preparación de muestras: tratamiento de activación . . . . .	82
4.3. Métodos y técnicas utilizadas . . . . .	83
4.3.1. Mediciones de conductividad protónica . . . . .	83
4.3.2. Mediciones de capacidad de absorción de agua . . . . .	85
4.3.3. Análisis de la cristalinidad de membranas mediante XRD . . . . .	86
4.4. Resultados y discusión . . . . .	86
4.4.1. Conductividad protónica . . . . .	86
4.4.2. Capacidad de absorción de agua . . . . .	92
4.4.3. Cristalinidad . . . . .	96
4.5. Conclusiones . . . . .	99
<b>5. Estructura de canales</b>	<b>101</b>
5.1. Introducción . . . . .	101
5.2. Experimental . . . . .	102
5.2.1. Método . . . . .	103
5.3. Resultados y discusión . . . . .	105
5.4. Conclusiones . . . . .	112
<b>6. Caracterización fisicoquímica de membranas comerciales</b>	<b>113</b>
6.1. Introducción . . . . .	113
6.2. Experimental . . . . .	114
6.2.1. Capacidad de absorción de solventes y capacidad de intercambio iónico . . . . .	114
6.2.2. Microscopía electrónica de barrido . . . . .	115
6.2.3. Microscopía de fuerza atómica . . . . .	115
6.2.4. Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier . . . . .	115
6.2.5. Análisis térmico gravimétrico y análisis térmico diferencial. . . . .	115
6.3. Resultados y discusión . . . . .	116
6.3.1. Capacidad de absorción de solventes y capacidad de intercambio iónico . . . . .	116
6.3.2. Imágenes de microscopía electrónica de barrido . . . . .	116
6.3.3. Análisis composicional de muestras de membranas fluoradas . . . . .	122

<i>ÍNDICE GENERAL</i>	13
6.3.4. Imágenes de microscopía de fuerza atómica . . . . .	124
6.3.5. Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier . . . . .	130
6.3.6. Análisis térmico gravimétrico y análisis térmico diferencial. . .	134
6.4. Conclusiones . . . . .	137
<b>7. Conclusiones generales</b>	<b>141</b>



# Prólogo

Las celdas de combustible son dispositivos que convierten la energía química, contenida en un cierto combustible (hidrógeno, metanol, etanol, entre otros), en energía eléctrica, mediante una reacción electroquímica.

Las llamadas celdas de combustible con membranas de intercambio protónico (PEMFCs) consisten básicamente en una membrana intercambiadora de protones, ensamblada entre dos electrodos (el ánodo y el cátodo, formados por un soporte de carbono poroso y nanopartículas de platino como catalizador), dos capas difusoras de gases, y dos placas bipolares.

La reacción electroquímica que se produce en el ánodo genera electrones, que se conducen por un circuito externo, y protones, que se transportan a través de la membrana, desde el ánodo hasta el cátodo, reaccionando con oxígeno para formar agua. Este tipo de celdas despierta un gran interés debido a su buen rendimiento y a que no liberan contaminantes al medio ambiente. La membrana polimérica de intercambio protónico es uno de los principales componentes de una PEMFC. Actúa como electrolito sólido y permite el transporte de protones a través de ella. Esta membrana presenta dos fases, una fase hidrofóbica, que cumple la función de esqueleto, y una fase hidrofílica, con dominios de canales acuosos, a través de los cuales se transportan los protones. Esta tesis se centró en el estudio de la estructura y de las propiedades de los canales hidrofílicos de membranas de intercambio protónico.

Se estudió la dinámica y la distribución espacial de moléculas de agua en membranas de Nafion 117 mediante Resonancia Magnética Nuclear y simulaciones de dinámica molecular. Se realizaron experimentos de relaxometría espín-espín en distintas condiciones de humedad relativa y se identificaron diferentes poblaciones de agua dependiendo del grado de movilidad de las moléculas dentro de los canales de conducción. Este estudio permitió la publicación de un artículo en la revista *International Journal of Hydrogen Energy* [1].

Además, se estudió la estructura de canales mediante dispersión de rayos x a bajo ángulo (SAXS). Se propuso un modelo para la estructura de canales y se simuló los perfiles de SAXS en base al modelo propuesto. Luego se ajustaron los parámetros estructurales con el fin de lograr la mejor descripción posible de los perfiles experimentales. Este estudio permitió la publicación de un artículo en la revista *Polymer* [2].

Por otro lado, se estudió la conductividad protónica de membranas fluoradas mediante determinaciones experimentales y simulaciones de dinámica molecular. Algunos de los resultados experimentales obtenidos en este estudio fueron publicados en la revista *Solid State Ionics* [3] y los avances logrados mediante simulaciones

computacionales fueron presentados en un congreso.

La presente tesis está organizada de la siguiente manera:

En el capítulo 1, se presenta una breve introducción de los conceptos teóricos fundamentales referidos a las celdas de combustible y a las membranas de intercambio protónico. Se detallan técnicas y métodos utilizados, con el fin de lograr una mejor comprensión de la tesis.

En el capítulo 2, se describe el estudio de la dinámica de moléculas de agua en membranas de Nafion 117 realizado mediante Resonancia Magnética Nuclear. Se detallan los experimentos de relaxometría espín-espín realizados en distintas condiciones de humedad relativa. Se aplicó la transformada inversa de Laplace para obtener distribuciones de  $T_2$  y mapas de relajación 2D.

En el capítulo 3, se describe el estudio de la distribución espacial de moléculas de agua dentro de los canales hidrofílicos de la membrana de Nafion realizado mediante simulaciones computacionales. Se detallan los cálculos de las distancias promedio de los átomos de hidrógeno y oxígeno del agua a los grupos sulfónicos, realizados para distintos grados de humedad, utilizando un modelo de canal cilíndrico.

En el capítulo 4, se describe el estudio del efecto de un tratamiento de activación ácido sobre la conductividad protónica, la capacidad de absorción de agua y la cristalinidad de membranas de Nafion 117, F-14100 y F-1850.

En el capítulo 5, se describe el estudio de la estructura de canales de membranas de Nafion 117 realizado mediante dispersión de rayos x a bajo ángulo (SAXS) con radiación de sincrotrón, para diferentes condiciones de humedad. Los perfiles SAXS experimentales se ajustaron mediante simulaciones Monte Carlo de mapas de densidad electrónica contruidos en base a un modelo estructural propuesto, el cual contiene: una matriz de polímero amorfo, cristales de polímero y canales de tipo núcleo-coraza conformados por cilindros con un núcleo de agua y una capa polimérica compuesta por una cadena fluorocarbonada con ramificaciones sulfonadas.

En el capítulo 6, se detalla el estudio de las propiedades fisicoquímicas de membranas de intercambio protónico comerciales, realizado mediante mediciones de capacidad de intercambio iónico, capacidad de absorción de solventes, espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier e imágenes de microscopía de fuerza atómica, microscopía electrónica de barrido, análisis térmico gravimétrico y análisis térmico diferencial.

Finalmente, en el capítulo 7 se exponen las conclusiones generales, resumiendo los principales resultados obtenidos en esta tesis.

# Capítulo 1

## Generalidades

En este capítulo se presenta una breve introducción de los conceptos teóricos fundamentales referidos a las celdas de combustible y a las membranas de intercambio protónico. Se detallan técnicas y métodos utilizados, con el fin de lograr una mejor comprensión de la tesis.

### 1.1. Introducción

#### 1.1.1. Antecedentes históricos

El agotamiento de los combustibles fósiles es un tema de gran preocupación en la actualidad, así como su relación con el cambio climático por el consumo indiscriminado de estos combustibles. Su combustión genera emisiones de gases tales como dióxido de carbono, monóxido de carbono y otros gases que han contribuido y aún contribuyen a generar y potenciar el efecto invernadero, la lluvia ácida, la contaminación del aire, suelo y agua. La sugerencia de reducir los gases de efecto invernadero establece la inversión tanto en energías renovables, como en tecnologías de alta eficiencia y baja emisión de CO<sub>2</sub>. Además, la demanda de energía ha llevado a la búsqueda de tecnologías de almacenamiento y producción de gases alternativos. El hidrógeno es uno de los combustibles que ha generado más atracción, con intenciones de ser utilizado en un amplio intervalo de aplicaciones, como es el caso de las celdas de combustible [4,5] .

El concepto de un nuevo sistema de conversión de energía llamado celdas de combustible comienza a despertar interés cada vez mayor en la población en general. Este concepto está asociado a la creciente preocupación por la preservación del medio ambiente, o vehículos eléctricos que no liberen contaminantes y generen energía de forma eficiente. Pero el concepto de celdas es mucho más amplio y se inserta en la llamada economía del hidrógeno [6].

El hidrógeno es el elemento más abundante del universo y fue identificado por primera vez por el científico británico Henry Cavendish, en 1776, siendo denominado aire inflamable. El gas hidrógeno H<sub>2</sub> no está presente en la naturaleza en cantidades significativas siendo, por lo tanto, un vector energético. Para su utilización debe ser extraído de una fuente primaria que lo contenga. La energía contenida en 1,0 Kg de

hidrógeno equivale a la energía obtenida a partir de 2,75 Kg de nafta. Pero debido a su densidad ( $0.0899 \text{ Kg/m}^3$  a  $0^\circ\text{C}$  y  $1 \text{ atm}$ ), la energía contenida en un litro de hidrógeno equivale a 0.27 l de nafta [6–8].

La obtención de gas hidrógeno puede realizarse de diversas maneras, siendo ésta una de sus características más interesantes. Puede ser obtenido mediante energía eléctrica (vía electrólisis de agua), a partir de fuentes tales como: hidroeléctricas, geotérmicas, eólica o solar fotovoltaica, o también de la electricidad que proviene de usinas nucleares. Puede también ser obtenido a partir de biomasa (vía reforma catalítica o gasificación seguida de purificación), utilizando etanol, basura urbana, desechos de agricultura, etc. La fuente de hidrógeno más viable económicamente hoy son los combustibles fósiles, petróleo, carbón y gas natural.

Esta flexibilidad en su obtención permite que cada país escoja la mejor manera de producir hidrógeno según sus propias disponibilidades. Así, por ejemplo, Rusia produce hidrógeno mediante electricidad proveniente de sus usinas nucleares, Argentina produce hidrógeno de origen eólico y Brasil se direcciona en la producción de hidrógeno a partir de bioetanol (extraído principalmente de la caña de azúcar). Cuando se habla de hidrógeno viene a la mente, de inmediato, la idea de una fuente renovable y limpia de energía. Esta idea es cierta si el hidrógeno se obtiene mediante una fuente renovable y en este caso, se denomina hidrógeno verde. Si la fuente es fósil, se denomina hidrógeno negro, que actualmente es producido con emisiones nocivas al medio ambiente [6].

### 1.1.2. Economía del hidrógeno

La historia de la humanidad muestra varios períodos de utilización de diferentes fuentes primarias de energía. Así se puede citar a la madera como la primera fuente utilizada por el hombre. Posteriormente la era del carbón que asociada a nuevos desarrollos tecnológicos, posibilitó la revolución industrial en Inglaterra. Se denomina economía del carbón a este periodo de tiempo, en que gran parte de la energía que alimentaba a la economía provenía del carbón. A esta economía se le sumó la economía del gas natural. Es interesante notar que hubo una descarbonización progresiva de las fuentes primarias de energía, siendo el metano, hoy, el más limpio y con menor repercusión para el medio ambiente [6, 12].

Las fuentes fósiles son finitas, por lo tanto los precios aumentarán en forma gradual y la localización de sus reservas generará conflictos políticos [13–15].

Se proyecta que para el año 2080 un 90 % de la energía provendrá del hidrógeno. Seguramente, el gas natural, como fuente principal de hidrógeno hoy, hará un puente entre el hidrógeno negro y el verde, de origen no fósil. Para el 2080, la emisión de polución al medio ambiente disminuirá, y la eficiencia de conversión energética química/eléctrica será mayor que en la actualidad. Todos los factores listados arriba comprueban la introducción de la economía del hidrógeno a nuestra sociedad [6].

Aunque se están realizando importantes avances tecnológicos, la implementación de la economía del hidrógeno no es inmediata y es necesario dar respuesta a importantes retos tecnológicos, económicos y sociales que se describen a continuación.

Desde el punto de vista de la producción del hidrógeno, hay que considerar que

los métodos actuales resultan costosos y se basan principalmente en la gasificación de combustibles fósiles a altas presiones y temperaturas. Los procesos basados en energías renovables o energía nuclear en la actualidad no se encuentran suficientemente desarrollados. Por otro lado, para dar respuesta a una demanda global de este tipo de energía, se necesitaría el desarrollo de un sistema de distribución de hidrógeno similar al que existe hoy en día para los combustibles fósiles.

El almacenamiento supone otro obstáculo a resolver, se necesitan enormes volúmenes de hidrógeno para alimentar procesos con alta demanda energética. En la actualidad se están desarrollando tanques de alta presión, adsorbentes porosos e hidruros metálicos que permitan almacenar cantidades suficientes de hidrógeno en espacios reducidos a temperatura ambiente.

El precio actual de las celdas de combustible supone otra barrera a la aplicación masiva de esta tecnología. El uso de electrodos con catalizadores de metales nobles como paladio y platino, con un elevado precio de mercado, y los problemas de envenenamiento, sobre todo en procesos que utilizan hidrógeno de menor pureza, son objeto de investigación.

Otro de los aspectos a superar es la seguridad, ya que el hidrógeno es altamente inflamable y potencialmente explosivo en contacto con el oxígeno de la atmósfera. Por ello se deben adoptar normativas de seguridad específicas que son diferentes a las que hoy se aplican con éxito para otros compuestos como los combustibles fósiles o el gas natural [16].

En los tiempos iniciales de la invención del automóvil, no había infraestructura para el funcionamiento de los mismos y a su vez el precio era demasiado alto. El combustible no era ni abundante ni barato. Pero aproximadamente 100 años después, los automóviles comenzaron a ser más accesibles, existen calles para que funcionen y se pueden abastecer en cualquier lugar, eso significa que aprendimos a lidiar con el combustible. Con la producción en masa de los equipamientos y el aumento en el mercado, los precios bajaron. Esta misma curva de aprendizaje se puede aplicar a la nueva economía del hidrógeno [6, 10, 11].

## 1.2. Celdas de combustible

Los principios básicos de una celda de combustible fueron descritos por Christian Friedrich Schönbein en 1838, mediante el proceso de electrólisis inversa. Poco tiempo después, en 1839, William Groove construyó la primera celda basándose en la de Schönbein. Él demostró que cuando los productos de la electrólisis (hidrógeno y oxígeno) eran alimentados sobre electrodos de platino en celdas individuales, separadas por un electrolito líquido (ácido sulfúrico,  $H_2SO_4$ ), y conectadas en serie externamente, se generaba una corriente eléctrica. En la fig. 1.1 se puede apreciar un esquema de la primera celda de combustible, creada por Christian Friedrich Schönbein.

Las celdas de combustible convierten directamente la energía química contenida en un dado combustible, generalmente hidrógeno, en energía eléctrica y térmica, produciendo corriente continua mediante una reacción electroquímica [19].



Christian F. Schönbein  
(1799 - 1868)

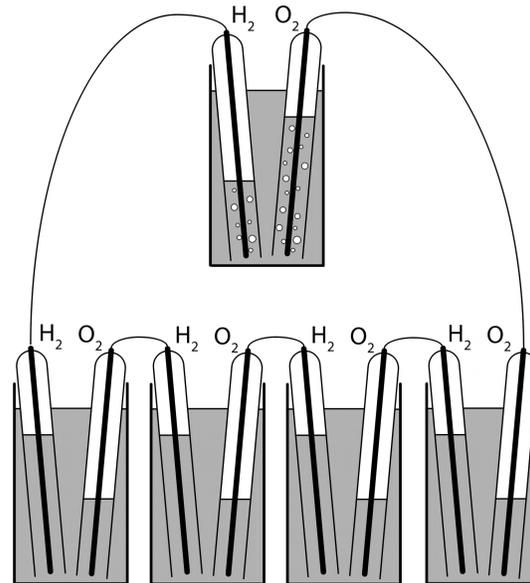


Figura 1.1: Esquema de la primera celda de combustible, creada por Christian Friedrich Schönbein en 1838.

Las celdas de combustible se diferencian de las baterías en que poseen alimentación externa continua de combustible. Las celdas unitarias presentan un potencial abierto o teórico de 1 a 1.2V y liberan, en la práctica alrededor de 0.5 a 0.7 V según la exigencia. Estos valores de potencial son desde el punto de vista práctico, muy bajos. Para obtener potenciales prácticos del orden de 150 - 200V, se realiza un apilamiento en serie de varias celdas (de 200 a 300 celdas, también llamado modulo). Se pueden clasificar en base a diferentes criterios tales como: tipo de combustible y oxidante, tipo de electrolito, temperatura, sistema de alimentación de reactivos en la celda y lugar donde se procesa el combustible. La clasificación más utilizada es la referente al tipo de electrolito, que a su vez condiciona la temperatura de operación de la celda, los materiales que pueden usarse, el tiempo de vida y las reacciones que tienen lugar en los electrodos. Los diferentes tipos de celdas de combustible, actualmente en diferente fase de desarrollo, son fundamentalmente seis [7-9]:

- *Alcalinas* (AFC, Alkaline Fuel Cell): Utilizan como electrolito una disolución de KOH concentrada (85%) para operación a alta temperatura (250 °C) o menos concentrada (35-50%) para trabajar a menores temperaturas (<120 °C). Al ser un electrolito líquido se impregna en una matriz, normalmente de asbesto. Los electrodos contienen cantidades elevadas de metales nobles tales como Pt, Pd o Au. Existe un amplio abanico de electrocatalizadores que pueden usarse tales como Ni, Ag y óxidos metálicos. Este tipo de celda no permite la presencia de dióxido de carbono en el combustible o en el oxidante, puesto que pueden producir la carbonatación del combustible y existe el inconveniente de envenenamiento por presencia de CO<sub>2</sub>, ya que cuando son alimentadas por aire el CO<sub>2</sub> presente puede reaccionar y formar

carbonatos, provocando la precipitación de carbonatos que, además de reducir la conductividad iónica, puede bloquear los poros en la capa de difusión.

- *Ácido fosfórico* (PAFC, Phosphoric Acid Fuel Cell): El electrolito utilizado es ácido fosfórico concentrado, impregnado en una matriz habitualmente de carburo de silicio y operan a temperaturas comprendidas entre 150 - 220 °C. Los electrodos son de Pt soportado normalmente sobre carbón y tienen elevada sensibilidad al envenenamiento por monóxido de carbono (toleran una concentración inferior al 1,5 %). El vapor de agua producido puede usarse para cogeneración. En cuanto a las desventajas, se pueden citar: el uso de Pt por su alto precio, menor capacidad de generación que otras celdas, un mayor tamaño y peso.

- *Óxidos sólidos* (SOFC, Solid Oxide Fuel Cell): Utilizan como electrolito un óxido metálico no poroso, normalmente  $ZrO_2$  estabilizado con  $Y_2O_3$ . El sistema trabaja a 900 - 1.000 °C, produciéndose la conducción iónica por los iones oxígeno. El ánodo es una mezcla de metal de níquel y óxido de circonio, por otro lado el cátodo está formado por manganita de lantano con estroncio o selenio. Puede usarse para aplicaciones de alta energía, incluyendo centrales de generación eléctrica industriales de gran tamaño. La eficiencia puede alcanzar el 60 % y el 85 % con cogeneración.

- *Carbonatos fundidos* (MCFC, Molten Carbonate Fuel Cell): El electrolito utilizado es una combinación de carbonatos de litio, sodio y/o potasio, impregnados en una matriz cerámica de aluminato de litio ( $LiAlO_2$ ). Trabajan a 600 -700 °C, ya que en este intervalo los carbonatos forman una sal fundida altamente conductora, proporcionando los aniones carbonato la conducción iónica. Debido a la elevada temperatura, no se necesitan metales nobles para las reacciones de oxidación y reducción, utilizándose Ni dopado con Cr o Al en el ánodo y óxido de Ni con Li en el cátodo. Se pueden alcanzar eficiencias del 70 %, además de la posibilidad de realizar cogeneración con el calor residual producido. Admiten dióxido y monóxido de carbono como oxidantes, con lo que pueden utilizarse con hidrógeno obtenido a partir de combustibles fósiles.

- *Membranas Poliméricas* (PEMFC, Proton Exchange Membrane Fuel Cell): Utilizan una membrana polimérica fina como electrolito que debe estar hidratada para permitir la conducción de los protones. El electrocatalizador más utilizado es Pt soportado sobre carbón, pero si el hidrógeno tiene trazas de monóxido de carbono se emplea una aleación metálica tal como Pt/Ru. Estas celdas trabajan a temperaturas relativamente bajas (60 - 100 °C), soportan altas densidades de corriente y son adecuadas en aplicaciones donde se necesitan respuestas rápidas a cambios en la demanda, como en los automóviles.

- *Metanol o etanol directo* (DMFC, Direct Methanol Fuel Cell / DEFC, Direct Ethanol Fuel Cell): Son similares a las PEMFC puesto que tienen una membrana para separar los electrodos. Sin embargo utilizan un electrocatalizador especialmente diseñado en el ánodo para obtener hidrógeno a partir del metanol o etanol. Como electrocatalizadores se utilizan mezclas de metales como Pt/Ru o Pt/Sn. Estas celdas trabajan a bajas temperaturas, similares a las PEMFC aunque un poco superiores para aumentar la densidad de potencia. La opción de utilizar alcoholes como combustibles es muy atractiva puesto que puede obtenerse mediante gas natural o biomasa y tiene una densidad energética específica muy alta. El inconveniente del

uso de alcoholes, es el cruce de combustible que existe del ánodo al cátodo producido a través de la membrana, debido a la difusión y el arrastre electro-osmótico, el cual produce un cortocircuito en la celda, disminuyendo su rendimiento.

En particular las celdas de combustible con membrana de intercambio protónico (PEMFC), se han convertido en un tipo prometedor como fuente de energía limpia [17, 20, 21, 32]. Los principales componentes de una PEMFC son:

- *Placa bipolar (BP)*: es el elemento que delimita la celda. Sus funciones son varias, permite la unión entre una celda y la siguiente, por lo tanto es el cátodo de una y el ánodo de la siguiente, es la zona de entrada de los diferentes gases que reaccionan en cada uno de los electrodos, da salida a los productos de las reacciones y es el elemento sobre el que se realizan las conexiones del circuito eléctrico externo.

- *Membrana de intercambio protónico (PEM)*: es la parte principal de la celda de combustible y la que da nombre a este tipo de dispositivos. Se trata de una membrana polimérica diseñada para permitir el paso de los protones hacia el cátodo, además de ser una barrera impermeable al paso de electrones, líquidos o gases reactantes y aniones.

- *Electrocatalizador*: es el responsable de facilitar la oxidación del combustible generando protones y electrones en el ánodo, y la reducción de oxígeno en el cátodo. Éste consiste en un soporte de carbón poroso (en general, carbón Vulcan XC-72) sobre el cual se depositan nanopartículas metálicas (generalmente de Pt, pero pueden ser mixtas, conteniendo Ru, Co, Ni, Pd, Ag, etc) que catalizan las reacciones producidas en los electrodos.

- *Capa difusora de gases (GDL)*: es el elemento responsable de transportar el combustible al catalizador de la manera más uniforme posible. Además debe permitir el paso de los electrones hacia el circuito externo, permitir la evacuación del agua formada en la reacción del cátodo y aportar soporte mecánico.

- *Placas terminales (TP)*: se sitúan en los extremos de la celda de combustible con la función de terminales eléctricas. También contribuyen al cierre y la hermeticidad de la celda, ya que un cierre ineficiente puede contribuir a la existencia de fugas al exterior de reactantes produciendo un aumento de las resistencias de contacto, disminuyendo la eficiencia de la celda. En la fig. 1.2 se puede apreciar una fotografía de un modelo de PEMFC, fabricado por la empresa Electrocell.

En las figs. 1.3 y 1.4 se muestran esquemas ilustrativos de los distintos componentes y el funcionamiento de una PEMFC. La fig. 1.5 muestra un esquema idealizado de un electrocatalizador (capa catalizadora) de una PEMFC. Sobre estos electrocatalizadores es donde se producen las reacciones electroquímicas de oxidación del combustible (ánodo) y reducción de oxígeno (cátodo).



Figura 1.2: Fotografía de una PEMFC fabricada por la empresa Electrocell.

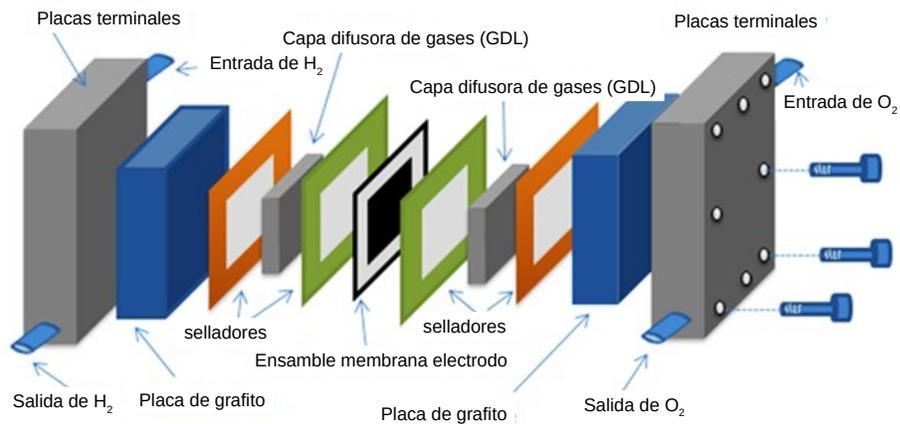


Figura 1.3: Esquema de los distintos componentes de una PEMFC. En esta figura se muestran los distintos componentes que presenta una celda de combustible de tipo PEM, entre ellos, las placas terminales, capas difusoras de gases, capas catalizadoras y la membrana de intercambio protónico o electrolito.

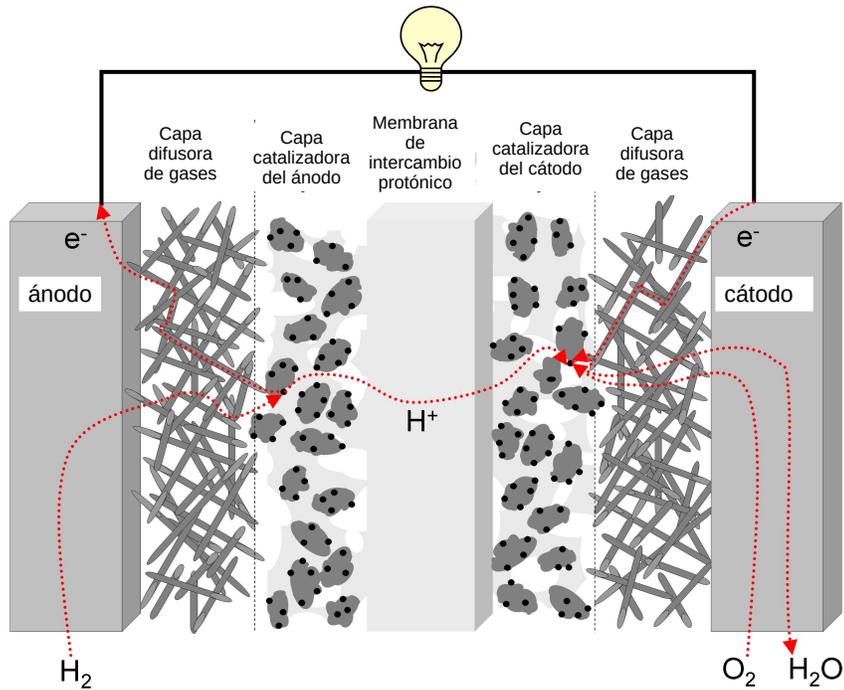


Figura 1.4: Esquema ilustrativo del funcionamiento de una PEMFC. El hidrógeno ingresa a la celda a través del ánodo y se transporta a través de la capa difusora de gases, para luego reaccionar sobre la capa catalizadora, en donde se produce la oxidación del hidrógeno, obteniendo como productos  $2 H^+$  y  $2 e^-$ . Los electrones viajan a través del circuito externo y los protones se transportan a través de la membrana de intercambio protónico, para posteriormente reaccionar con oxígeno el cual se hace ingresar a través del cátodo, formando finalmente  $H_2O$  como producto.

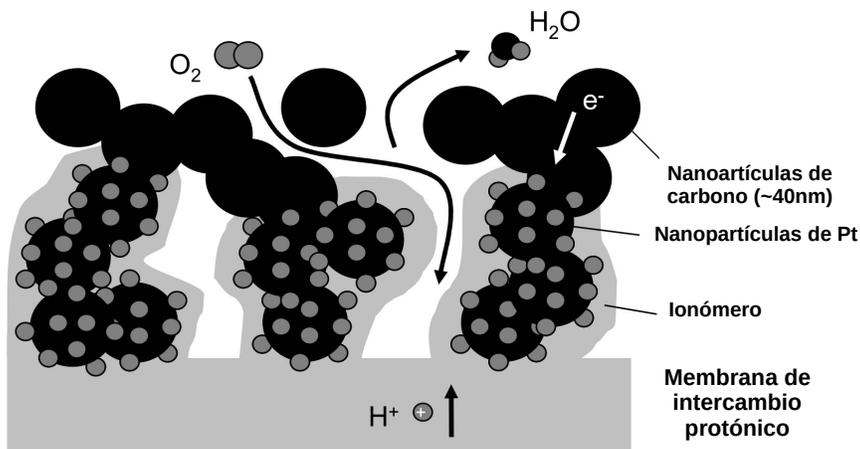


Figura 1.5: Esquema de la capa catalizadora de una PEMFC. Se muestra en forma ilustrativa la reacción de reducción de oxígeno producida en el cátodo.

## 1.3. Membranas de intercambio protónico

Las membranas de intercambio protónico son membranas poliméricas sintéticas con grupos funcionales ionizables permeables a protones y que permiten su intercambio en solución acuosa [22].

En general, una membrana de intercambio protónico está constituida por un polímero que contiene grupos iónicos fijos en forma repetitiva (iónomero), de tipo ácido ( $-\text{SO}_3^-$ ,  $-\text{COO}^-$ ,  $-\text{PO}_3^{2-}$ ,  $-\text{SO}_2\text{R}^-$ ), unidos covalentemente a lo largo de la cadena principal. Estas membranas son negativas, o de intercambio catiónico, porque en presencia de agua el grupo fijo se disocia en un componente aniónico covalentemente unido a la membrana y otro catiónico, libre.

Estas membranas son un componente clave para las PEMFCs. La función es permitir el paso de cargas iónicas (en este caso protones ( $\text{H}^+$ )) desde un electrodo a otro de la celda, cerrando el circuito de la celda electroquímica, y actuar simultáneamente como barrera para evitar el paso de los gases o combustible a través de la misma, de modo que se impide el crossover o cortocircuito, evitando pérdidas en su rendimiento. Una membrana óptima para su uso en PEMFCs debe tener [23–28]:

- Alta conductividad protónica: ésta es una de las principales propiedades que deben exhibir las membranas utilizadas como electrolitos en una PEMFC.
- Alta estabilidad química, mecánica y térmica: generalmente, las membranas de intercambio iónico se utilizan en entornos químicamente hostiles lo que requiere que estén constituidas por materiales con buena estabilidad química, buenas propiedades mecánicas y térmicas .
- Alta capacidad de intercambio iónico.
- Baja permeabilidad al combustible: el combustible utilizado no debe atravesar la membrana, ya que el mismo produce cortocircuito y por ende una disminución en el rendimiento de la celda.
- Baja conductividad electrónica: las membranas utilizadas no deben ser conductoras de electrones, ya que los electrones deben conducirse a través del circuito externo.

Actualmente, las membranas de intercambio protónico, se clasifican en dos grupos principales según su composición química [29]:

- *Membranas fluoradas,*
- *Membranas no fluoradas.*

Se estudiaron varias modificaciones para mejorar ciertas propiedades de interés en estas membranas poliméricas. A continuación se detallaran las características principales de cada una de ellas.

### Membranas fluoradas

Uno de los electrolitos de celdas de combustible más comunes y disponibles comercialmente es la membrana de Nafion, fabricada por la empresa DuPont y descubierta a finales de la década de 1960 por Walther Grot. La estructura polimérica

es similar al teflón, es un fluoropolímero (poli tetrafluoroetileno PTFE) con cadenas laterales o ramificaciones hidrofílicas en cuyo extremo se encuentran un grupo ácido sulfónico  $-\text{SO}_3\text{H}$ , otorgándole a la membrana cierta concentración de grupos ácidos, y cuanto mayor sea su concentración, mayor es su conductividad protónica.

Existen otras membranas fluoradas con características muy similares al Nafion, tales como las fabricadas por las empresas Asashi y Dow Chemical, membranas fluoradas con cadenas laterales cortas, y la empresa 3M que fabrica membranas con cadenas laterales de longitud media. Por otra parte, la empresa FuMATEch también comercializa membranas fluoradas, tales como Fumapem F-1850 y Fumapem F-14100. [18, 19, 33–36].

En la fig. 1.6 se muestra un esquema de la estructura química de las membranas fluoradas comúnmente utilizadas en PEMFCs.

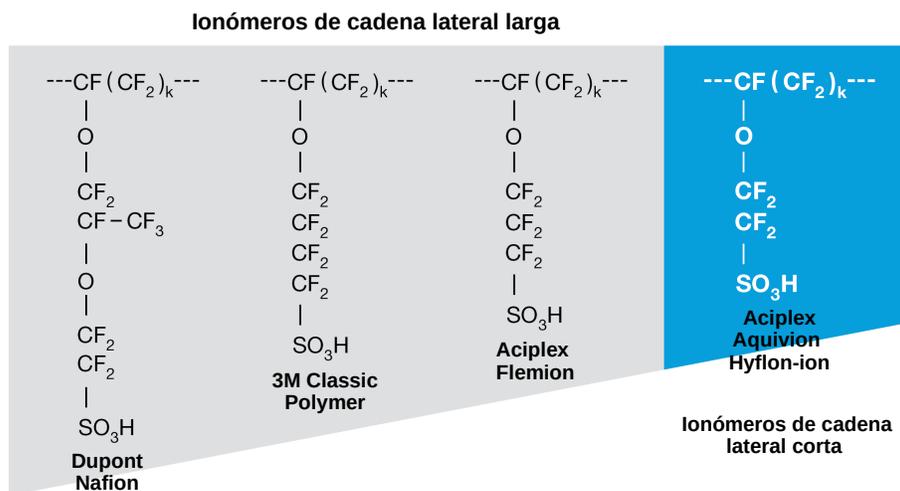


Figura 1.6: Esquema de la estructura química de membranas fluoradas utilizadas en PEMFCs.

Hoy en día la membrana de Nafion es una de las más utilizadas para PEMFCs, por su alta conductividad protónica, buena estabilidad química, térmica y resistencia mecánica [19, 20]. El primer modelo para la estructura de Nafion fue propuesto por Gierke et al. [37] en 1981, llamado modelo de cluster-channel o cluster-network, fig. 1.7. El mismo consta de dos clúster de aproximadamente 4 nm de diámetro dentro de los cuales se encuentran distribuidos los iones sulfonatos ( $-\text{SO}_3^-$ ) en una continua red fluorocarbonada ( $-\text{CF}_2$ ), y canales estrechos de aproximadamente 1 nm de diámetro que interconectan los clústeres [38–40].

Investigaciones realizadas posteriormente permitieron proponer otros modelos teóricos para la estructura de canales hidrofílicos de la membrana de Nafion, a saber, un modelo de esferas fig. 1.8, donde el núcleo pobre en iones está rodeado por

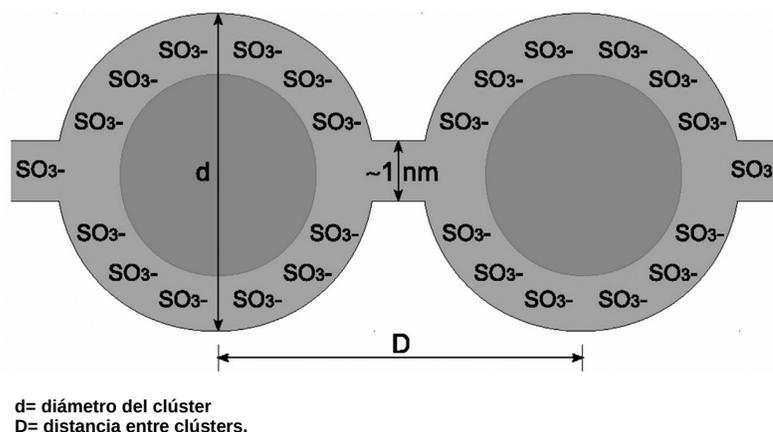


Figura 1.7: Esquema ilustrativo del modelo cluster-channel propuesto por Gierke et al. [37].

una capa rica en grupos sulfónicos, el modelo de varilla fig. 1.9, en el cual los grupos sulfónicos se acomodan en varillas cristalinas, y el modelo de sandwich fig. 1.10, en donde el polímero forma dos capas hidrofóbicas cuyos grupos sulfónicos se atraen a través de una capa acuosa en donde se produce el transporte de protones [40]. Los diversos modelos son útiles para explicar ciertas propiedades de las membranas fluoradas, tales como el comportamiento de los canales hidrofílicos, la distribución espacial de moléculas de agua, iones y contraiones en su interior y los mecanismos de transporte de protones en función del grado de hidratación.

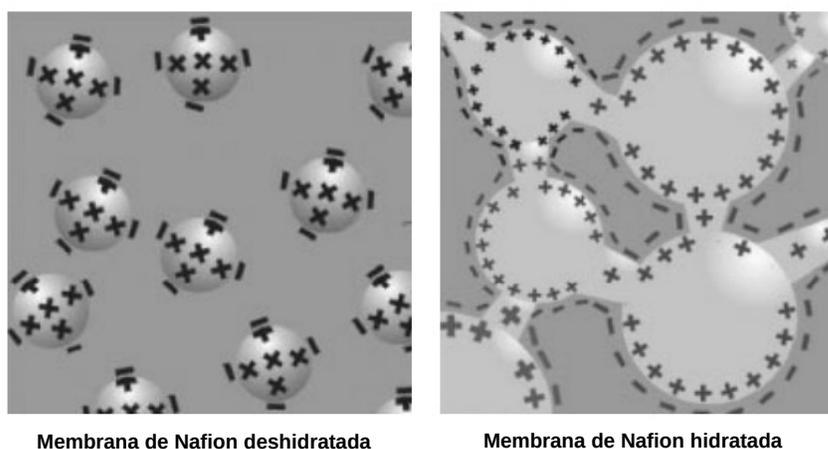


Figura 1.8: Esquema ilustrativo del modelo de esferas. En este modelo los canales hidrofílicos son esquematizados como esferas, en donde los grupos sulfonatos (carga negativa) se distribuyen en su superficie del lado interno, y los protones (contraiones, de carga positiva) se distribuyen de manera tal de neutralizar su carga.

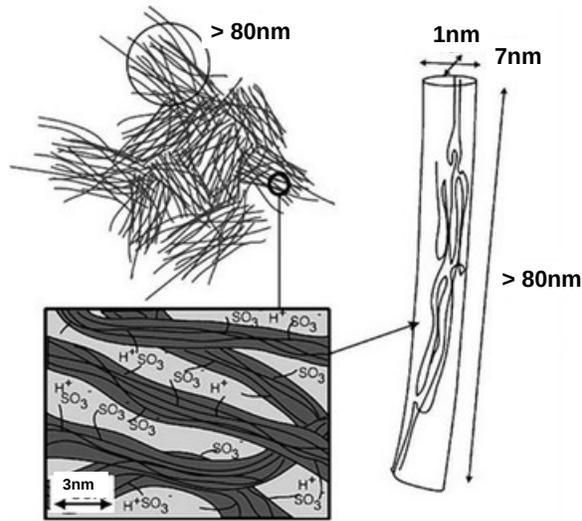


Figura 1.9: Esquema ilustrativo del modelo de varillas. En este modelo las varillas representan la componente hidrofóbica del polímero, la cual presenta función estructural y la región entre las varillas representa la componente hidrofílica o dominios acuosos de la membrana.

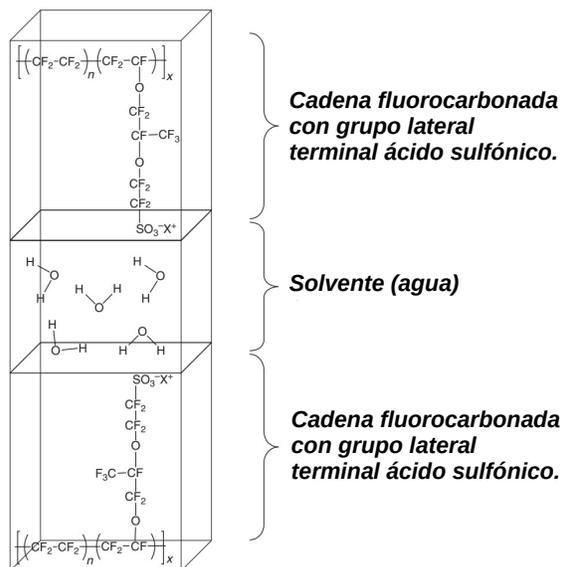


Figura 1.10: Esquema ilustrativo del modelo de sandwich. Este modelo consiste en dos fases hidrofóbicas, ensambladas con una fase hidrofílica entre medio. Las fases hidrofóbicas están formadas por dos cadenas poliméricas fluorocarbonadas, con su grupo sulfonato orientado hacia la fase hidrofílica, la cual está compuesta por un solvente, generalmente agua.

### Membranas no fluoradas

Estas membranas se desarrollaron como una alternativa para la sustitución de la membrana de Nafion, por presentar excelentes propiedades, tales como buena estabilidad química, mecánica y termo-oxidativa, además de un bajo costo. Pertenecen al grupo de materiales basados en termoplásticos aromáticos, tales como poli(éter éter cetona)(PEEK), poli(ftalazinona éter cetona) (PPEK), poli(aril-éter-cetona) (PAEK), polibenzimidazol (PBI), poli(éter-sulfona) (PES), polisulfona (PSU), polimidias (PI) y poli(sulfato de fenileno)(PPS).

Sobre estas membranas se realiza un tratamiento de sulfonación, el cual consiste en agregar un grupo ácido sulfónico en su estructura polimérica, con el fin de aportar grupos hidrofílicos en la estructura, mejorando la captación de agua y el transporte de protones. Entre las membranas no fluoradas sulfonadas, podemos nombrar a la poli (éter éter cetona) sulfonada (SPEEK) y/o poli(éter-cetona ftalazinona) (SPPEK), en la tentativa de desarrollar un electrolito apropiado para aplicaciones en PEMFCs, principalmente alimentadas con alcohol metílico o etílico (DMFC o DEFC).

Entre las diversas membranas desarrolladas, se destacan las membranas comerciales producidas por la empresa FuMATech, tales como Fumapem E-750/E-730 (SPEEK) y Fumapem P-730 (SPPEK), las cuales permiten temperaturas de operación más elevadas. Consecuentemente disminuye la contaminación del electrocatalizador de Pt y se produce una mejora en el rendimiento de la celda.

Las investigaciones con adiciones o modificaciones de estos polímeros para aplicación en celdas de combustible de tipo DEFC todavía son muy recientes. La mayoría de los trabajos con desarrollos de membranas no fluoradas a base de SPEEK y SPPEK están relacionados con aplicaciones en celdas de combustible de hidrógeno y metanol líquido.

Existen pocas publicaciones de membranas a base de polímeros no fluorados como electrolitos en celdas de combustible de alcohol directo, pero los resultados son prometedores, ya que estas membranas presentan alta conductividad protónica y baja permeabilidad de alcoholes [34, 41, 42]. La fig.1.11, muestra un esquema de la estructura química de membranas no fluoradas.

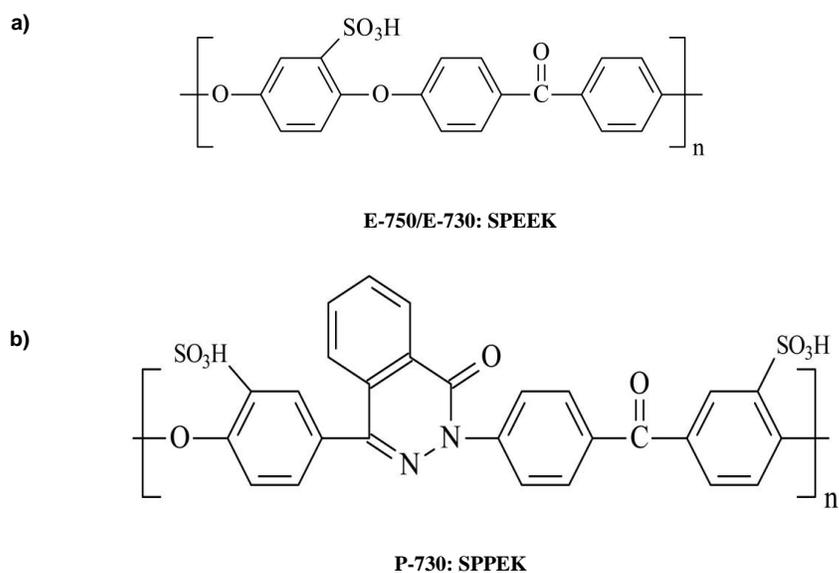


Figura 1.11: Esquema de la estructura química de membranas no fluoradas. a) Estructura de membrana E-750/E-730 (SPEEK, poli (éter éter cetona) sulfonada) y b) P-730 poli (éter-cetona ftalazinona) (SPPEK)) fabricadas por la empresa Fumatech.

## 1.4. Tratamiento de activación de membranas

Las membranas de intercambio protónico requieren un tratamiento previo, mediante el cual se adhiere un protón ( $H^+$ ) al grupo sulfónico de sus cadenas laterales. La introducción de este protón permite la conducción de carga positiva a través de la membrana. Este tratamiento produce microdegradaciones dentro del polímero, mediante hidrólisis. Como resultado se obtiene una mejor interconexión entre los dominios hidrofílicos de la membrana, una mayor captación de agua en su interior y por ende una mayor conductividad protónica. Existen algunas diferencias entre los procesos de activación reportados, principalmente en el tiempo, temperatura, concentración y ácidos utilizados [46, 48, 49].

El pre-tratamiento según Kuwertz et al. consiste en [46]:

- Calentamiento en agua Milli-Q a  $80^{\circ}C$ , durante 1h;
- Enjuague con agua Milli-Q;
- Calentamiento a  $80^{\circ}C$  en solución al 3% de peróxido de hidrógeno, durante 1h;
- Enjuague con agua Milli-Q;
- Calentamiento en una solución 0,5 M  $H_2SO_4$  a  $80^{\circ}C$ , durante 1h;
- Enjuague con agua Milli-Q;

y finalmente conservar las membranas sumergidas en agua. Luego de este pre-tratamiento, la membrana está lista para ser utilizada.

## 1.5. Conductividad protónica

Uno de los parámetros claves de una membranas de intercambio protónico es su capacidad para transportar protones. Estas membranas están constituidas por dos fases: una fase polimérica hidrofóbica que hace las funciones de esqueleto de la membrana y una fase hidrofílica que se encuentra dispersa en la primera y es donde tiene lugar la conducción de protones.

La movilidad de los protones a través de la membrana puede ocurrir mediante tres mecanismos [43, 44, 50–54]:

- *Mecanismo de transporte vehicular*: este mecanismo está basado en el desplazamiento de los protones solvatados a través de las moléculas de agua presentes en el medio desde el ánodo hasta el cátodo.

- *Mecanismo de Grotthus*: en el cual los protones se conducen mediante saltos entre moléculas de agua, produciendo un ágil reagrupamiento de las uniones químicas, de manera que el protón se traslade de una molécula de agua a otra.

El transporte de protones mediante este segundo mecanismo, es mucho más rápido que si el protón se abriera paso entre las moléculas de agua a causa de la fricción con el medio.

En ambos casos la presencia de agua es fundamental, ya que en condiciones de elevada humedad, los dominios hidrofílicos aumentan su tamaño presentando canales favorables para la conducción protónica.

- *Mecanismo de superficie*: este mecanismo se origina cuando la humedad en el interior de los canales del polímero es baja, debido a la propiedad hidrofílica de

las paredes. Los protones se conducen a través de los grupos funcionales  $-\text{SO}_3^-$ . Sin embargo, cuando la humedad en su interior es alta, predominan los mecanismos mencionados anteriormente.

La fig. 1.12 muestra un esquema de los diferentes mecanismos de transporte de protones que acontecen dentro de la membrana polimérica.

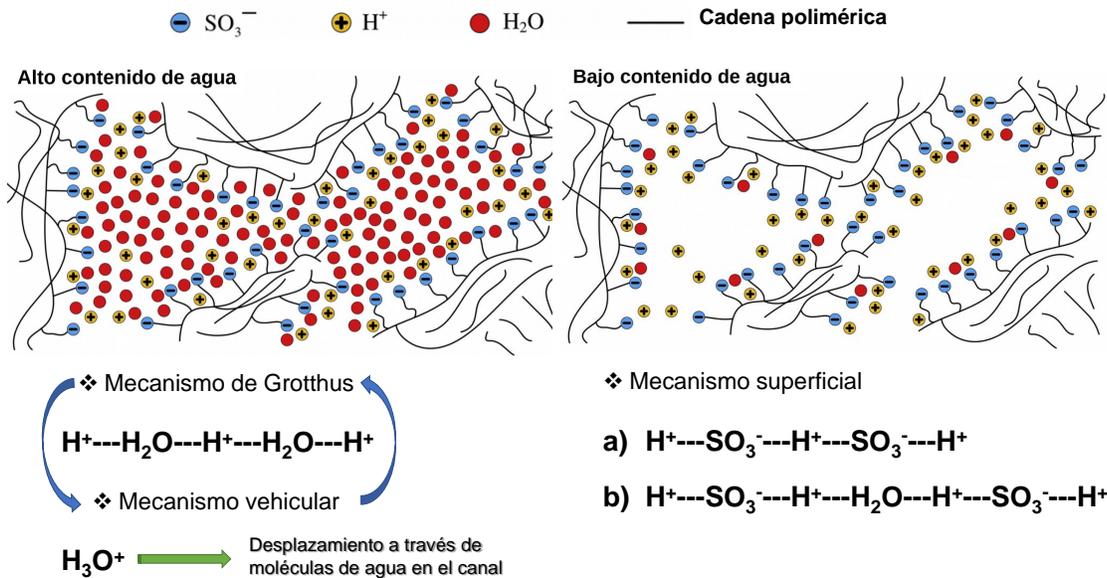


Figura 1.12: Esquema ilustrativo de los distintos mecanismos de transporte de protones a través de la membrana.

## 1.6. Capacidad de intercambio iónico

La capacidad de intercambio iónico (IEC) para una membrana de intercambio protónico, está definida como el número de equivalentes (eq) de ácido por gramo de polímero seco, y puede ser calculada utilizando la siguiente ecuación:

$$IEC = \frac{V_{\text{NaOH}} \times N_{\text{NaOH}}}{EW} \quad (1.1)$$

donde  $V_{\text{NaOH}}$  es el volumen de NaOH en L, y  $N_{\text{NaOH}}$  es la normalidad de la solución titulante en eq/L, y  $EW$  es el peso de un eq/mol del polímero.

Un equivalente (eq) se define como el peso en g/mol de ácido/base dividido el número de  $\text{H}^+/\text{OH}^-$  que contenga su fórmula química.

## 1.7. Capacidad de absorción de agua

La capacidad de absorción de agua es una característica que confirma indirectamente la presencia de grupos hidrofílicos ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ) dentro de la membrana.

Las membranas necesitan ser hidratadas para que tenga lugar la conducción protónica. La absorción de agua para una membrana puede ser expresada de dos formas: capacidad de absorción de agua (water uptake o  $WU$ ) y contenido de agua ( $\lambda$ ).

La capacidad de absorción de agua, se calcula mediante la masa ( $W$ ) de la muestra húmeda y seca, utilizando la siguiente ecuación:

$$WU(\%) = \frac{W_{húmeda} - W_{seca}}{W_{seca}} \times 100 \quad (1.2)$$

El contenido de agua se define como el número de moléculas de agua por grupo ácido sulfónico  $N_{H_2O}/N_{SO_3^-}$ . La relación entre  $\lambda$  y  $WU$  puede representarse mediante la siguiente ecuación:

$$\lambda = \frac{N_{H_2O}}{N_{SO_3^-}} = \frac{WU}{IEC \times M_{H_2O}} \quad (1.3)$$

donde  $M_{H_2O} = 18$  g/mol es la masa molar del agua (ver ref. [45–47]).

## 1.8. Métodos y técnicas de caracterización utilizados

### 1.8.1. Método de cuatro puntas

Este método se utiliza para determinar la conductividad eléctrica de un material.

Consiste en conectar el material a un circuito de corriente continua y medir simultáneamente la corriente que lo atraviesa y la caída de tensión entre dos puntos de la muestra separados por una distancia conocida [44, 55, 56]. De esta manera se logra una medición precisa, pues se evitan las posibles impedancias que puedan aportar los demás componentes del circuito (cables, contactos, interfaces).

Además, la caída de tensión entre las puntas donde se mide el voltaje es despreciable ya que el voltímetro tiene una resistencia interna muy grande de modo que prácticamente no circula corriente a través de ella, comportándose idealmente como un circuito abierto.

En esta tesis se midió la conductividad de membranas poliméricas de intercambio protónico, la conductividad protónica en este caso presenta el mismo valor que la conductividad eléctrica ya que por cada  $e^-$  que se conduce por el circuito externo, debe existir un protón  $H^+$  que se transporte en el interior de la membrana para compensar su carga. La siguiente ecuación nos permite calcular la conductividad eléctrica de las membranas poliméricas [46, 49, 57]:

$$\sigma = \left(\frac{I}{V}\right) \times \left(\frac{L}{h \times d}\right) = \left(\frac{1}{R}\right) \times \left(\frac{L}{h \times d}\right) \quad (1.4)$$

donde  $I$  es la corriente que circula a través de la muestra,  $V$  es la caída de potencial medida a lo largo de una distancia  $L$ ,  $R$  es la resistencia de la muestra ( $V/I$ ) y  $h \times d$  su sección transversal.

La fig. 1.13 muestra un diagrama del método de cuatro puntas para medir conductividad.

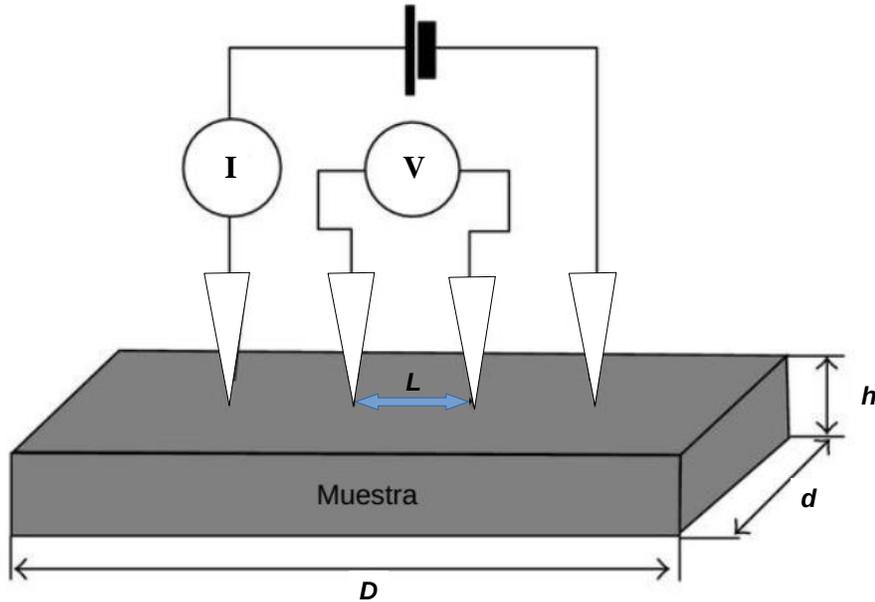


Figura 1.13: Diagrama del método de cuatro puntas para medir conductividad.

## 1.9. Difracción de rayos x

Esta técnica se basa en la interacción de un haz incidente de rayos x con la estructura cristalina de un sólido, cuyos átomos se encuentran de forma periódica y ordenada. Estos rayos x incidentes son dispersados en todas las direcciones, produciendo interferencia, tanto constructiva como destructiva. La mayor parte de las ondas dispersadas dan como resultado interferencias destructivas, cancelándose entre sí. Sin embargo, en determinadas condiciones, debido al orden periódico de los átomos, puede ocurrir que las ondas dispersadas se encuentren en fase y se refuercen mutuamente produciendo difracción. Esto se cumple cuando los rayos x difractados por planos paralelos separados por una distancia, presentan una diferencia de camino recorrido igual a  $2d \cdot \sin\theta$  donde  $\theta$  es el ángulo de incidencia. De esta manera obtenemos la condición para la difracción de Bragg. [58, 59, 61]:

$$2d \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda \quad (1.5)$$

donde  $n$  es un múltiplo entero y  $\lambda$  es la longitud de onda del haz incidente. Esta relación es conocida como la ley de Bragg. En la fig. 1.14 se muestra un esquema de la difracción de rayos x.

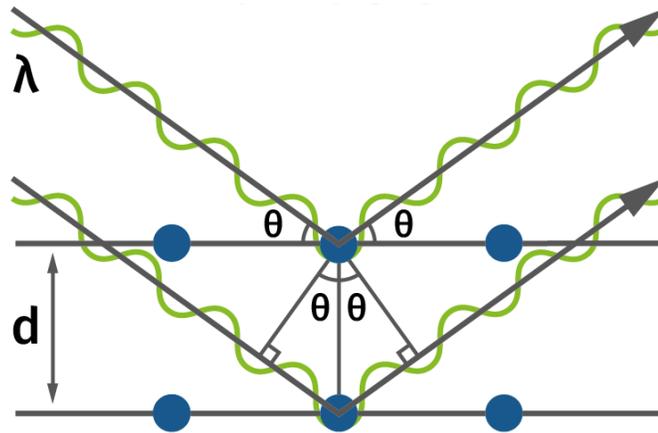


Figura 1.14: Esquema ilustrativo de la difracción de rayos x.

## 1.10. Dispersión de rayos x a bajo ángulo

La dispersión de rayos x a bajo ángulo (SAXS) es una técnica basada en analizar la dispersión de rayos x producida por un material al pasar el haz de rayos x, con ángulos muy próximos a cero.

Esta técnica permite cuantificar las diferencias de densidad electrónica a nanoescala en una muestra, determinar las distribuciones de tamaño de las nanopartículas y determinar tamaños de poros. Esto se logra mediante el análisis de la dispersión elástica de los rayos x cuando interactúan con un material, a ángulos de entre 0,1 - 10°. Además se pueden deducir parámetros de muestras nanoestructuradas tales como:

- *Forma,*
- *Tamaño,*
- *Cristalinidad,*
- *Porosidad.*

Pertenece a la familia de las técnicas de dispersión a bajo ángulo, junto con la dispersión de neutrones a bajo ángulo (SANS), y típicamente se hace utilizando rayos x con una longitud de onda de entre 0,07 - 0,2 nm. Dependiendo del rango angular en el que se puede registrar una señal clara de dispersión, SAXS puede proporcionar información estructural de dimensiones entre 1 y 100 nm [62–64].

En la fig. 1.15 se muestra esquema ilustrativo de la técnica SAXS. Un haz de rayos x incide sobre la muestra a ángulos muy bajos, como producto de la interacción con la muestra se producen rayos x que son transmitidos y otros que son dispersados en un ángulo  $\theta$ , los cuales son cuantificados mediante un detector, y finalmente se obtiene un perfil de intensidad en función del vector de dispersión  $q$  cuya relación con el ángulo  $\theta$  esta dada por la siguiente ecuación:

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta) \quad (1.6)$$

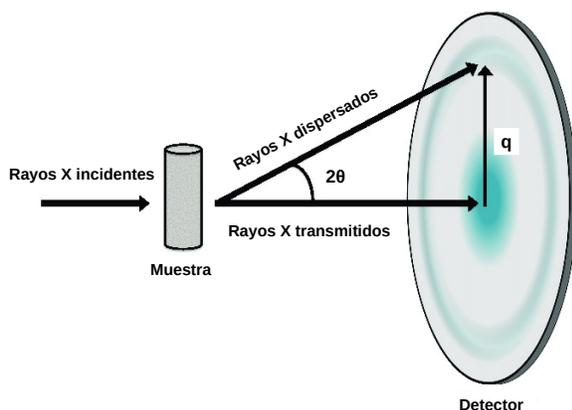


Figura 1.15: Esquema ilustrativo de la dispersión de rayos x a bajo ángulo.

## 1.11. Resonancia Magnética Nuclear

La Resonancia Magnética Nuclear (NMR) es una técnica espectroscópica no destructiva, basada en las propiedades magnéticas de la materia y aplicable a cualquier sustancia química en estado líquido o sólido que contenga núcleos con espines nucleares. Se basa en que ciertos núcleos atómicos tienen ciertas propiedades de espín y momento magnético, los cuales al exponerlos a un campo magnético absorben radiación electromagnética en la región de las radiofrecuencias y consecuentemente se produce una división de sus niveles de energía. Como la frecuencia exacta de esta absorción depende del entorno de estos núcleos, se puede emplear para determinar estructuras moleculares.

La muestra que se desea analizar se coloca bajo un campo magnético uniforme de alta intensidad, luego es excitada mediante la aplicación de un pulso de radiofrecuencia, e inmediatamente después de la transmisión del pulso, se recoge con una pequeña antena la respuesta de la muestra a la excitación. La forma de la respuesta depende de la composición de la muestra. Posteriormente la señal recogida es procesada y como resultado se obtiene un espectro.

En la fig. 1.16 se muestra un esquema de la división de niveles energéticos de los espines nucleares frente a un campo magnético externo  $B_0$ .

Un espectro de NMR convencional de un líquido o una disolución está formado por señales muy estrechas y bien resueltas que contienen información molecular. Sin embargo, un experimento similar con un sólido produce señales muy anchas, que pueden llegar a ser de varios kHz o incluso MHz, lo que impide la obtención de información de manera fácil. Este ensanchamiento implica, además, una pérdida de sensibilidad, especialmente cuando se estudian núcleos poco abundantes como, por ejemplo, el  $^{13}\text{C}$  cuya abundancia isotópica es 1,1 %. La diferencia en la forma de línea de sólidos y líquidos proviene de la diferente movilidad de las moléculas. En estado líquido o en disolución, las moléculas se reorientan muy rápidamente promediando las interacciones anisótropas, que están presentes en muestras sólidas. Para suplir la falta de movimiento molecular en sólidos se realiza una rotación macroscópica de

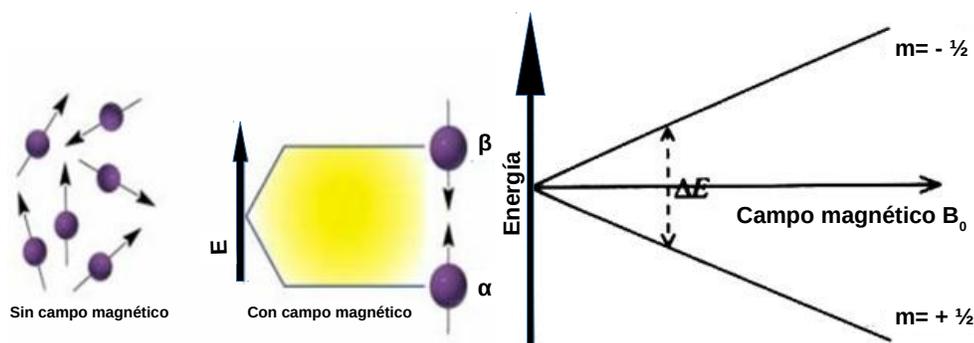


Figura 1.16: Esquema de la división de niveles energéticos de los espines nucleares frente a un campo magnético externo  $B_0$ . En ausencia de campo magnético, los núcleos atómicos presentan sus espines nucleares orientados al azar. Al aplicar un campo magnético estos espines se orientan en forma paralela y antiparalela al campo magnético aplicado, esto conduce a un desdoblamiento en los niveles de energía, en donde los espines orientados en forma paralela al campo magnético aplicado, presentan una energía menor que los espines orientados en forma antiparalela al campo.

la muestra suficientemente rápida alrededor de un eje que forma un ángulo de  $54.7^\circ$  (ángulo mágico o MAS, del inglés magic angle spinning) con la dirección principal del campo magnético externo, el ensanchamiento dipolar se promedia y se pueden obtener espectros de alta resolución. En la actualidad se combina el MAS con un método de transferencia de magnetización conocido como polarización cruzada (CP, cross polarization), permitiendo la obtención de espectros de  $^{13}\text{C}$  de alta resolución con su abundancia natural en muestras sólidas, aprovechando la polarización del protón. Hoy en día el CP/MAS es un método de rutina para sólidos orgánicos e inorgánicos.

La fig. 1.17 muestra un diagrama de bloques de un espectrómetro NMR.

### 1.11.1. Procesos de relajación

Cuando un sistema es perturbado, desplazándolo de su posición de equilibrio, éste intentará regresar a un estado de equilibrio tal como el inicial. Al decaer a su estado inicial emite fotones con energías del orden de radiofrecuencia. Este proceso es conocido como relajación. Mediante la relajación se pueden entender procesos dinámicos a un nivel molecular ya que los tiempos característicos con los cuales se vuelve al equilibrio dan información esencial del sistema, por lo tanto, conocer estos mecanismos y escalas de tiempo permite un buen entendimiento del sistema bajo

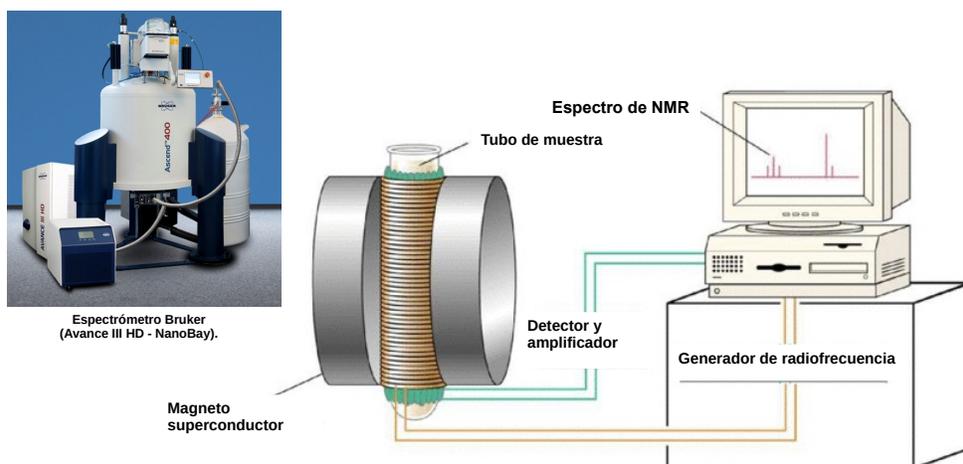


Figura 1.17: Diagrama de bloques de un espectrómetro NMR. En este diagrama se muestran los distintos componentes de un espectrómetro NMR, entre ellos, el imán magneto superconductor, un tubo en donde se introducen las muestras a analizar, un generador de radio frecuencias, un detector y amplificador de la señal obtenida y un ordenador.

estudio [65].

En resonancia magnética nuclear existen principalmente dos tipos de procesos de relajación:

- i) *Relajación longitudinal o espín-red (en la misma dirección que el campo aplicado) y*
- ii) *Relajación transversal o espín-espín (perpendicular a la dirección del campo).*

- *Relajación espín-red:* esta relajación está relacionada con el tiempo de vida promedio de los núcleos en el estado de mayor energía, es un proceso de decaimiento exponencial de primer orden de la magnetización  $M_z$  caracterizado por un tiempo de relajación  $T_1$ . Además de depender de la relación giromagnética de los núcleos que absorben,  $T_1$  se ve fuertemente afectado por la movilidad de la red. La ecuación (1.7) modela el crecimiento de la magnetización longitudinal (de ahora en adelante  $M_z$ ) en función del tiempo  $t$  luego de un pulso de radio frecuencia [66–68]:

$$M_z(t) = M_0(1 - e^{-t/T_1}) \quad (1.7)$$

donde la constante  $T_1$  es el tiempo que le toma a la magnetización longitudinal  $M_z$  recuperar el 63 % de su valor inicial.

- *Relajación espín-espín:* Cuando dos núcleos vecinos del mismo tipo tienen la

misma velocidad de precesión pero se hallan en diferentes estados cuánticos magnéticos, sus campos magnéticos tienen la posibilidad de interactuar entre sí produciendo un intercambio de estados cuánticos. Es decir, el núcleo en el estado de espín más bajo se excita, y el núcleo en el estado excitado se relaja hasta el estado de menor energía. Los experimentos de relajación transversal o  $T_2$ , son muy útiles para determinar propiedades tanto estructurales como funcionales de los sistemas bajo estudio, ya que la relajación es influenciada por la difusión dentro de los poros y las restricciones de movimiento. Por lo tanto, la relajación de líquidos confinados en sistemas porosos es sensible al entorno molecular, y se espera que la tasa del decaimiento transversal de la magnetización sea la suma de una contribución procedente del bulk, la relajación superficial y una contribución debido a la difusión en presencia de gradientes de campo magnético [69, 70]. La ecuación (1.8) modela la pérdida de la magnetización transversal en función del tiempo luego de un primer pulso de radio frecuencia de  $90^\circ$ :

$$M_{xy}(t) = M_0 e^{-t/T_2} \quad (1.8)$$

y nos indica que  $M_{xy}$  decrece exponencialmente desde  $M_0$  hasta cero, donde  $T_2$  es el tiempo que le toma a la magnetización transversal decrecer hasta el 37% de su valor original.

### 1.11.2. Secuencia de pulsos de Carr-Purcell-Meiboom-Gill

La secuencia de pulsos de radiofrecuencia CPMG es la base para el estudio de líquidos confinados en medios porosos. Los tiempos de relajación de los líquidos se utilizan para obtener información de los poros o cavidades que los contienen.

Esta secuencia de pulsos consiste en aplicar un pulso de radiofrecuencia inicial durante un tiempo suficiente como para inclinar los núcleos magnéticos en un plano perpendicular al plano magnético estático (el pulso de  $90^\circ$ ). Inicialmente, los núcleos magnéticos precesan al unísono, produciendo una gran señal en la antena, pero luego se desfasan rápidamente debido a las inhomogeneidades. Posteriormente, se aplica otro pulso durante un tiempo suficiente como para invertir su dirección de precesión (el pulso de  $180^\circ$ ), lo que hace que vuelvan a estar en fase después de un corto tiempo. Cuando están en fase, producen otra señal intensa denominada eco. Pronto se desfasan nuevamente pero pueden ser puestos en fase de nuevo con otro pulso de  $180^\circ$ . El proceso de re-fasaje se reitera muchas veces, a la vez que se mide la magnitud de cada eco. Esta magnitud se reduce con el tiempo debido a los mecanismos de relajación molecular: superficial, volumétrica y por difusión. Una medición puede incluir muchos cientos de ecos, en tanto que el tiempo entre cada eco (el espaciamiento entre ecos) es del orden de 1 ms o menos. La fig. 1.18 muestra un esquema de la secuencia de pulsos CPMG.

### 1.11.3. Transformada inversa de Laplace

Cuando un experimento arroja como resultado un decaimiento multiexponencial es necesario utilizar una herramienta matemática para poder discriminar las distri-

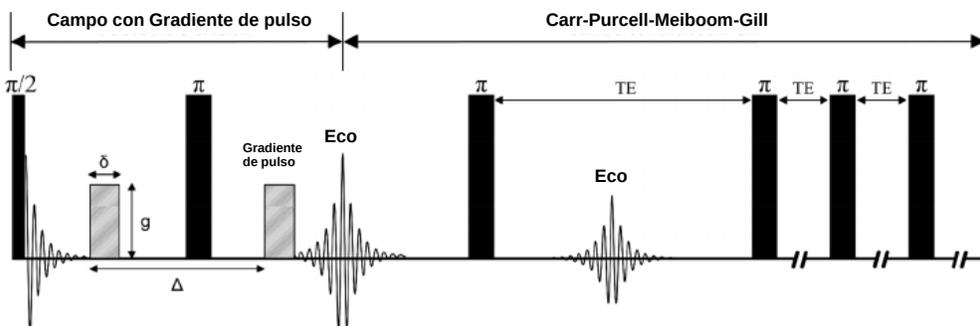


Figura 1.18: Esquema de la secuencia de pulsos CPMG para la determinación de  $T_2$ .

buciones de tiempos característicos. Por ejemplo, los diferentes tamaños de poro de una muestra se ven reflejados en diferentes tiempos de decaimiento característicos. Del mismo modo, diferentes entornos reflejan distintos tiempos de relajación que también tienen que ser discriminados. Para estos casos la herramienta matemática clave es la transformada inversa de Laplace (TIL). A diferencia de otras operaciones matemáticas, en la inversión de Laplace la solución no es única y además es muy sensible a la relación señal-ruido de los datos medidos. La forma analítica de la TIL es una integral de contorno en el plano complejo, que puede escribirse como [71]:

$$f(R) = L^{-1}S(t) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\gamma-i\infty}^{\gamma+i\infty} S(t) \exp(Rt) dt \quad (1.9)$$

donde  $\gamma$  es un contorno posicionado fuera de los puntos donde la función es discontinua.

En este trabajo, se utilizaron muestras de Nafion que fueron sometidas a experimentos de relajación transversal o espín-espín mediante secuencias de pulsos CPMG, con el fin de estudiar la dinámica y distribución de moléculas de agua, para lo cual fue necesario analizar las señales utilizando la transformada inversa de Laplace debido a los múltiples decaimientos exponenciales presentes en las señales correspondientes a los distintos entornos o zonas dentro de los canales hidrofílicos de la membrana.

## 1.12. Microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido (SEM) permite la observación y caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos, proporcionando información

morfológica del material analizado. Un SEM crea una imagen ampliada de la superficie de un objeto, y explora la superficie de la muestra punto por punto. Su funcionamiento se basa en recorrer la muestra con un haz muy concentrado de electrones, de forma parecida al barrido de un haz de electrones por la pantalla de un televisor. Los electrones del haz pueden dispersarse de la muestra, o provocar la aparición de electrones secundarios.

El microscopio electrónico de barrido puede estar equipado con diversos detectores, entre los que se pueden mencionar: un detector de electrones secundarios para obtener imágenes de alta resolución SEI (Secondary Electron Image), un detector de electrones retrodispersados, que permite la obtención de imágenes de composición y topografía de la superficie BEI (Backscattered Electron Image), y un detector de energía dispersiva EDS (Energy Dispersive Spectrometer) que permite coleccionar los rayos x generados por la muestra, y realizar diversos análisis e imágenes de distribución de los elementos que componen la muestra. Los electrones retrodispersados y los secundarios son recogidos y contados a través de estos detectores y cada punto leído de la muestra corresponde a un píxel en una pantalla. Cuanto mayor sea el número de electrones contados por el dispositivo, mayor será el brillo del píxel en la pantalla. A medida que el haz de electrones barre la muestra, se presenta toda la imagen de la misma en la pantalla. Este tipo de microscopio produce imágenes tridimensionales realistas de la superficie de un objeto. La resolución de los microscopios electrónicos de barrido actuales es del orden de unos pocos nanómetros. [60,61]. La fig. 1.19 muestra un esquema de un microscopio electrónico de barrido (SEM).

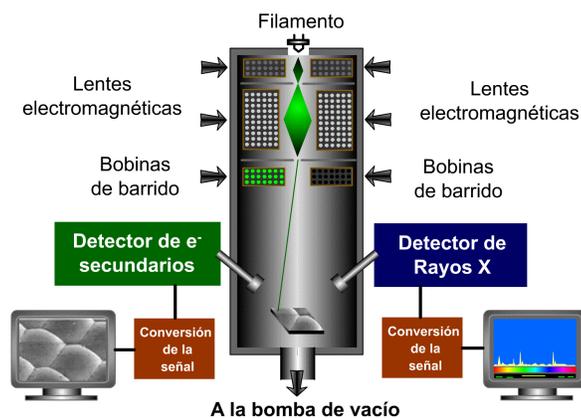


Figura 1.19: Esquema ilustrativo de un microscopio electrónico de barrido (SEM). (Fuente: ref [60]).

### 1.13. Microscopía de fuerza atómica

El principio de funcionamiento de un microscopio de fuerza atómica AFM (por sus siglas en inglés) es muy sencillo, una punta muy fina situada sobre un soporte mecánico llamado cantilever, monitorea la superficie de la muestra. Las fuerzas en-

tre la punta y la muestra provocan la deflexión del cantilever, simultáneamente un detector mide esta deflexión a medida que la punta se desplaza sobre la superficie de la muestra generando una micrografía de la superficie. La fuerza interatómica que contribuye a la deflexión del cantilever es la fuerza de Van der Waals. Las puntas se fabrican normalmente de silicio o nitruro de silicio. Este microscopio es útil para caracterizar la superficie de muestras sólidas y semisólidas. Un dato importante es que esta técnica permite estudiar muestras, sin importar que sean conductoras o aislantes. Se puede obtener información sobre la morfología en 3D, a partir de imágenes topográficas de las mismas, así como parámetros superficiales tales como valores en  $z$  (altura), rugosidad, tamaño y límites de grano, distribución (homogeneidad) de partículas, entre otras. También se emplea en la determinación de propiedades mecánicas de los materiales, como fuerzas de atracción, repulsión, viscosidad, elasticidad y dureza [61].

### Modos de trabajo

- *Modo de contacto (Contact mode)*: en este modo de trabajo la punta barre la muestra en contacto cercano con la superficie. La fuerza en la punta es repulsiva con un valor medio de  $10^{-9}$  N.
- *Modo de contacto intermitente (Tapping mode)*: mide la topografía de la muestra tocando intermitentemente su superficie. El modo de contacto intermitente permite una alta resolución en imágenes topográficas de superficies de muestras que pueden dañarse con facilidad. Este modo está libre de problemas asociados a fricción, adhesión y fuerzas electrostáticas.
- *Modo de no contacto (Non contact mode)*: este modo se utiliza en situaciones en las que el contacto con la punta puede alterar la muestra. En este modo de trabajo la punta se sitúa a 5-15 nm por encima de la superficie de la muestra. Lo que se detectan son las fuerzas atractivas de Van der Waals entre la punta y la superficie de la muestra, construyéndose imágenes topográficas barriendo la punta sobre la superficie de la muestra. La fig. 1.20 se muestra una ilustración de como la punta de un microscopio de fuerza atómica barre la superficie de una muestra para obtener una imagen topográfica.

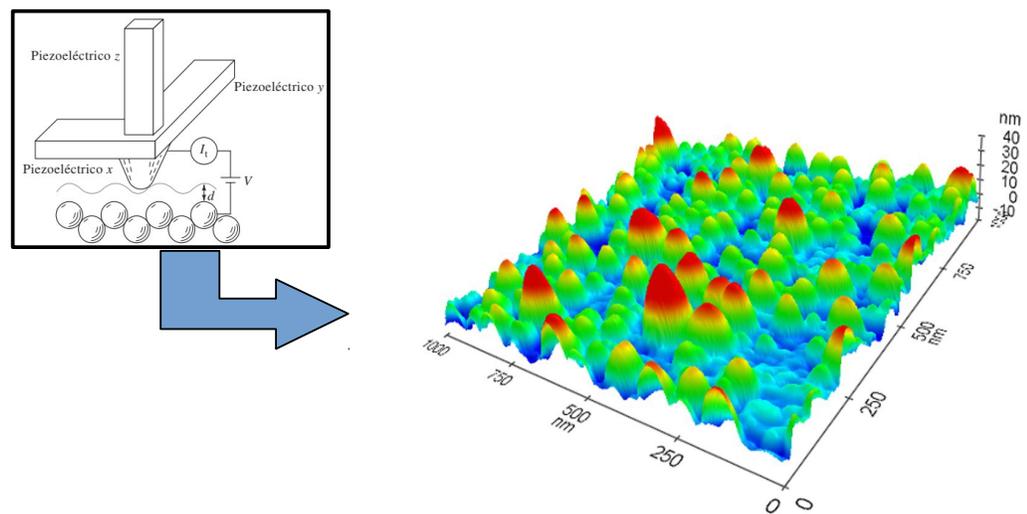


Figura 1.20: Esquema ilustrativo de la punta de un microscopio de fuerza atómica barriendo la superficie de una muestra para obtener una imagen topográfica.

## 1.14. Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier

Esta técnica se basa en que las moléculas tienen la posibilidad de rotar y vibrar a distintas frecuencias (modos normales vibracionales). consiste en la detección de radiación absorbida, generalmente en el infrarrojo medio ( $400$  a  $4000\text{cm}^{-1}$ ), para determinar los niveles de energía después de atravesar una muestra y relacionarlos con los modos de vibración de las moléculas. El principio de funcionamiento se basa en la absorción de radiación infrarroja, provocando que átomos o moléculas del material sufran cambios en su resonancia natural. Los enlaces químicos tienen movimientos vibracionales con frecuencias naturales dentro del rango de frecuencias del infrarrojo. Existen modos vibracionales que inducen oscilaciones que pueden entrar en resonancia con un haz de infrarrojo. Esto produce un intercambio de energía entre el haz y las moléculas constituyentes. Cada tipo de enlace absorbe radiación infrarroja a una frecuencia distinta, lo que permite determinar que grupos funcionales posee la molécula en estudio. Esta técnica es muy utilizada para determinar grupos funcionales presentes en una molécula, debido a que cada compuesto presenta un comportamiento particular frente a un haz de infrarrojo [61, 72, 73].

La fig. 1.21 ilustra un espectro de infrarrojo típico de transmitancia en el que se muestran bandas características de algunos grupos funcionales y regiones en que aparecen. Hay zonas del espectro especialmente útiles como el intervalo entre  $600$  y  $1500\text{ cm}^{-1}$ , llamado de las huellas dactilares ya que cada compuesto da un patrón espectral muy concreto en esa región.

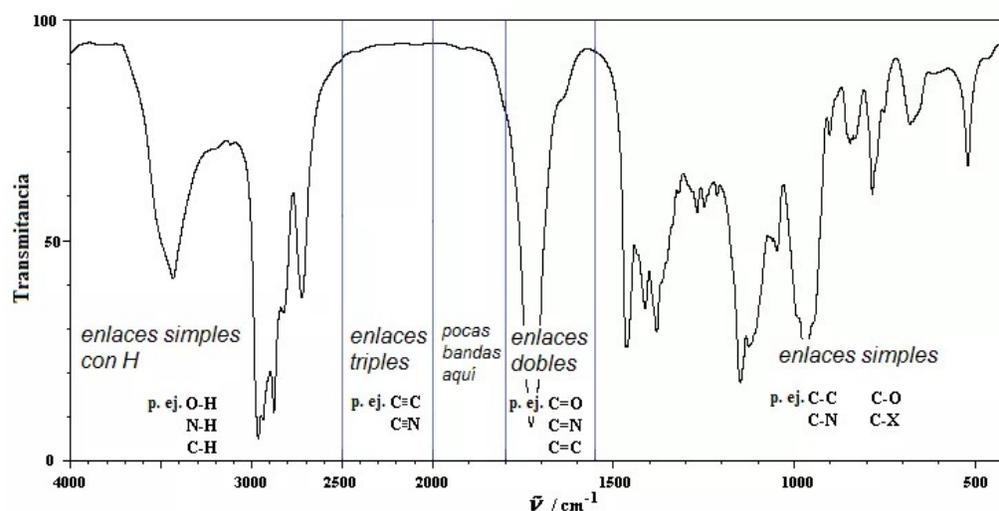


Figura 1.21: Espectro infrarrojo típico de transmitancia en el que se muestran las bandas características de algunos grupos funcionales y regiones en que aparecen. (fuente: [74])

## 1.15. Análisis termico gravimétrico y análisis térmico diferencial

Un análisis termogravimétrico (TGA) consiste en registrar continuamente la masa de una muestra colocada en una atmósfera controlada en función de la temperatura o del tiempo en que aumenta su temperatura (por lo general, en forma lineal con el tiempo). La representación de la masa o del porcentaje de masa en función del tiempo se denomina termograma o curva de descomposición térmica [61].

El análisis termogravimétrico es una técnica que permite evaluar, la estabilidad térmica de una muestra.

Para ello, se pueden realizar dos tipos de medidas básicas:

- *Cambios de temperatura en forma de rampa*: en los que la muestra se calienta progresivamente en una atmósfera inerte o reactiva hasta llegar a una temperatura prefijada.

- *Cambios de temperatura en forma de escalón*: en los que la muestra es mantenida en condiciones isoterma (temperatura constante) durante un cierto intervalo de tiempo.

En ambos casos, el análisis termogravimétrico registra los cambios que se producen en la masa de la muestra.

Si se quiere evaluar la estabilidad térmica de un material es preferible utilizar la primera de las medidas. Cualquier cambio denotará que se está produciendo un proceso físico (desorción, evaporación) o químico (reacción química) en la muestra, y además, informará sobre la temperatura a la que comienza este proceso.

Otra técnica muy utilizada es el análisis térmico diferencial (DTA) en la que se mide la diferencia de temperatura entre una muestra de interés y un material de referencia en función de la temperatura cuando la muestra y el patrón se someten a un programa de temperatura controlado.

En general el programa de temperatura requiere el calentamiento de la muestra y el material de referencia de tal manera que la temperatura de la muestra  $T_s$  aumente linealmente con el tiempo. La diferencia de temperatura  $\Delta T$  entre la temperatura de la muestra y la temperatura de la sustancia de referencia  $T_r$  ( $\Delta T = T_s - T_r$ ) se controla y se grafica contra la temperatura de la muestra para dar un termograma diferencial.

La fig. 1.22 muestra un esquema de un instrumento típico para análisis térmico diferencial.

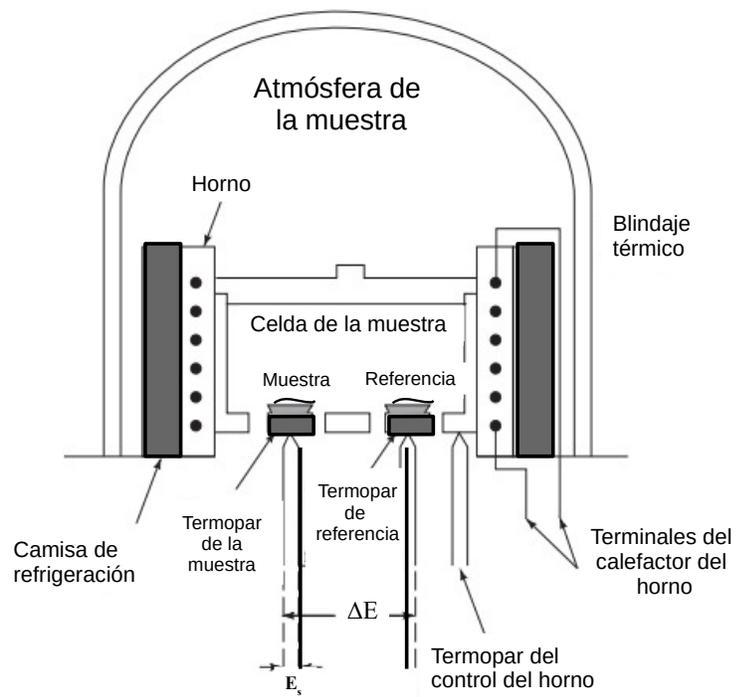


Figura 1.22: Esquema ilustrativo del equipamiento típico para análisis térmico diferencial.

## 1.16. Métodos computacionales

### 1.16.1. Simulaciones Monte Carlo

El método Monte Carlo es atribuido a Stanislaw Ulam y a John von Neumann en la década de 1940. Ellos aplicaron los conceptos generales del método en la investigación de la bomba atómica durante la segunda guerra mundial. El nombre Monte Carlo proviene de Mónaco, conocida como la capital del juego del azar, debido a que el juego de la ruleta era considerado como el primer generador de números aleatorios.

El método Monte Carlo es una técnica numérica que permite resolver problemas físicos y matemáticos, utilizando secuencias de números aleatorios. Monte Carlo es un proceso estocástico numérico, es decir, una secuencia de estados cuya evolución viene determinada por sucesos aleatorios. Un suceso aleatorio es aquél cuyo resultado no puede determinarse por adelantado, sino que se producen con cierta probabilidad.

La simulación Monte Carlo utiliza muestras aleatorias para simular datos de un determinado modelo matemático y evaluar los resultados. Calcula los resultados una y otra vez, cada vez usando un grupo diferente de valores aleatorios. Para completar una simulación Monte Carlo puede ser necesario realizar miles o decenas de miles de cálculos [75].

### 1.16.2. Simulaciones de dinámica molecular

Es una técnica que permite simular las propiedades de transporte y equilibrio de sistemas clásicos de muchas partículas, la cual se basa en que el movimiento de las partículas obedece las leyes de la mecánica clásica, para tal fin, se sigue la evolución del sistema en el tiempo para cada partícula conforme se resuelven las ecuaciones de movimiento de Newton [76, 77]. La dinámica molecular es una técnica en la que interactúan átomos y moléculas durante un período de tiempo, permitiendo una visualización del movimiento de las partículas.

Los pasos en este método son los siguientes:

- *Minimización de energía*: normalmente las posiciones y fuerzas iniciales que se crean en la simulación poseen energías mayores que las que tendría un sistema real, por esta razón, se utilizan algoritmos para calcular las posiciones y fuerzas con el objetivo de minimizarlas y que sean más realistas.

- *Equilibrio*: se resuelven las ecuaciones de movimiento del sistema hasta alcanzar el equilibrio y sus propiedades no varíen en el tiempo.

- *Producción*: una vez que el sistema se encuentra en equilibrio, se realizan los cálculos computacionales.

El método de dinámica molecular se basa en el balance detallado, la hipótesis ergódica y en que el promedio en el tiempo no depende de las condiciones iniciales de la simulación [78].

## 1.17. Motivación

A lo largo del tiempo se han desarrollado diversos modelos estructurales para explicar distintas propiedades fisicoquímicas de las membranas de intercambio protónico. En la actualidad existen una gran variedad de trabajos publicados basados en estas membranas, sin embargo la estructura, el comportamiento en función del grado de hidratación y ciertas propiedades fisicoquímicas de los canales hidrofílicos o canales de conducción protónica, no están del todo comprendidas.

Esta tesis se centra en el estudio de canales hidrofílicos y propiedades fisicoquímicas de membranas de intercambio protónico. Se presentan estudios relacionados con:

- La dinámica y distribución de moléculas de agua en el interior de canales hidrofílicos, mediante NMR y simulaciones computacionales.
- La estructura y forma de canales hidrofílicos, mediante SAXS y simulaciones Monte Carlo.
- El efecto del pre-tratamiento ácido realizado sobre las membranas, mediante mediciones de conductividad protónica, capacidad de absorción de agua y cristalinidad.

Con el fin de aportar datos novedosos, para lograr una mayor comprensión y entendimiento de la estructura, el comportamiento y ciertas propiedades fisicoquímicas que presentan estos canales de conducción protónica, los cuales serán útiles a la hora de optar por una membrana u otra para ser utilizada en una celda de combustible de intercambio protónico.

## Capítulo 2

# Dinámica de moléculas de agua en canales hidrofílicos de Nafion mediante NMR

En este capítulo se describe la dinámica y la distribución espacial de las moléculas de agua en membranas de Nafion 117 mediante  $^1\text{H-NMR}$ . Se realizaron experimentos de relaxometría espín-espín ( $T_2$ ) 1D y 2D en el rango de humedad relativa de 9 a 100%. Se aplicó la transformada inversa de Laplace para obtener las distribuciones de tiempos de relajación  $T_2$  1D y los mapas de relajación  $T_2$ - $T_2$  2D.

### 2.1. Introducción

El balance hídrico es un problema crítico en el rendimiento y la vida útil de las celdas de combustible PEM. La eficiencia de una PEMFC depende de la conductividad protónica de la membrana electrolito. A su vez, la conductividad protónica de la membrana depende en gran medida del contenido de agua dentro de los canales hidrofílicos del polímero [80,81]. Por lo tanto, es importante conocer la dinámica del agua y la distribución espacial de las moléculas de agua dentro de los canales del polímero. La Resonancia Magnética Nuclear (NMR), es una técnica muy utilizada para estudiar la dinámica molecular en una amplia gama de sistemas. La relajación magnética nuclear de protones ( $^1\text{H-NMR}$ ) se ha utilizado con éxito para el estudio de la dinámica molecular de sistemas confinados tales como cristales líquidos en vidrios porosos amorfos [82], agua en redes poliméricas porosas [83,84] y membranas de Nafion modificadas con la incorporación de cationes de líquidos iónicos [85,86].

Los tiempos de relajación de los sistemas confinados en medios porosos están determinados por las diversas especies químicas y entornos en donde se encuentran. En consecuencia, las mediciones de los tiempos de relajación espín-red ( $T_1$ ) y espín-espín ( $T_2$ ) proporcionan información sobre la dinámica molecular, el tamaño de poro, y los tipos de interacciones entre especies químicas y el entorno.

En el caso de las membranas electrolíticas, los tiempos de relajación están relacionados con las interacciones entre especies químicas dentro de los canales de

conducción protónica (canales hidrofílicos). La técnica de NMR 2D es muy utilizada para identificar dos o más poblaciones, por ejemplo cuando dentro de un medio poroso existen dos poros de diferentes tamaños. Estos experimentos consisten en tres partes principales, un bloque de codificación inicial que es seguido por un tiempo de mezcla y finalmente un bloque de detección. Los bloques de codificación y detección se configuran de forma tal que puede medirse la relajación longitudinal  $T_1$  y/o transversal  $T_2$ , como también funciones de correlación tales como  $T_1$ - $T_1$ ;  $T_1$ - $T_2$ ;  $T_2$ - $T_2$  [87]. El tiempo de mezcla entre codificación y detección permite el intercambio difusivo entre diferentes poblaciones de espín.

La inversión de los datos 2D a través de un algoritmo numérico de inversión de Laplace (NLI) [88] genera un mapa de relajación 2D. Los picos situados sobre la diagonal del mapa reflejan la cantidad de moléculas presentes en cada entorno, mientras que los picos situados fuera de la diagonal están relacionados con el proceso de intercambio entre moléculas de diferentes entornos o poblaciones.

Hay varios estudios teóricos y experimentales relacionados con la dinámica del agua en membranas de Nafion. Raso et al. desarrollaron un modelo matemático para describir la difusividad del agua en membranas Nafion 117 y su relación con el contenido de agua en la membrana [89]. Urata et al. [90] estudiaron mediante simulaciones de dinámica molecular el proceso de hidratación en membranas perfluoradas y reportaron tres poblaciones de agua, con diferentes interacciones moleculares.

Por otro lado, Kunimatsu et al. [100] caracterizaron la distribución del agua en membranas de Nafion hidratadas usando transformada de Fourier de reflectancia total atenuada y espectroscopia infrarroja (ATR-FTIR). Xu et al. estudiaron la dinámica del agua mediante relaxometría  $T_1$  de  $^1\text{H}$ -NMR con la técnica de ciclado rápido de campo (Fast Field Cycling) [91] y analizaron los perfiles de  $T_1$  usando el conocido Modelo de Bloembergen, Pourcell y Pound (BPP) [92]. Kim et al. [93] realizaron un ajuste multi-exponencial del decaimiento de la magnetización transversal del protón del agua  $^1\text{H}$ . Nicotera et al. investigaron la dinámica de las moléculas de agua en membranas de Nafion con y sin la incorporación de nanopartículas de titanio sulfónadas mediante espectroscopía NMR y difusión de gradiente de campo pulsado [94]. Los autores informaron dos poblaciones de agua que corresponden a moléculas con diferente movilidad.

En esta tesis, se estudió la distribución espacial de las moléculas de agua dentro de los canales de conducción de protones de la membrana de Nafion 117 en función del contenido de agua. Para este fin, se midió el tiempo de relajación espín-espín ( $T_2$ ) mediante  $^1\text{H}$ -NMR para humedades relativas (HR) en el rango de 9 a 100 % y el intercambio molecular entre poblaciones de agua, mediante experimentos de correlación  $T_2$ - $T_2$  (2D).

## 2.2. Experimental

### 2.2.1. Preparación de muestras

Para el presente estudio se eligió la membrana polimérica comercial Nafion 117 (Dupont). Antes de las mediciones de NMR, las muestras se sometieron a un pretra-

tamiento, detallado anteriormente en el capítulo 1 para mejorar la conexión entre canales hidrofílicos y aumentar la absorción de agua (ver ref. [46]).

Se colocaron tiras de membrana en la parte inferior de un tubo de NMR estándar de 5mm de diámetro. Se colocó un separador poroso encima de las tiras de membrana y un tubo pequeño (2.5mm de diámetro externo) que contenía una solución saturada de una sal correspondiente a cada humedad deseada, el cual se insertó para controlar la humedad dentro del tubo de NMR. Luego, los tubos se sellaron y se dejaron equilibrar durante un período mínimo de 1 mes. Greenspan [95] informó una dependencia de la temperatura, entre 0 y 100°C, con las humedades relativas de equilibrio de soluciones saturadas de sal en el rango de 3 a 98%.

En la figura 2.1, se muestra un esquema de las muestras preparadas en este trabajo para análisis por NMR y una tabla con las sales utilizadas y sus correspondientes humedades relativas de acuerdo al trabajo de Greenspan [95]. El 100% de HR corresponde a una membrana completamente hidratada que se obtuvo por contacto directo de un tubo con agua destilada Milli-Q.

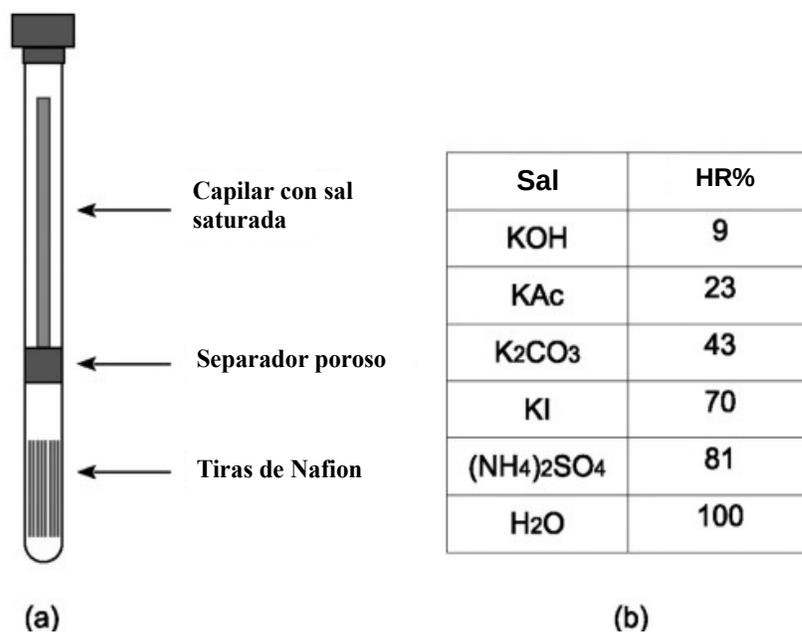


Figura 2.1: (a) Esquema de las muestras preparadas para análisis por NMR. (b) Tabla con las sales utilizadas y sus correspondientes humedades relativas de acuerdo con Greenspan [95].

### 2.2.2. Mediciones de NMR

Las mediciones se llevaron a cabo en un espectrómetro de 1,4T, que funciona a 60 MHz para protones, equipado con un imán permanente Varian EM 360 y una consola Magritek Kea2.

Para realizar las mediciones del tiempo de relajación espín-espín  $T_2$ , se empleó la secuencia Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG) [96]. La duración del pulso de radiofrecuencia  $\Pi/2$  se estableció en  $16\mu\text{s}$ , el tiempo del eco fue  $\tau = 100\mu\text{s}$  y el número de ecos se varió entre 500 y 1000.

Para obtener las distribuciones  $T_2$ , los datos fueron procesados mediante una inversión numérica 1D de Laplace [88].

La secuencia de pulsos  $T_2$ - $T_2$  consistió en dos CPMG conectadas por un período de mezcla,  $t_m$ . El primer bloque CPMG proporciona la dimensión indirecta del experimento en 2D y la magnetización evoluciona un tiempo  $\tau_1 = M\tau$ , donde  $M$  se incrementa con cada experimento nuevo realizado.

Durante este primer período de codificación, el valor  $T_2$  define una población de espines inicial en cada entorno químico. Durante  $t_m$  la magnetización se almacena en la dirección z, y por lo tanto no se produce relajación transversal pero las moléculas pueden migrar a un entorno químico diferente. Después de  $t_m$  se aplica una segunda secuencia CPMG y la magnetización evoluciona a tiempo  $\tau_2 = N\tau$  donde  $N$  es la dimensionalidad de la dimensión directa que representa el número de los puntos adquiridos. Si hay intercambio molecular durante el período de mezcla, el etiquetado  $T_2$  del segundo bloque será diferente al del primer bloque. Después de  $M$  experimentos con  $N$  adquisiciones, se recopila la matriz de datos  $M \times N$ . Realizando una inversión numérica de Laplace de los datos 2D resultantes y utilizando el algoritmo propuesto por Teal y Eccles [97], que se basa en el algoritmo rápido de umbralización de contracción iterativa (FISTA) (para una comparación de diferentes enfoques en la Inversión Numérica de Laplace de los datos 2D ver ref. [98]), se generaron mapas de relajación 2D  $T_2$ - $T_2$ .

En la fig.2.2, se muestra un esquema de la secuencia de pulsos usada para los experimentos de correlación  $T_2$ - $T_2$  2D y un esquema de mapas de relajación 2D para el caso de dos poblaciones de espín con diferentes tiempos de relajación espín-espín (izquierda) e intercambio molecular (derecha).

Por ejemplo, en la fig. 2.2b, se esquematizan los mapas de relajación para el caso de dos poblaciones de espín, 1 y 2, con diferentes tiempos de relajación espín-espín  $T_2$ . Cuando no se produce intercambio molecular durante el tiempo de mezcla, el mapa de relajación muestra dos picos en la diagonal, que corresponden a ambas tasas de relajación. Los picos fuera de la diagonal indican el intercambio molecular de una población a la otra. Para realizar los mapas de relajación se adquirieron 1000 ecos con un tiempo de eco de  $t = 100\mu\text{s}$  en la dimensión directa, mientras que se utilizaron 32 puntos logarítmicamente espaciados para la dimensión indirecta.

### 2.3. Resultados y discusión

La fig. 2.3 presenta los perfiles de distribución de  $T_2$  para agua en la membrana de Nafion 117 a diferentes humedades relativas variando desde 9 a 100 %. Los resultados revelan dos escenarios diferentes: uno para HR por debajo y otro por encima del 70 %. A bajo contenido de agua las distribuciones presentan claramente dos tiempos  $T_2$ , mientras que a mayor humedad, se encuentra principalmente uno. Los dos valores

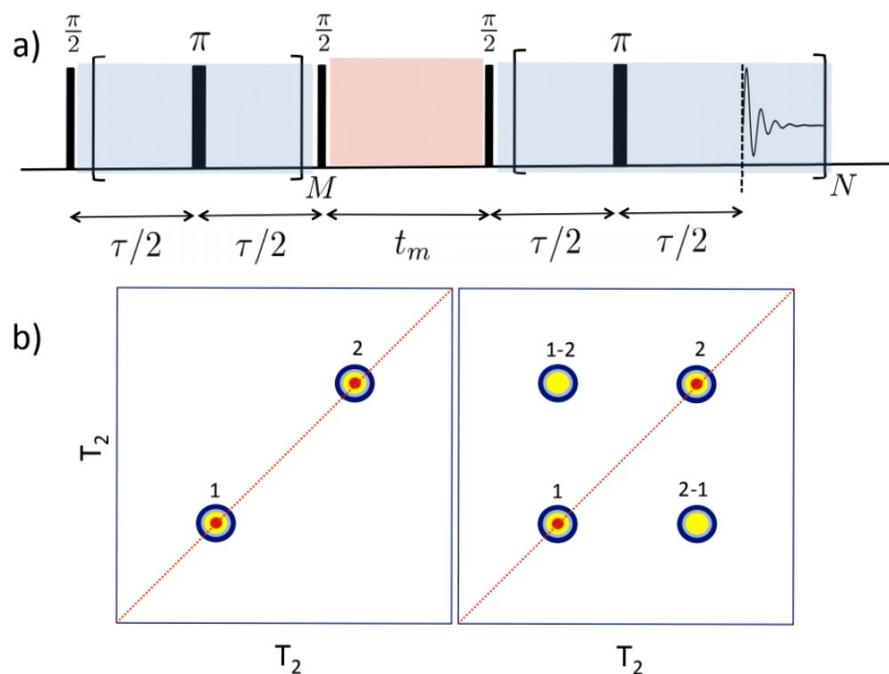


Figura 2.2: (a) Secuencia de pulsos usada para los experimentos de correlación  $T_2$ - $T_2$  2D. (b) Esquema de mapas de relajación 2D para el caso de dos poblaciones de espín con diferentes tiempos de relajación espín-espín, sin intercambio molecular (izquierda) y con intercambio molecular (derecha).

característicos de  $T_2$  se pueden asignar a dos poblaciones diferentes de agua. Por un lado, la población con el valor más bajo de  $T_2$  corresponde a las moléculas de agua con menos movilidad, y puede ser interpretada como las moléculas cercanas a los grupos sulfónicos de las cadenas del polímero. Por otro lado, las moléculas con valor más alto de  $T_2$  tienen mayor movilidad y están ubicadas lejos de los grupos sulfónicos. A medida que la cantidad de agua aumenta de 9 a 43% de HR, las dos poblaciones persisten, pero los valores de  $T_2$  aumentan, lo que indica una mayor movilidad del agua. En el caso de 81 y 100% de HR, las distribuciones de  $T_2$  también muestran dos picos, pero la dinámica del agua al parecer está gobernada por aquellas moléculas con mayor movilidad.

A 70% de HR, la distribución de  $T_2$  presenta tres picos correspondientes a tres poblaciones de agua, lo que está de acuerdo con los resultados obtenidos por Devanathan et al. [99] y Urata et al. [90] mediante simulaciones de dinámica molecular. Los autores informaron tres poblaciones de agua, debido a la interacción con los grupos sulfónicos y/u otras moléculas de agua.

Del mismo modo, en el presente estudio, las moléculas de agua se pueden clasificar de la siguiente manera:

i) *Ligadas*: moléculas de agua que interactúan fuertemente con los grupos sulfóni-

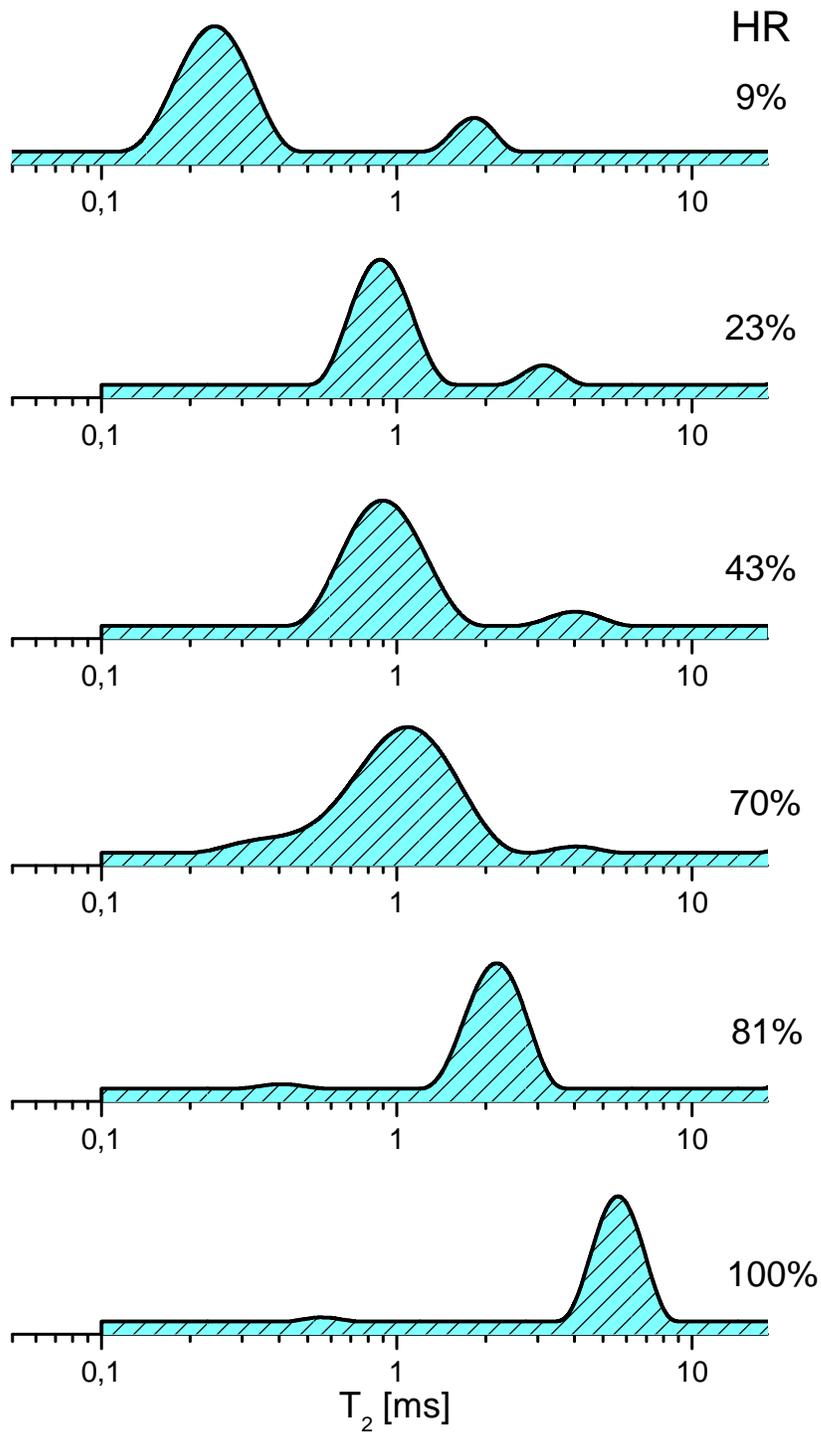


Figura 2.3: Perfiles de distribución de  $T_2$  de los protones de agua en Nafion 117 a diferentes humedades relativas, en el rango de humedades de 9 a 100 %.

cos.

ii) *Débilmente ligadas*: moléculas de agua que se encuentran levemente apartadas de los grupos sulfónicos.

iii) *Libres*: moléculas de agua con mayor grado de movilidad, que se encuentran en el bulk del canal hidrofílico.

En la fig. 2.4 se presenta un esquema de la distribución de agua propuesta.

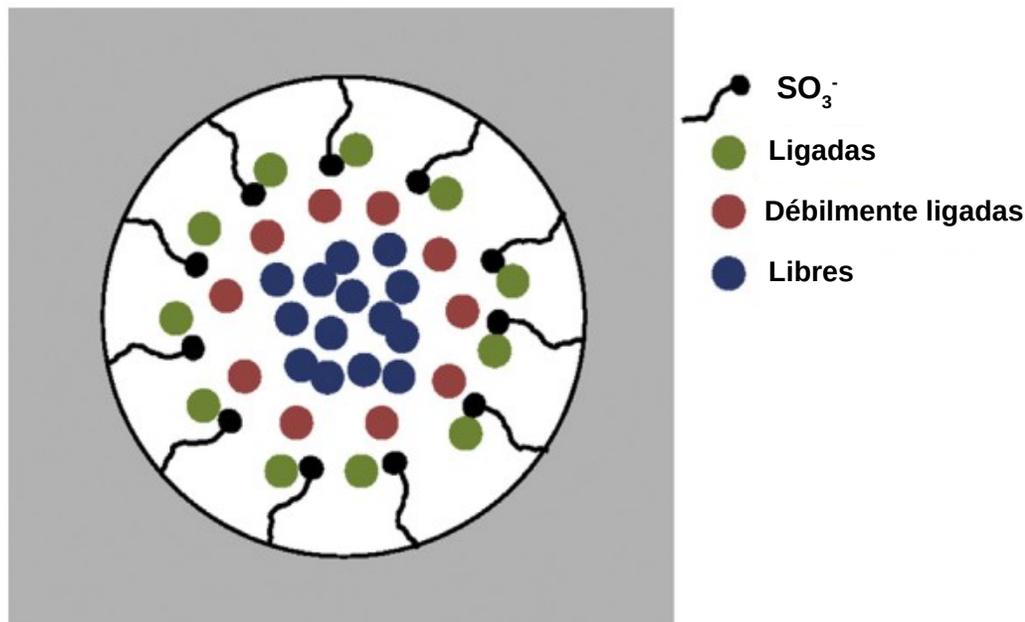


Figura 2.4: Esquema de la distribución de agua dentro del clúster polimérico.

Xu et al. [91] informaron dos poblaciones de agua, en membranas de Nafion hidratadas con  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{D}_2\text{O}$ . En el caso de las membranas de Nafion hidratadas con  $\text{D}_2\text{O}$ , la señal de  $^1\text{H}$  provenía de los residuos de HDO.

Kim et al. realizaron un ajuste multi-exponencial del decaimiento de la magnetización transversal del protón en agua, medido con la secuencia de pulsos CPMG, en la membrana de Nafion hidratada y encontraron tres poblaciones de agua, con distintas movilidades [93].

Además de los resultados de NMR reportados en la literatura, Kunimatsu et al. [100] caracterizaron la distribución de agua en membranas de Nafion hidratadas utilizando transformada de Fourier de reflectancia total atenuada y espectroscopia infrarroja (ATR-FTIR).

En función del nivel de hidratación, los autores observaron la presencia de diferentes tipos de agua, a través de la banda de agua  $\delta$  (HOH) en el espectro: una banda a  $1740\text{ cm}^{-1}$  relacionada con los protones hidratados y una banda a  $1630\text{ cm}^{-1}$  relacionada con moléculas de agua con diferentes tipos de puentes de hidrógeno entre grupos sulfónicos y otras moléculas de agua.

Durante el proceso de hidratación, las primeras moléculas de agua se unen a los grupos sulfónicos (agua ligada a los grupos sulfónicos) formando una capa de hidratación estable. A medida que la humedad relativa va creciendo, hasta llegar a valores cercanos al 70 %, las moléculas de agua adicionales forman múltiples capas de solvatación (moléculas de agua ligadas y débilmente ligadas). Por encima del 70 %

de HR, las moléculas de agua adicionales conducen a un aumento de la conectividad de los dominios hidrofílicos y poseen mayor movilidad (moléculas de agua libres con mayor movilidad situada en el bulk del canal hidrofílico).

Una dinámica similar del agua fue observada por Perrin et al. [101]. El tiempo de relajación espín-red  $T_1$  de  $^1\text{H-NMR}$  de agua confinada en Nafion medido a una frecuencia de Larmor de 300 kHz, aumenta con el contenido de agua hasta una HR alrededor del 75 %, luego  $T_1$  disminuye. Este comportamiento está de acuerdo con Gierke et al. quien propuso que después de la deshidratación se produce una reorganización de los sitios de intercambio, lo que se refleja en el tamaño del clúster [37].

Para verificar eso, se calculó el diámetro del clúster en función de la humedad relativa con datos tomados de la literatura como sigue:

A partir de los valores del diámetro del clúster  $d_c$  y la ganancia fraccional de peso  $m_{\text{H}_2\text{O}}/m_{\text{seca}}$  informado por Gierke et al. (ver Tabla III en la ref. [37]), se realizó un ajuste lineal:

$$d_c(nm) = 0,11271 \times \left( \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{m_{\text{seca}}} \times 100 \right) + 1,9117 \quad (2.1)$$

donde  $d_c(nm)$  es el diámetro del clúster en nm,  $m_{\text{H}_2\text{O}} = (m_{\text{húmeda}} - m_{\text{seca}})$  es la masa de agua absorbida, y  $m_{\text{húmeda}}$  y  $m_{\text{seca}}$  es la masa de la membrana de Nafion húmeda y seca, respectivamente.

La ganancia de peso fraccional puede escribirse como (ver por ejemplo ref. [102]):

$$\frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{m_{\text{seca}}} = \lambda \frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{EW} \quad (2.2)$$

donde  $\lambda$  es una medida del contenido de agua definido como el número de moléculas de agua por grupo sulfónico  $N_{\text{H}_2\text{O}}/N_{\text{SO}_3^-}$ ,  $M_{\text{H}_2\text{O}} = 18 \text{ g mol}^{-1}$  es el peso molecular del agua, y  $EW = 1100 \text{ g mol}^{-1}$  es el peso de un equivalente de Nafion, como se definió en el capítulo 1. La relación entre  $\lambda$  y la humedad relativa HR se tomó de la expresión analítica propuesta por Ochi et al. [103] que puede escribirse como:

$$\lambda = \sum_{n=0}^5 a_n (\text{HR})^n \quad (2.3)$$

Por lo tanto, a partir de las ecuaciones (2.1), (2.2) y (2.3), se calculó el diámetro del clúster  $d_c$  en función de la humedad relativa HR, fig. 2.5.

En el margen superior izquierdo de la fig. 2.5 se muestra la distancia promedio entre el átomo de oxígeno del agua y el átomo de azufre más cercano ( $d_{O_w-s}$ ) en función de HR, determinada a partir de los resultados obtenidos por Devanathan et al. [99]. Los círculos negros corresponden a valores de HR usados en este trabajo (que se muestran en la fig 2.1).

Este resultado también refleja los dos regímenes de hidratación (por encima y por debajo del 70-80 % de HR).

El tamaño del clúster depende linealmente de  $m_{\text{húmeda}}/m_{\text{seca}}$  [37] (ver ecuación 2.1). Como se puede observar en la fig. 2.5, el tamaño del clúster sigue una dependencia bastante lineal hasta valores de HR de aproximadamente 70-80 % y luego

la pendiente crece más abruptamente. El crecimiento del clúster se atribuye a una expansión y reorganización de los sitios de intercambio.

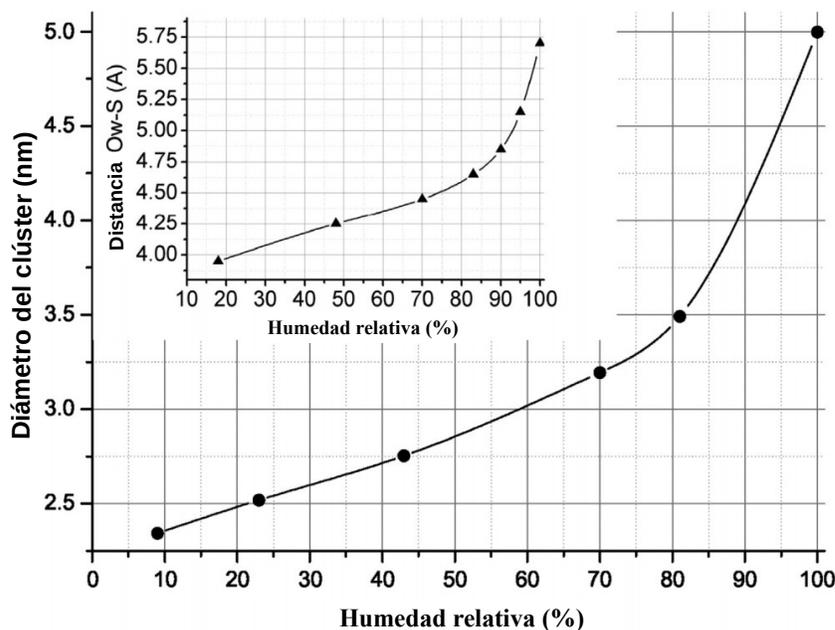


Figura 2.5: Diámetro del clúster en función de la humedad relativa, calculados por Gierke et al. [37], usando valores de  $\lambda$  tomados del trabajo de Ochi et al. [103]. En el margen superior izquierdo, se muestra la distancia promedio entre el átomo de oxígeno del agua y el átomo de azufre más cercano ( $d_{O_w-S}$ ) en función de HR, determinada a partir de los resultados obtenidos por Devanathan et al. [99].

La función  $\lambda(\text{HR})$ , sigue un comportamiento similar, la pendiente cambia a valores por encima de 70-80 % de HR, esto está de acuerdo con resultados publicados en la literatura (ver Kusoglu et al. [48] y referencias en el mismo).

En la presente tesis, se utilizó la inversión numérica de Laplace, y fue posible observar a partir de la distribución de  $T_2$  no sólo las poblaciones de agua sino también ciertas características por encima y por debajo del 70 % de HR.

Calculando el área debajo de los picos en los perfiles de distribución de tiempos  $T_2$  (fig.2.3), se obtuvieron los porcentajes de las poblaciones de moléculas de agua, ligadas, débilmente ligadas y libres para cada grado de humedad relativa.

En la tabla 2.1 se presentan los porcentajes de poblaciones de moléculas de agua, relacionadas con los distintos entornos químicos dentro del canal hidrofílico, en función de la humedad relativa.

Los resultados muestran que a baja humedad relativa, predominan las moléculas de agua ligadas y débilmente ligadas. Alrededor del 70 % de humedad relativa, se produce un reacomodamiento en el polímero, permitiendo alojar en su interior una mayor cantidad de moléculas de agua. Para humedades relativas por encima del 70 % se observó que casi la totalidad de las moléculas de agua se comportan como libres.

Tabla 2.1: Porcentaje de poblaciones de moléculas de agua en función de la humedad relativa.

Humedad Relativa (%)	Ligadas	Débilmente ligadas	Libres
9 %	47 %	53 %	-
23 %	37 %	63 %	-
43 %	27 %	74 %	-
70 %	3 %	89 %	7 %
81 %	-	0,5 %	99,5 %
100 %	-	0,1 %	99,9 %

La fig. 2.6 muestra los mapas  $T_2$ - $T_2$  2D para todas las humedades correspondientes a un tiempo de mezcla  $t_m = 4$  ms. Los resultados son consistentes con las distribuciones de  $T_2$  1D presentadas en la fig. 2.3 :

- i) dos poblaciones de agua entre 9 - 43 % de HR;
- ii) tres poblaciones de agua a 70 % de HR y
- iii) principalmente una población de agua entre 81 - 100 % de HR.

En los casos i) y ii) se observa la presencia de picos cruzados que indican que ocurre un intercambio molecular entre las diferentes poblaciones de agua. En particular, en el caso del 70 % de HR, el intercambio ocurre entre las poblaciones de moléculas de agua débilmente ligadas y libres.

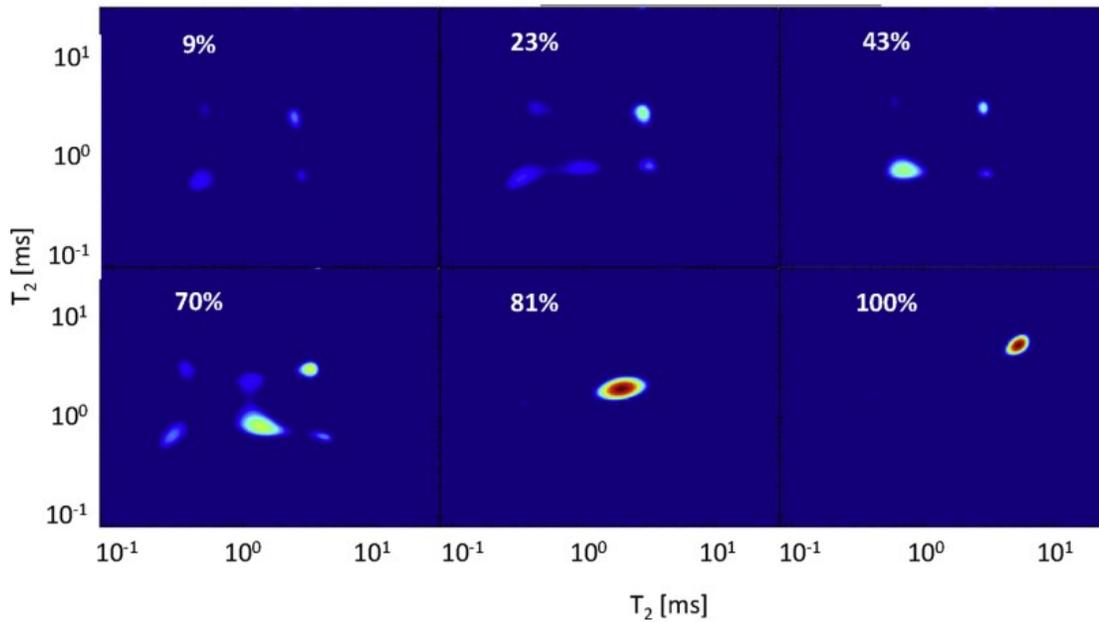


Figura 2.6: Diagramas de intercambio 2D  $T_2$ - $T_2$  para todas las humedades relativas correspondientes a un tiempo de mezcla  $t_m = 4$  ms.

Para explorar la posibilidad del intercambio molecular entre poblaciones de

moléculas de agua ligadas y débilmente ligadas, se realizaron mediciones adicionales en la muestra a 70 % de HR para distintos tiempos de mezcla.

La fig. 2.7 presenta mapas  $T_2$ - $T_2$  correspondientes a  $t_m = 600\mu\text{s}$  y  $t_m = 1$  ms. Para  $t_m = 600\mu\text{s}$ , el intercambio se observa incluso entre poblaciones con moléculas de agua más móviles. En el caso de  $t_m = 1$  ms, los picos fuera de la diagonal, que correlacionan el agua débilmente ligada y libre, muestran la dinámica de intercambio entre estas dos poblaciones.

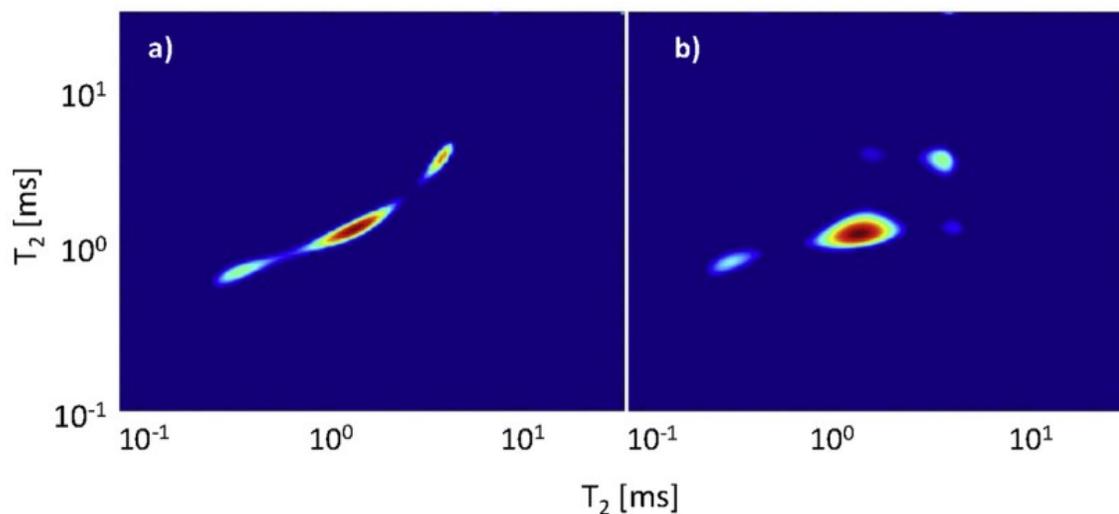


Figura 2.7: Mapas  $T_2$ - $T_2$  2D para 70 % de HR y tiempos de mezcla de: a)  $t_m = 600\mu\text{s}$  y b)  $t_m = 1$  ms.

## 2.4. Conclusiones

En este trabajo, se estudió la distribución de moléculas de agua en membranas de Nafion 117 en función de la humedad relativa utilizando relaxometría de tiempos  $T_2$  1D y 2D. Las distribuciones de tiempos  $T_2$  1D y los mapas de relajación 2D se obtuvieron utilizando un algoritmo de la transformada inversa de Laplace.

De los resultados de las distribuciones de  $T_2$  1D se observaron dos comportamientos diferentes: mientras a baja HR están presentes dos picos, para alto contenido de agua aparece principalmente uno. Este comportamiento puede explicarse mediante la reorganización de los sitios de intercambio a medida que la membrana se hidrata, alrededor del 70-80 % de HR.

A partir de la distribución de  $T_2$  a 70 % de HR se identificaron tres poblaciones de agua.

Por otro lado a partir de los mapas  $T_2$ - $T_2$  2D fue posible observar un intercambio molecular entre las dos poblaciones de agua encontradas a baja HR, mientras que al 70 % de HR domina el intercambio entre las dos poblaciones de agua más móviles.

Este es uno de los pocos trabajos en donde se aplica la transformada inversa de Laplace para describir la dinámica y la distribución espacial de moléculas de agua en membranas de Nafion y resultó ser una herramienta muy útil para procesar los datos de relajación de espín 1D y 2D, y se puede aplicar para caracterizar otros sistemas que involucran moléculas confinadas en matrices poliméricas.

## Capítulo 3

# Distribución espacial de moléculas de agua en Nafion mediante simulaciones computacionales

En este capítulo se muestran resultados de simulaciones computacionales realizadas en un modelo propuesto de canal cilíndrico de Nafion. Se estudió la distribución de moléculas de agua y se calcularon funciones de distribución radial para las distancias promedio entre el átomo de oxígeno y azufre perteneciente a los grupos sulfonatos y los átomos de hidrógeno y oxígeno pertenecientes a moléculas de agua, para cinco grados de hidratación. Además se simuló el transporte de protones a través del canal de conducción propuesto y se determinó la conductividad protónica de Nafion a 25 °C y humedad relativa del 100 %.

### 3.1. Introducción

Las simulaciones computacionales son métodos muy utilizados para comprender sistemas moleculares complejos tales como la estructura de la membrana de Nafion. En particular, una gran cantidad de trabajos de simulación se han llevado a cabo en la década pasada en un intento de caracterizar la morfología de membranas de Nafion hidratadas en la escala atomística [90, 99, 135]. El número total de átomos en estos sistemas se limitó a aproximadamente dos millones debido a la memoria de la computadora y las limitaciones de la CPU [119]. Se han realizado importantes esfuerzos para tener en cuenta efectos cuánticos y reacciones químicas dentro del modelo de dinámica molecular.

En este trabajo, se emplearon simulaciones de dinámica molecular para estudiar la distribución de moléculas de agua y el transporte de protones dentro del canal hidrofílico de la membrana de Nafion.

Para realizar las simulaciones de dinámica molecular atomística (AMD) se utilizó el paquete de software LAMMPS [52, 79], optimizado para nodos híbridos CPU/GPU para cálculos en paralelo.

## 3.2. Método

Se propuso un modelo de canal cilíndrico para la conducción protónica, de 5nm de largo y 2,5nm de radio, a lo largo del cual se aplica un campo eléctrico. En este canal se conducen los protones interactuando con aproximadamente 1000 moléculas de agua y 40 grupos sulfónicos, situados en su interior.

El potencial utilizado es un potencial reactivo desarrollado por Mahadevan y Garofalini [134], que permite la ruptura y generación de enlaces químicos.

La fig. 3.1 muestra el modelo propuesto de canal hidrofílico de Nafion simulado. En esta figura los átomos de carbono y flúor pertenecientes a las cadenas laterales o ramificaciones del polímero se describen mediante colores amarillo claro y blanco respectivamente, los átomos de azufre y oxígeno pertenecientes a los grupos sulfonatos en colores amarillo y rosa, y los átomos de hidrógeno y oxígeno pertenecientes a moléculas de agua en colores azul y rojo.

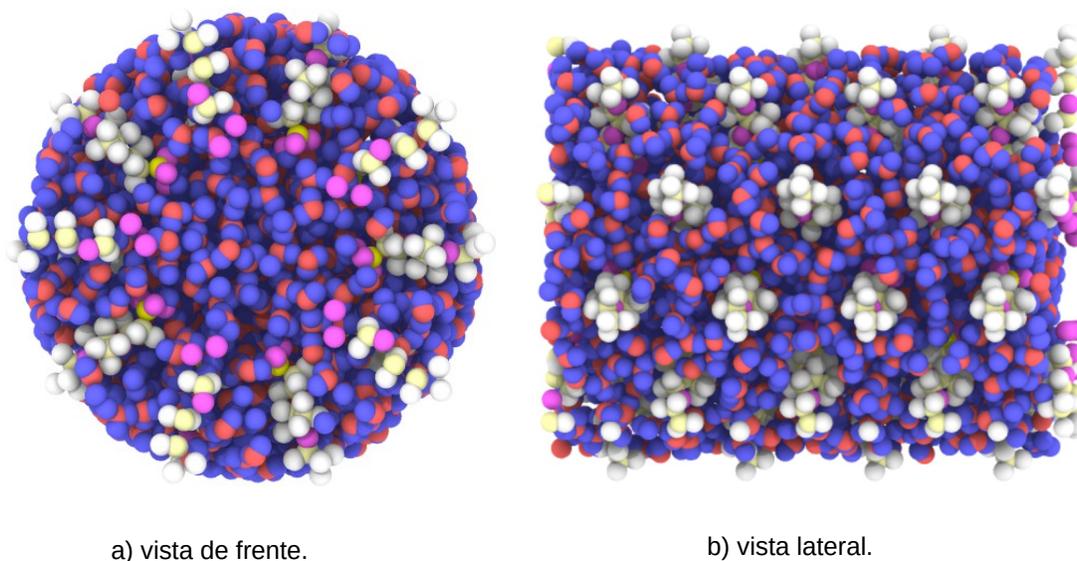


Figura 3.1: Modelo de canal hidrofílico de Nafion propuesto. a) Vista de frente, b) Vista lateral.

Por un lado, se realizaron simulaciones de la distribución de moléculas de agua en el modelo propuesto de canal hidrofílico para cinco grados de hidratación. Para tal propósito, se introdujeron dentro del canal en principio 40 moléculas de agua ( $\lambda = 1$ ), y para cada grado de hidratación se fueron añadiendo 40 moléculas de agua, hasta obtener un total de 200 moléculas de agua, equivalente a un valor de  $\lambda = 5$ . Para cada valor de  $\lambda$  se dejó evolucionar el sistema, hasta alcanzar el equilibrio.

Por otro lado, se calcularon funciones de distribución radial para las distancias promedio entre los átomos de oxígeno y azufre pertenecientes a los grupos sulfonatos situados en las cadenas laterales del polímero y los átomos de hidrógeno y oxígeno

pertenecientes a moléculas de agua, para cinco grados de hidratación.

Finalmente se simuló el transporte de protones mediante el modelo de canal propuesto simulando la aplicación de un campo eléctrico externo y se determinó la conductividad protónica de Nafion a 25 °C y humedad relativa del 100 %.

### 3.3. Resultados y Discusión

#### 3.3.1. Distribución de moléculas de agua dentro del canal hidrofílico

Desde la fig. 3.2 hasta la fig. 3.6 se presentan fotogramas de la distribución de las moléculas de agua para cinco grados de hidratación.

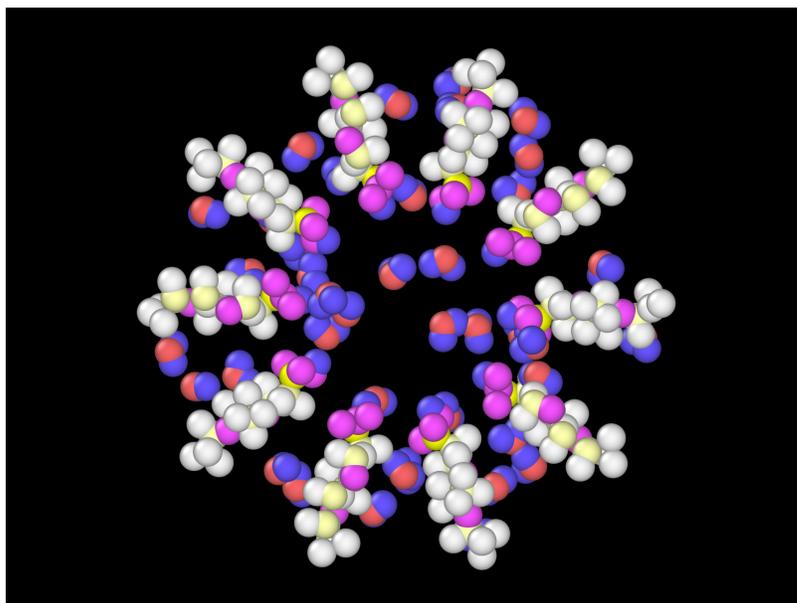


Figura 3.2: Distribución de moléculas de agua para un grado de hidratación  $\lambda = 1$ .

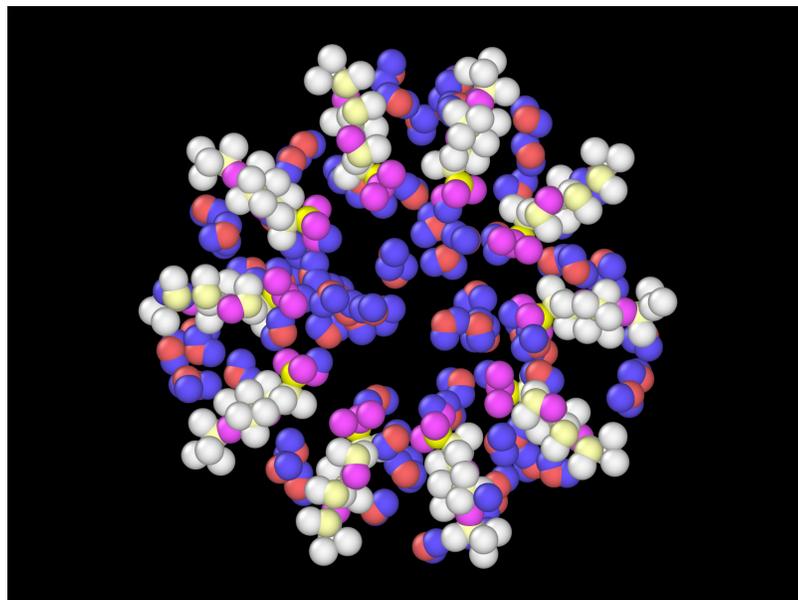


Figura 3.3: Distribución de moléculas de agua para un grado de hidratación  $\lambda = 2$ .

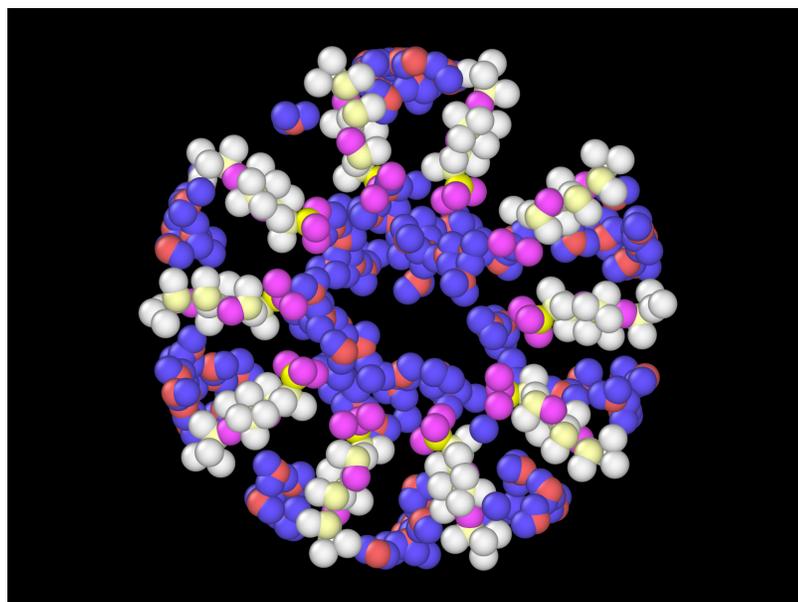


Figura 3.4: Distribución de moléculas de agua para un grado de hidratación  $\lambda = 3$ .

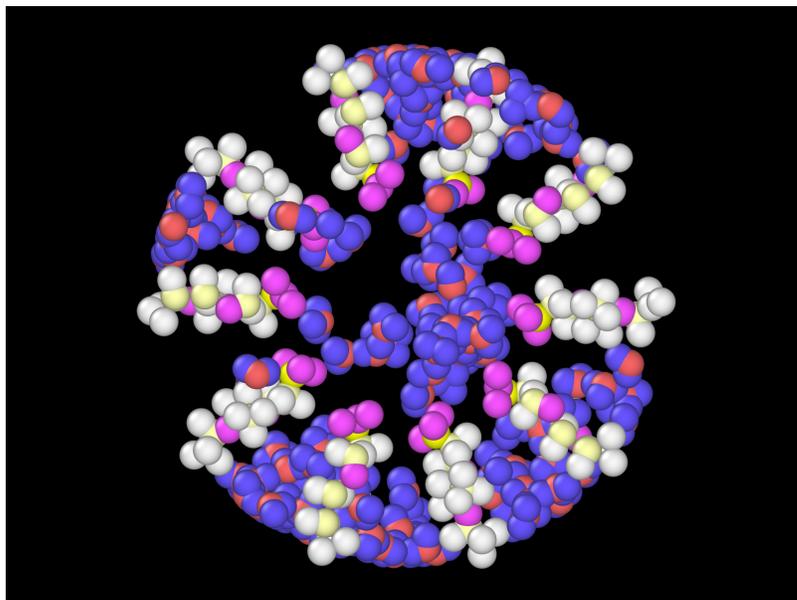


Figura 3.5: Distribución de moléculas de agua para un grado de hidratación  $\lambda = 4$ .

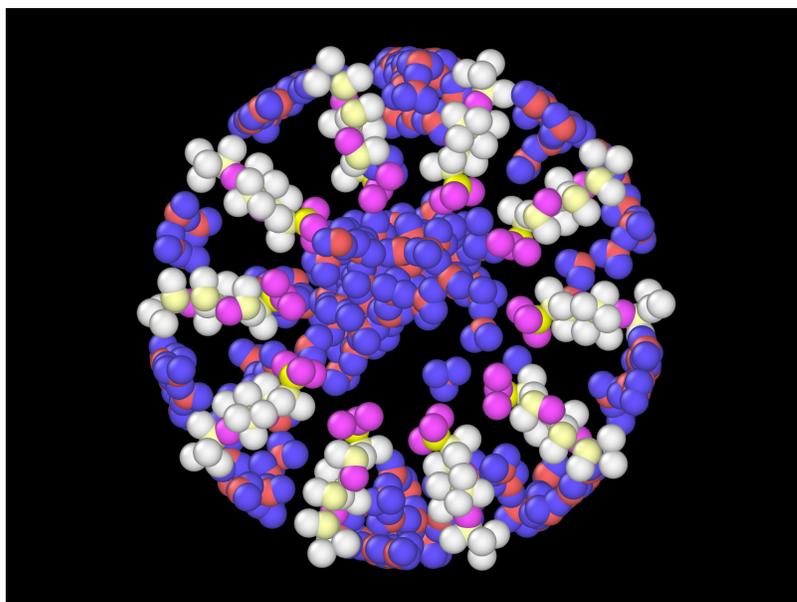


Figura 3.6: Distribución de moléculas de agua para un grado de hidratación  $\lambda = 5$ .

A partir de los fotogramas obtenidos mediante las simulaciones realizadas, se observó que para  $\lambda=1$ , que las moléculas de agua se encuentran preferentemente en las cercanías de los grupos sulfónicos, esto es debido a la hidrofiliidad de estos grupos. Estas moléculas de agua se encuentra formando cationes hidronios  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

Para  $\lambda= 2$  y  $3$ , las moléculas de agua comienzan a aglomerarse, formando pequeños clústeres y dando lugar a la formación de cationes hidratados, en particular cationes del tipo Zundel  $\text{H}_5\text{O}_2^+$ .

Para  $\lambda= 4$  y  $5$  las moléculas de agua comienzan a formar un bulk, en el centro del canal y ésto da lugar a la formación de cationes hidratados de mayor tamaño tales como el cation Eigen  $\text{H}_9\text{O}_4^+$ . Por otra parte se observó la aglomeración de moléculas de agua en las paredes del canal a medida que aumenta el grado de hidratación.

La fig. 3.7 muestra un esquema de la estructura química de los cationes Eigen y Zundel.

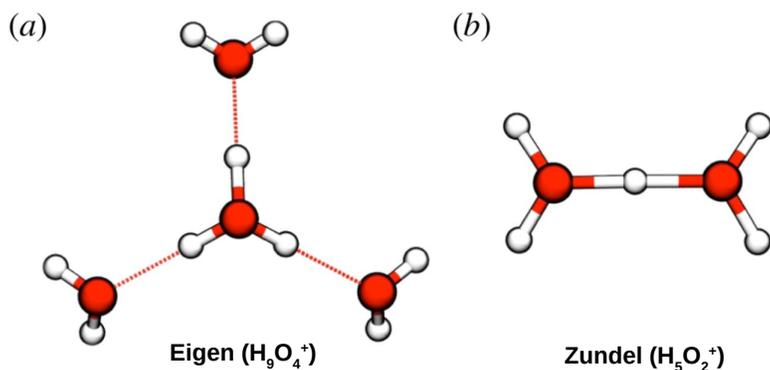


Figura 3.7: Esquema de la estructura química de los cationes Eigen (a) y Zundel (b).

### 3.3.2. Funciones de distribución radial

Se calcularon funciones de distribución radial (RDF) para las distancias promedio  $d_{O-H_w}$ ,  $d_{O-O_w}$ ,  $d_{S-H_w}$  y  $d_{S-O_w}$ , entre los átomos de oxígeno y azufre pertenecientes a los grupos sulfonatos situados sobre las cadenas laterales del polímero y los átomos de hidrógeno y oxígeno pertenecientes a moléculas de agua, para cinco grados de hidratación. Una función de distribución radial se define como una medida de la probabilidad de encontrar un átomo B a una distancia  $r$  de un átomo de referencia A, tal como se muestra en la siguiente expresión:

$$g_{A-B}(r) = \frac{n_B \times V}{N_B \times 4\pi r^2 \times dr} \quad (3.1)$$

donde  $n_B$  es el número de partículas B situadas a una distancia  $r$  en un caparazón de espesor  $dr$  de la partícula A,  $N_B$  es el número total de partículas B y V es el volumen total del sistema [135].

Desde la fig. 3.8 hasta la fig. 3.11, se muestran resultados de las funciones de distribución radial para las distancias promedio en Å, entre los átomos de oxígeno y azufre pertenecientes a los grupos sulfonatos y átomos de hidrógeno y oxígeno pertenecientes a moléculas de agua, para distintos grados de hidratación.

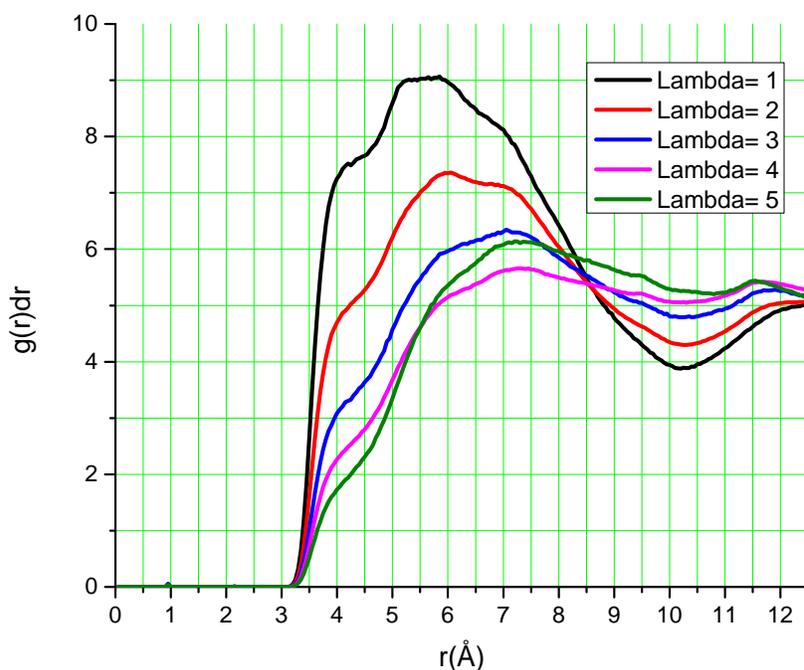


Figura 3.8: Función de distribución radial para la distancia promedio  $d_{O-H_w}$  entre átomos de oxígeno pertenecientes a grupos sulfonatos y átomos de hidrógeno pertenecientes a moléculas de agua, para distintos grados de hidratación.

En la fig. 3.8, para  $\lambda=1$ , se observó la presencia de un hombro alrededor de los 4

Å y un pico ancho centrado aproximadamente en 5,5 Å. El hombro esta relacionado a un catión  $\text{H}_3\text{O}^+$  en las cercanías de los grupos sulfonatos a partir del cual su distancia a uno de los átomos de oxígeno de un grupo sulfonato es censada, y el pico se relaciona con la presencia de los otros dos átomos de oxígeno que se encuentran a una distancia equidistante entre ellos en el grupo sulfonato, los cuales también censan este acercamiento del catión  $\text{H}_3\text{O}^+$ . A medida que aumenta el grado de hidratación el pico centrado en 5,5 Å comienza a disminuir en intensidad y comienza a formarse un hombro debido a la formación de pequeños clústeres de agua o cationes  $\text{H}_3\text{O}^+$  hidratados del tipo Eigen y Zundel en las cercanías de los grupos sulfonatos.

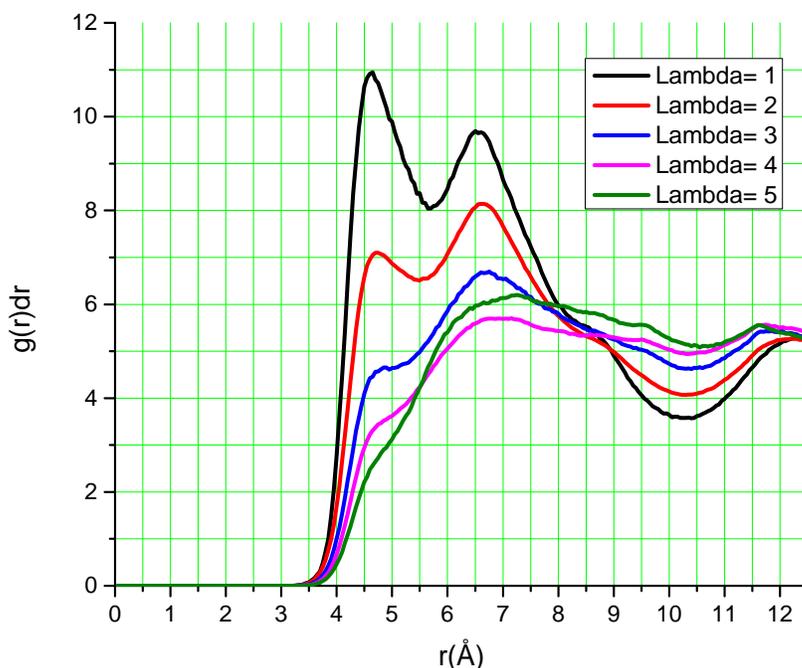


Figura 3.9: Función de distribución radial para la distancia promedio  $d_{O-O_w}$  entre átomos de oxígeno pertenecientes a grupos sulfonatos y átomos de oxígeno pertenecientes a moléculas de agua, para distintos grados de hidratación.

En la fig. 3.9, para  $\lambda=1$  se presentan dos picos, relacionados con un átomo de oxígeno perteneciente a un catión  $\text{H}_3\text{O}^+$ , en las cercanías de los grupos sulfonatos, los cuales son censados por los tres oxígenos presentes en los grupos sulfonatos, pero durante el censado de la distancia promedio, uno de los átomos de oxígeno perteneciente a estos grupos sulfonatos esta más próximo del catión que los otros dos átomos de oxígeno equidistantes, por tal motivo se presentan dos picos en la gráfica, uno centrado a 4,5 Å y otro centrado a 6,5 Å. Para grados de hidratación mayores estos dos picos comienzan a disminuir en intensidad y comienza a formarse un hombro debido, como se comentó anteriormente, a la formación de pequeños clústeres de agua o cationes  $\text{H}_3\text{O}^+$  hidratados del tipo Eigen y Zundel que se aproximan a las

cercanías de los grupos sulfonatos.

Además de esto, en las figs. 3.8 y 3.9, se observó la presencia de una curvatura de tipo cóncava hacia arriba aproximadamente en  $10,5 \text{ \AA}$ , cuya concavidad va disminuyendo con el aumento del grado de hidratación, y esta relacionada con moléculas de agua que comienzan a acumularse en las cercanías de las paredes del canal.

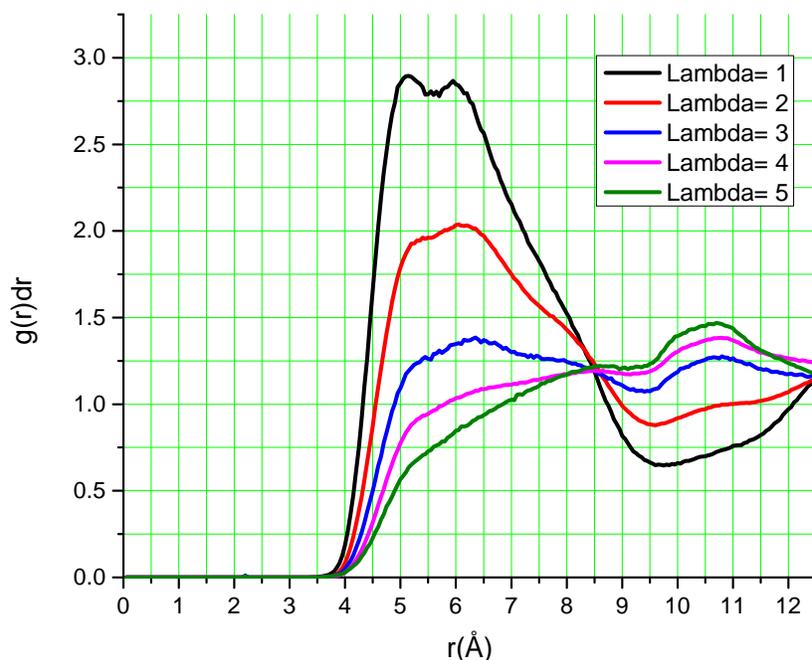


Figura 3.10: Función de distribución radial para la distancia promedio  $d_{S-H_w}$  entre átomos de azufre pertenecientes a grupos sulfonatos y átomos de hidrógeno pertenecientes a moléculas de agua, para distintos grados de hidratación.

En la fig. 3.10, para  $\lambda=1$  se presentan dos picos, situados aproximadamente a  $5 \text{ \AA}$  y  $6 \text{ \AA}$ . El primer pico se relaciona con un protón que se adhiere al grupo sulfonato, realizando su protonación, y el segundo pico se relaciona con una molécula de agua en las cercanías del grupo sulfonato.

Para grados de hidratación mayores, se observó un hombro, el cual está relacionado con pequeños clústeres de moléculas de agua o cationes  $\text{H}_3\text{O}^+$  hidratados del tipo Eigen y Zundel en las cercanías del grupo sulfonato.

En la fig. 3.11, se observó la presencia de un pico centrado aproximadamente en  $5,5 \text{ \AA}$ , un hombro aproximadamente a  $7,5 \text{ \AA}$ . El primer pico se relaciona con moléculas de agua o cationes  $\text{H}_3\text{O}^+$  cercanos a los grupos sulfonatos y que forman parte de una primera capa de hidratación, el hombro se relaciona con pequeños clústeres de agua o cationes  $\text{H}_3\text{O}^+$  hidratados del tipo Eigen y Zundel los cuales son censados al aproximarse a los grupos sulfonatos.

Por otra parte, se observó en las figs. 3.10 y 3.11 la presencia de un pico centrado

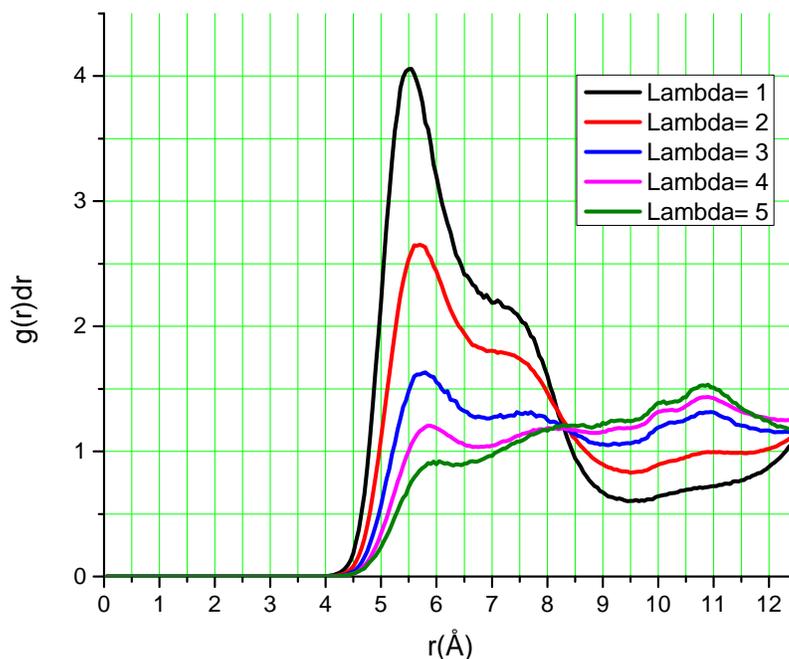


Figura 3.11: Función de distribución radial para la distancia promedio  $d_{S-O_w}$ , entre átomos de azufre pertenecientes a grupos sulfonatos y átomos de oxígeno pertenecientes a moléculas de agua, para distintos grados de hidratación.

alrededor de 10,5 Å, cuya intensidad se incrementa con el grado de hidratación, debido a la acumulación de moléculas de agua en las paredes del canal con diferentes orientaciones espaciales, tal como se observó anteriormente en las figs. 3.8 y 3.9.

Además, el hecho de que el primer pico de la fig. 3.10 no este posicionado a la misma distancia que el primer pico de la fig. 3.11, puede deberse a que la primera capa de hidratación que se forma alrededor de los grupos sulfónicos, tiene una orientación preferencial, y las moléculas de agua, se orientan de modo tal que los átomos de hidrógeno apuntan en dirección hacia los grupos sulfónicos, dejando más apartados los átomos de oxígeno, dando como resultado una distancia promedio  $d_{S-O_w}$  mayor que la distancia promedio  $d_{S-H_w}$ .

En la fig. 3.12 se muestra un esquema ilustrativo, de la orientación preferencial de las moléculas de agua, al solvatar los grupos sulfonatos.

Para todas las distancias promedio calculadas, se observó que las funciones de distribución radial indican la presencia de formación de clústeres de agua formados por entre 2 a 4 moléculas de agua y de cationes acuosos del tipo Eigen y Zundel. Por otra parte, los datos muestran que se produce una acumulación de moléculas de agua en las cercanías de las paredes del canal y la formación de un núcleo de agua en el centro del canal a medida que aumenta el grado de hidratación, tal como se comentó en el apartado anterior en donde se mostraron fotogramas de la distribución

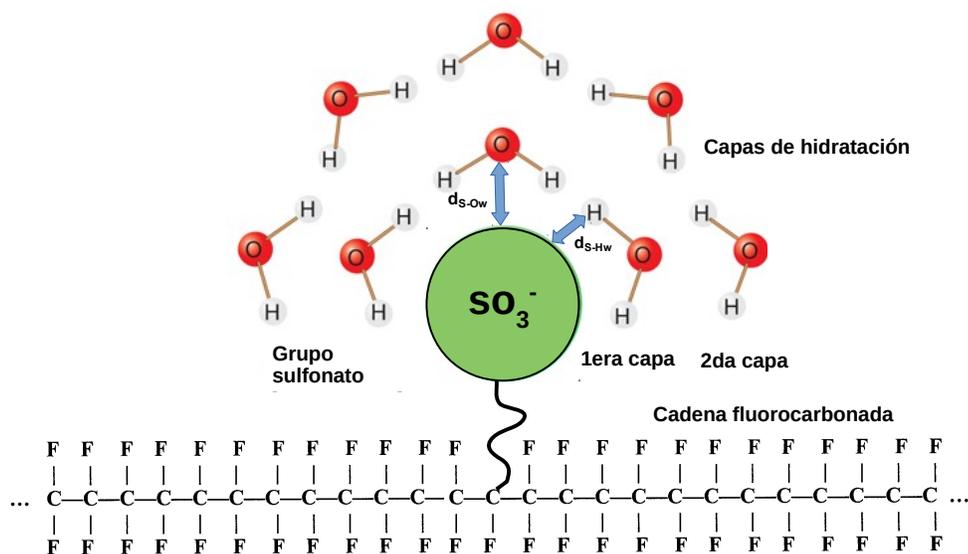


Figura 3.12: Esquema ilustrativo de la solvatación de los grupos sulfonatos.

de moléculas de agua para cada grado de hidratación.

### 3.3.3. Conductividad protónica

En este trabajo se estudió la conductividad protónica de membranas de Nafion mediante la simulación computacional del transporte de protones dentro del modelo de canal propuesto. Se calculó la conductividad protónica de Nafion simulando el transporte de protones dentro del canal hidrofílico interactuando con aproximadamente 1000 moléculas de agua y 40 grupos sulfónicos, a 25 °C y humedad relativa del 100 %.

Desde la fig. 3.13 hasta la fig. 3.20, se muestran gráficos de carga neta en función del tiempo en segundos, para distintos valores de campo eléctrico aplicado. La curva roja pertenece a la carga producida por el paso de átomos de hidrógeno, mientras que la curva azul corresponde a la carga producida por el paso de oxígeno, la diferencia entre ambas, da la curva negra, que es la carga neta producida por los protones.

En la fig. 3.21 se gráfica la corriente en función del campo eléctrico aplicado.

A partir de la fig. 3.21 se observaron dos regímenes para la conductividad protónica, un régimen para campos eléctricos bajos y otro régimen para campos eléctricos altos. En el rango de campo eléctrico aplicado desde  $1 \times 10^5$  V/cm hasta  $1 \times 10^{6,5}$  V/cm (campos bajos) se observó poca estadística en los datos obtenidos. Se realizó un ajuste lineal en este rango de campos aplicados y se calculó un valor de conductividad protónica, utilizando la siguiente ecuación:

$$J = \frac{I}{A} = \sigma \times \frac{V}{l} = \sigma \times E \quad (3.2)$$

donde  $I$  es la corriente en amperes,  $A$  es la sección transversal del canal simulado ( $\pi \times (2,5 \times 10^{-7})^2$  cm<sup>2</sup>),  $V/l$  es el campo externo aplicado y  $\sigma$  la pendiente, es la

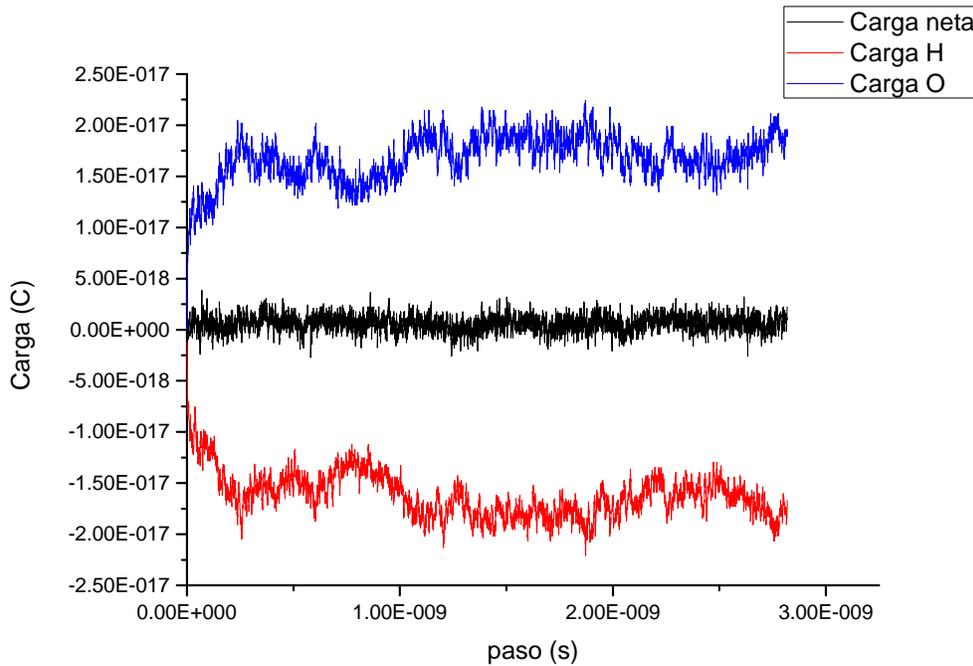


Figura 3.13: Carga en función del tiempo en segundos, para un campo eléctrico aplicado de  $1 \times 10^5$  V/cm.

conductividad protónica.

En la fig. 3.22 se muestra el ajuste lineal realizado sobre los datos de corriente en función del campo eléctrico aplicado, en el rango de campos externos bajos aplicados desde  $1 \times 10^5$  V/cm hasta  $1 \times 10^{6,5}$  V/cm.

El valor obtenido para la conductividad protónica en este rango de campos bajos aplicados fue de  $1,2 \pm 0,1$  mS/cm, el cual es más bajo que el valor experimental informado en la literatura para la membrana de Nafion totalmente hidratada, cuyo valor ronda los 0,1 S/cm a  $25^\circ\text{C}$  [128–131]. Esto puede deberse a la falta de estadística observada en este rango de campos eléctricos aplicados.

En el rango de campos eléctricos altos entre  $1 \times 10^7$  V/cm hasta  $1 \times 10^9$  V/cm se obtuvo una mejor estadística de datos a partir del cual se calculó otra conductividad protónica, cuyo valor fue  $0,38 \pm 0,02$  S/cm. Este valor de conductividad protónica es más cercano al valor experimental observado para Nafion a  $25^\circ\text{C}$ , totalmente hidratado.

Para campos eléctricos aplicados en el rango de  $1 \times 10^{8,5}$  V/cm hasta  $1 \times 10^{10}$  V/cm se observó que el modelo de canal propuesto llega al límite difusional, a partir del cual la densidad de corriente presenta una cota superior para su valor ( $2 \times 10^{-4}$  A). Para campos por encima de  $1 \times 10^{10}$  V/cm la curva presenta una saturación, debida a la ruptura de moléculas de agua, produciéndose el proceso de electrólisis.

En la fig. 3.23 se muestra el ajuste lineal realizado sobre los datos de corriente en función del campo eléctrico aplicado, en el rango desde  $1 \times 10^7$  V/cm hasta  $1 \times 10^9$  V/cm.

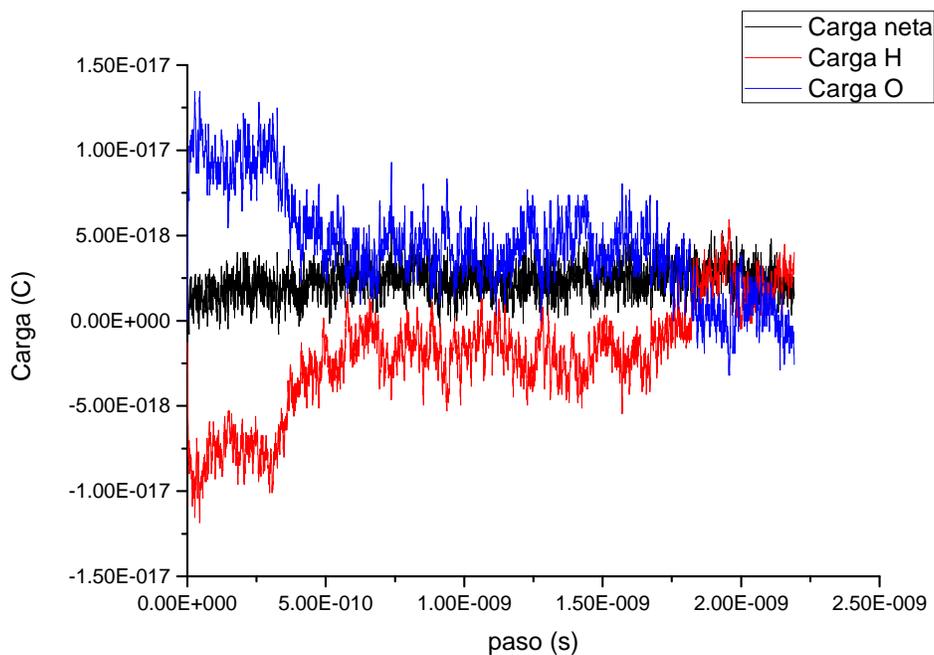


Figura 3.14: Carga en función del tiempo en segundos, para un campo eléctrico aplicado de  $1 \times 10^6$  V/cm.

Si bien el valor obtenido para campos eléctricos altos es superior al valor experimental, esto puede deberse a que el modelo propuesto es de un canal idealizado, en el que la hidratación es completa y uniforme en el interior del canal y el mismo no representa la resistencia real que provee la membrana, ya que no todos los canales están orientados a lo largo del campo eléctrico aplicado y además no son continuos, se interconectan dentro de la matriz polimérica y los protones deben transportarse a través de ellos para conducirse.

En la fig. 3.24 se muestra un esquema ilustrativo del camino que debe recorrer un protón para transportarse a través de los canales hidrofílicos, al aplicarse un campo eléctrico externo.

Además de esto, se observó que el sistema de estudio es polarizable, y al aplicar un campo eléctrico externo, las moléculas de agua dentro del canal comienzan a orientarse a lo largo del campo aplicado. Una vez orientadas las moléculas de agua a lo largo del campo aplicado en el interior del canal se comienza a observar en las gráficas de carga en función del tiempo el transporte de carga neta en el sistema, en particular el transporte protónico.

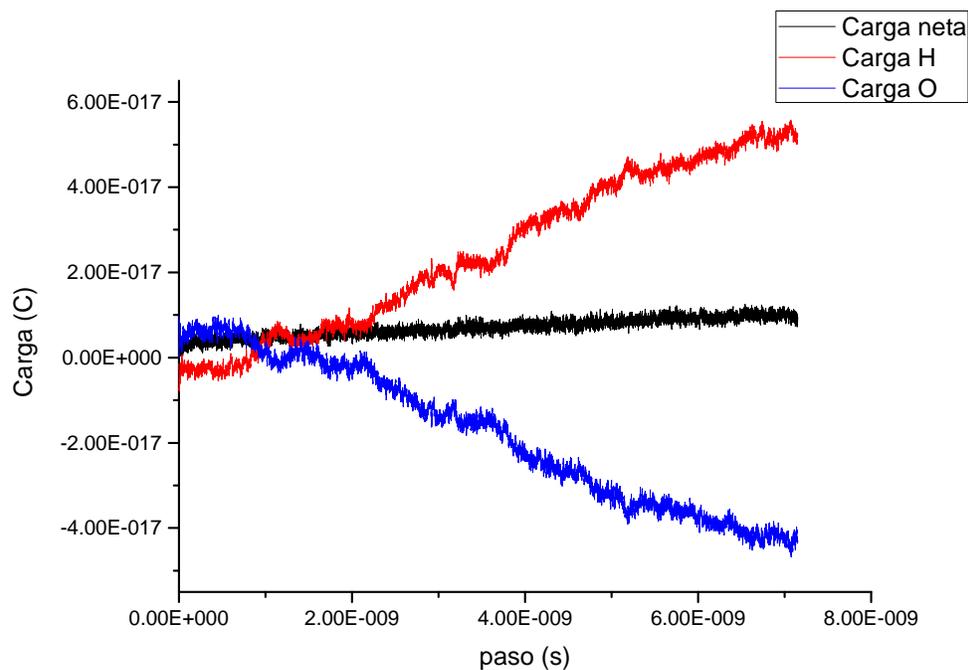


Figura 3.15: Carga en función del tiempo en segundos, para un campo eléctrico aplicado de  $1 \times 10^{6,5}$  V/cm.

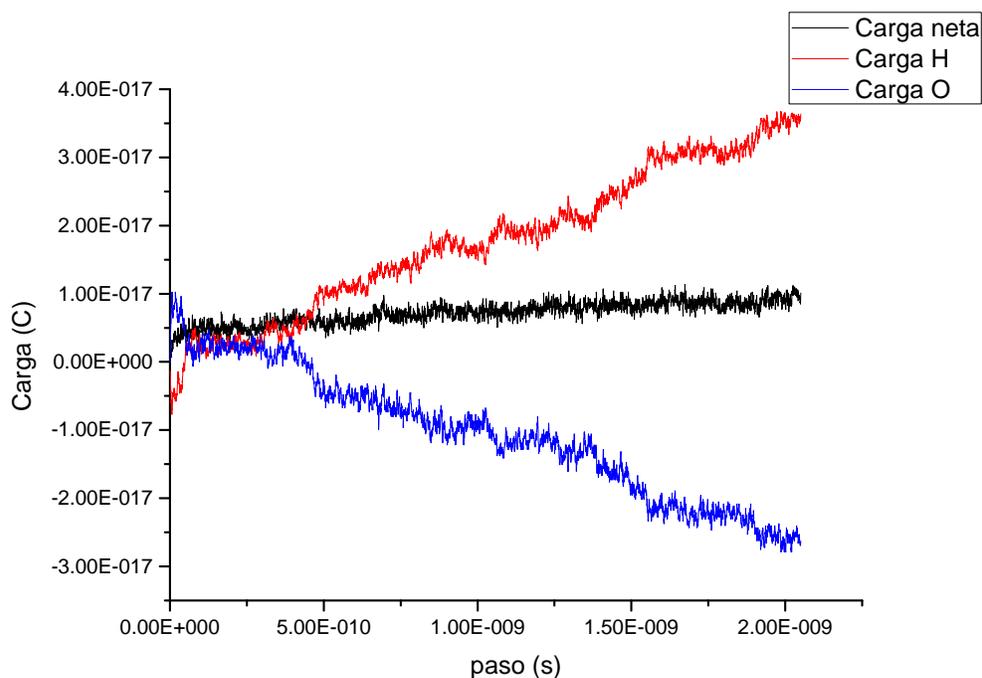


Figura 3.16: Carga en función del tiempo en segundos, para un campo eléctrico aplicado de  $1 \times 10^7$  V/cm.

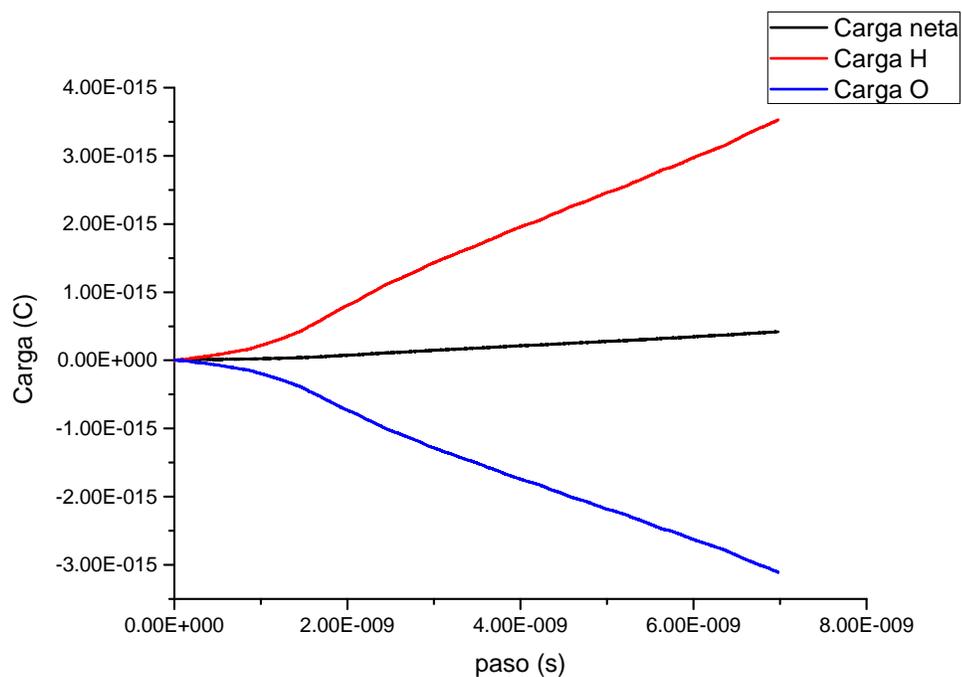


Figura 3.17: Carga en función del tiempo en segundos, para un campo eléctrico aplicado de  $1 \times 10^{7,5}$  V/cm.

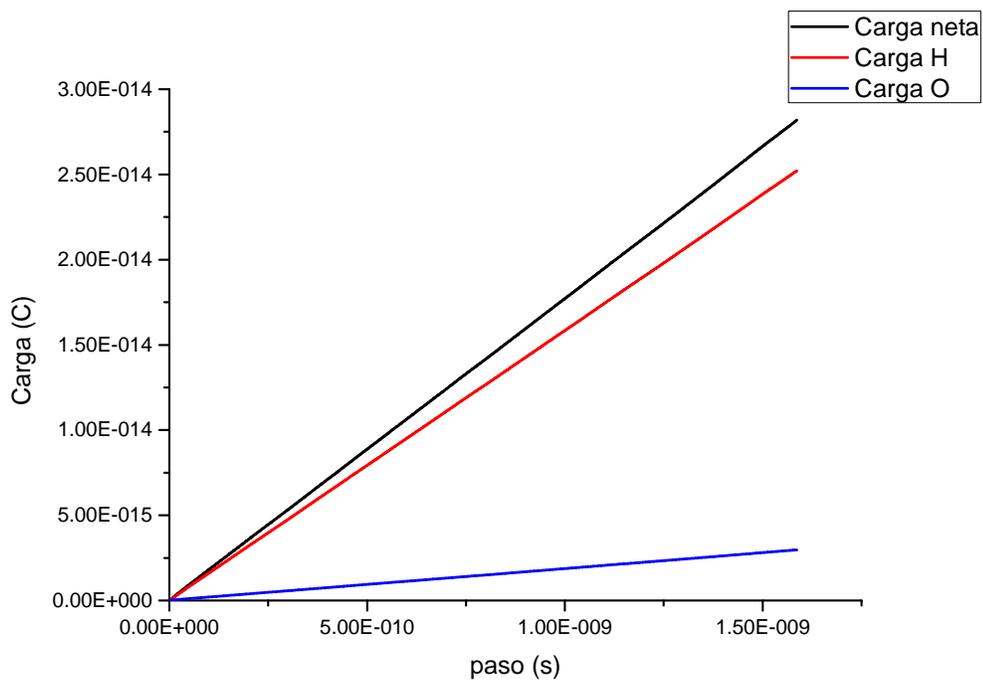


Figura 3.18: Carga en función del tiempo en segundos, para un campo eléctrico aplicado de  $1 \times 10^{8,5}$  V/cm.

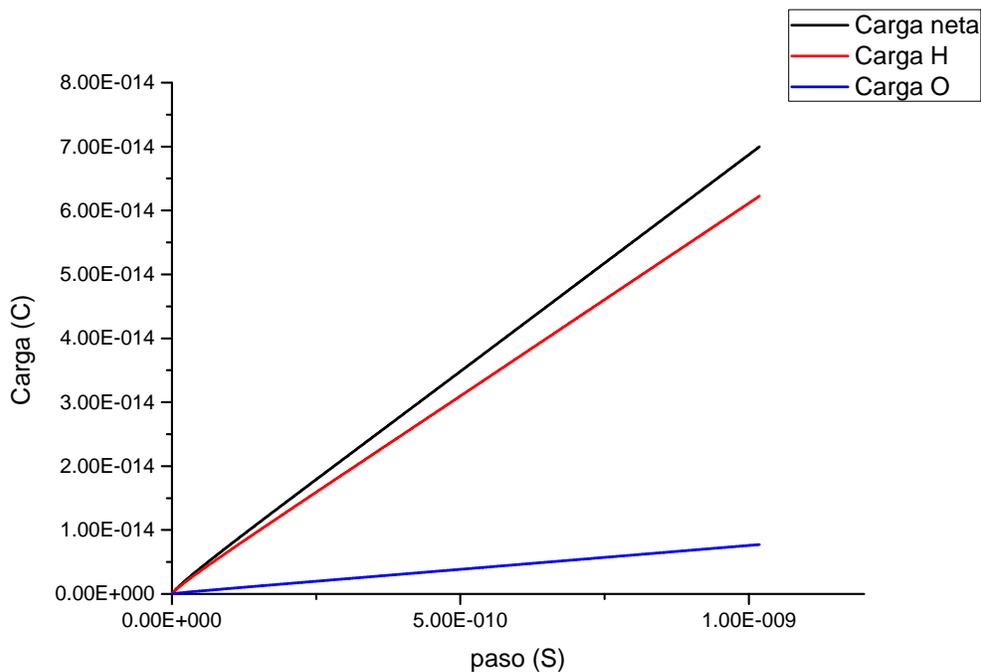


Figura 3.19: Carga en función del tiempo en segundos, para un campo eléctrico aplicado de  $1 \times 10^9$  V/cm.

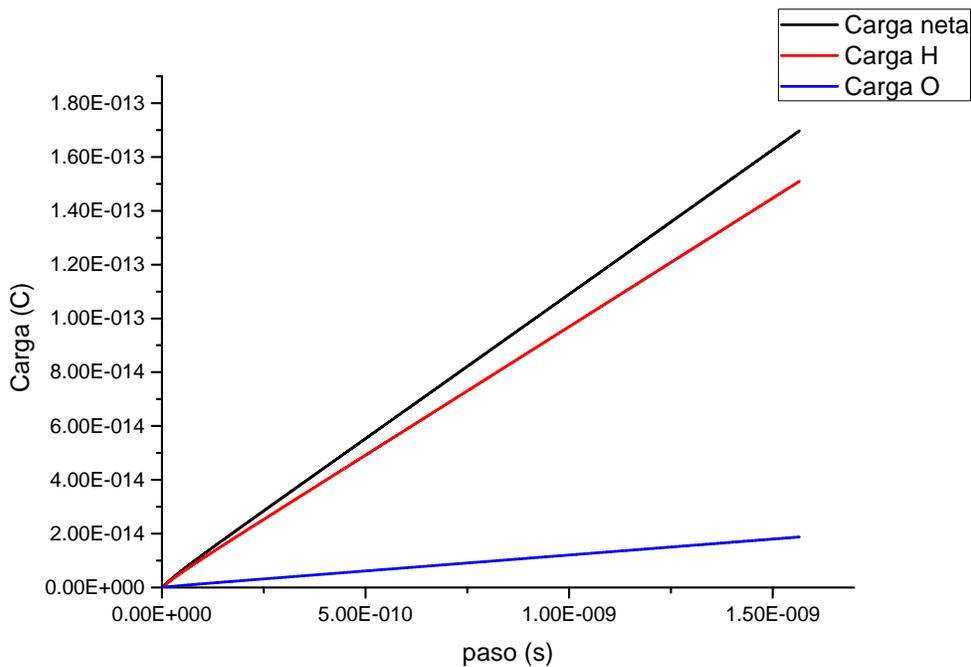


Figura 3.20: Carga en función del tiempo en segundos, para un campo eléctrico aplicado de  $1 \times 10^{9.5}$  V/cm.

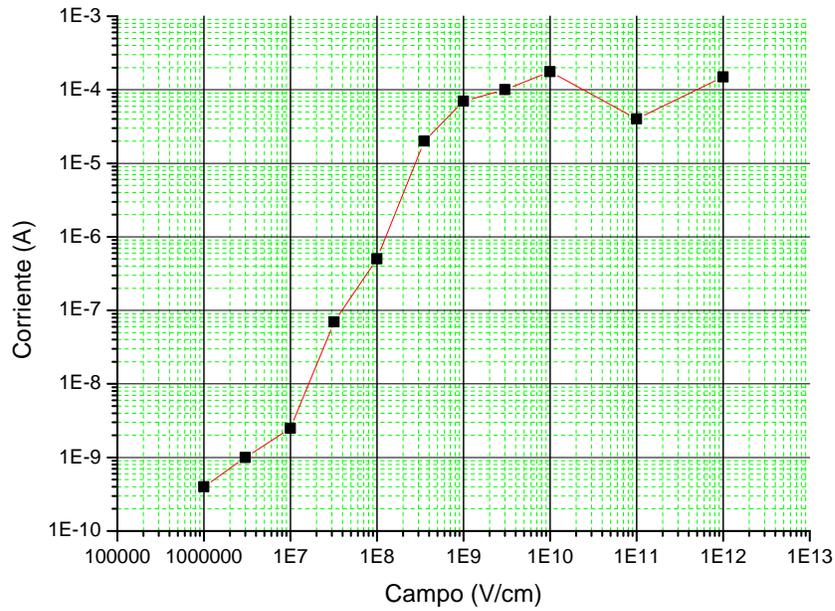


Figura 3.21: Corriente en función del campo aplicado.

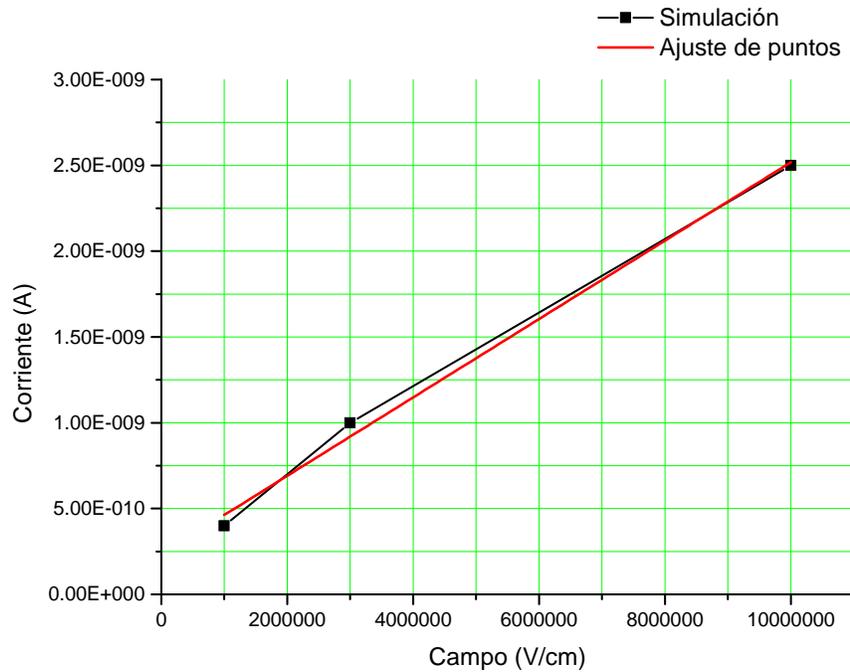


Figura 3.22: Corriente en función del campo eléctrico aplicado. En esta gráfica se muestra el ajuste lineal realizado de los datos en el rango de campos bajos aplicados desde  $1 \times 10^5$  V/cm hasta  $1 \times 10^{6.5}$  V/cm.

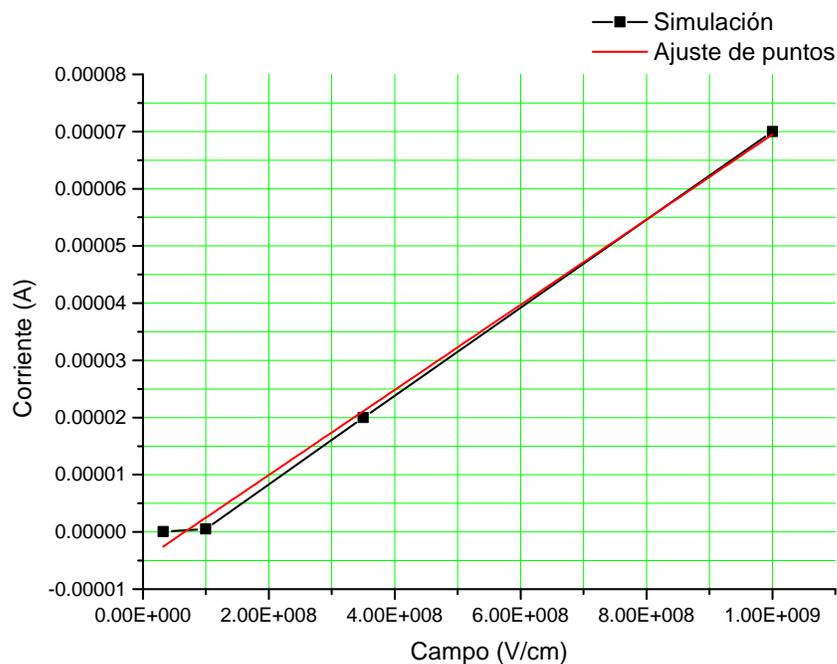


Figura 3.23: Corriente en función del campo eléctrico aplicado. En esta gráfica se muestra el ajuste lineal realizado de los datos en el rango de campos altos aplicados desde  $1 \times 10^7$  V/cm hasta  $1 \times 10^9$  V/cm.

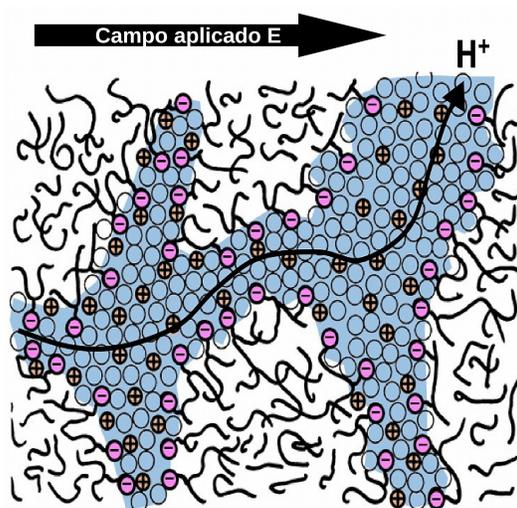


Figura 3.24: Esquema ilustrativo del camino que debe recorrer un protón para transportarse a través de los canales hidrofílicos, al aplicarse un campo eléctrico externo.

### 3.4. Conclusiones

Se estudió la distribución espacial de moléculas de agua dentro de los canales hidrofílicos de la membrana de Nafion mediante simulaciones computacionales, utilizando un modelo propuesto de canal cilíndrico.

Se calcularon distancias promedio de los átomos de hidrógeno y oxígeno del agua a los átomos de oxígeno y azufre pertenecientes a los grupos sulfonatos de la membrana de Nafion, para distintos grados de humedad y se observó que las moléculas de agua presentan una orientación espacial preferencial alrededor de los grupos sulfonatos al formar la primera capa de solvatación.

Por otra parte, observando los fotogramas de las simulaciones realizadas, fue posible apreciar las distintas poblaciones de agua que se observaron en el estudio realizado mediante NMR en el capítulo 2, en donde fue posible distinguir moléculas de agua ligadas a las paredes y cercanas a los grupos sulfonatos, moléculas de agua débilmente ligadas las cuales están más alejadas de estos grupos y moléculas de agua que se comportan como moléculas de agua libres formando un bulk, en el centro del canal hidrofílico.

Además, se determinó la conductividad protónica de Nafion a 25°C y humedad relativa del 100 %, simulando la aplicación de un campo eléctrico externo.

Se observaron dos regímenes para la conductividad protónica, un régimen a campos eléctricos bajos y otro a campos eléctricos altos.

En el rango de campos eléctricos aplicados desde  $1 \times 10^5$  V/cm hasta  $1 \times 10^{6,5}$  V/cm se observó poca estadística en los datos. Para este rango de campos eléctricos se calculó una conductividad protónica de  $1,2 \pm 0,1$  mS/cm, la cual es menor a la que se observa experimentalmente, cuyo valor ronda los 0,1 S/cm, esto puede deberse a la falta de estadística obtenida para campos eléctricos bajos.

En el rango entre  $1 \times 10^7$  V/cm hasta  $1 \times 10^9$  V/cm se obtuvo un comportamiento con mejor estadística en los datos a partir del cual se calculó una conductividad protónica cuyo valor fue  $0,38 \pm 0,02$  S/cm. Este valor de conductividad protónica obtenido es más cercano al valor experimental observado en la literatura.

Para campos aplicados en el rango de  $1 \times 10^{8,5}$  V/cm hasta  $1 \times 10^{10}$  V/cm se observó que el modelo de canal propuesto llega al límite difusional, a partir del cual la densidad de corriente presenta una cota superior para su valor ( $2 \times 10^{-4}$  A) y para campos por encima de  $1 \times 10^{10}$  V/cm la curva presenta una saturación, debida a la ruptura de moléculas de agua, produciéndose electrólisis.



# Capítulo 4

## Efecto del tratamiento ácido sobre propiedades fisicoquímicas de membranas conductoras de protones.

En este capítulo se muestran resultados del efecto de un tratamiento de ácido, sobre las propiedades fisicoquímicas de membranas de Nafion 117, de Dupont, y F-14100 y F-1850, de Fumatech. Se realizaron mediciones de conductividad protónica, capacidad de absorción de agua y cristalinidad.

### 4.1. Introducción

Autores como Zawodzinski et al. [122] estudiaron la capacidad de absorción de agua de la membrana de Nafion variando parámetros tales como la temperatura y la humedad relativa. Estos autores demostraron que el pre-tratamiento realizado sobre las membranas es decisivo en la capacidad de absorción de agua de las mismas. Varios grupos de investigación aplican peróxido de hidrógeno para eliminar las impurezas orgánicas en las membranas. Además, se aplican varios procesos de lavado con agua desionizada durante el pre-tratamiento. El paso más importante es la protonación de los grupos sulfonatos. Los procedimientos de pre-tratamiento difieren con respecto a la duración, temperatura, tipos y concentraciones de ácido.

El pre-tratamiento realizado sobre las membranas, tiene como objetivo protonar los grupos sulfonatos, y producir micro hidrólisis ácida en el polímero, con el fin de obtener una mejor conexión entre los dominios hidrofílicos, y una mayor capacidad de absorción de agua [48].

La absorción de moléculas de agua produce un hinchamiento de los dominios hidrofílicos proporcionando caminos para el transporte de protones y difusión de agua entre dominios hidrofóbicos [123]. En la fig 4.1 se muestra un esquema del efecto que produce el pre-tratamiento sobre las membranas. La fig 4.2 muestra un esquema del proceso de hidratación en membranas.

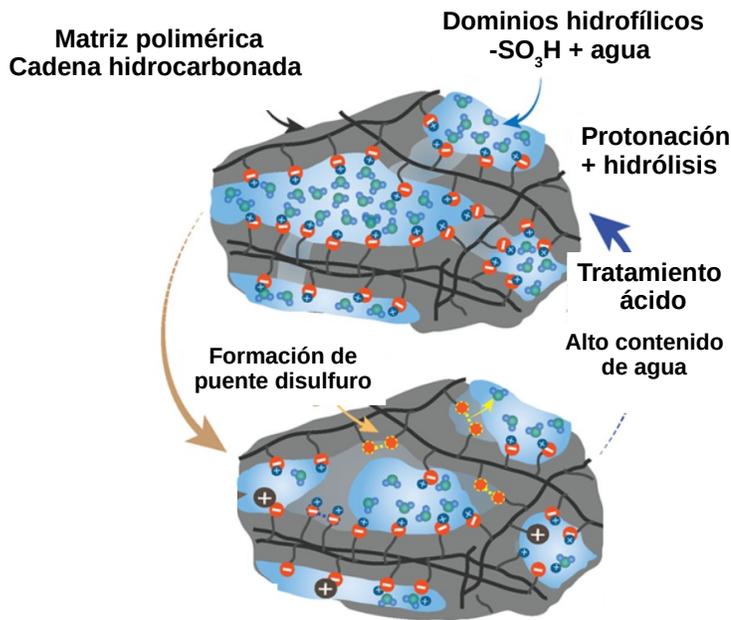


Figura 4.1: Esquema del efecto del pre-tratamiento sobre membranas de Nafion. En este esquema se puede apreciar que el tratamiento ácido aplicado sobre la membrana, degrada partes del polímero pertenecientes a la fase hidrofóbica, y por consiguiente se logra una mejor conexión entre los dominios hidrofílicos, además de una mayor capacidad de absorción de agua, debido a que el espacio perteneciente a la fase hidrofóbica que fue degradado, pasa a formar parte del espacio de los dominios hidrofílicos en la membrana.

Existen pocos trabajos en donde se estudie la influencia del pre-tratamiento ácido en la conductividad protónica, capacidad de absorción de agua y cristalinidad, de membranas de intercambio protónico. En este trabajo, se estudió el efecto del pre-tratamiento ácido, sobre muestras de membranas fluoradas de Nafion 117, F-14100 y F-1850. Se realizó un tratamiento sobre las muestras de membranas con diferentes soluciones de ácidos de concentración 1M, a  $80^\circ\text{C}$ , durante 12h y se realizaron mediciones de la conductividad protónica, capacidad de absorción de agua y cristalinidad.

## 4.2. Experimental

### 4.2.1. Preparación de muestras: tratamiento de activación

Se tomaron muestras de membranas de Nafion 117 de Dupont, F-1850 y F-14100 de la empresa Fumatech de aproximadamente  $1 \times 5 \text{cm}^2$ , y se las trató de la siguiente manera:

Se introdujeron las muestras dentro de tubos de ensayo, luego a cada muestra de membrana se le realizó un tratamiento diferente, los ácidos utilizados fueron  $\text{HNO}_3$

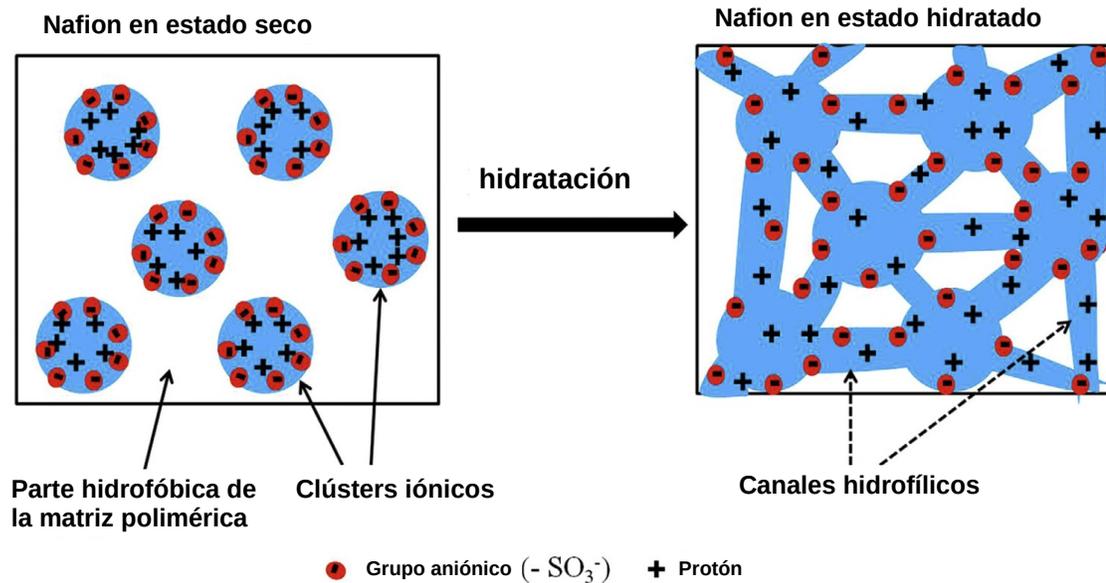


Figura 4.2: Esquema del proceso de hidratación en membranas de Nafion. En este esquema se puede apreciar que al aumentar el grado de hidratación se produce un hinchamiento de los canales hidrofílicos y una mejor conexión entre los mismos.

(ácido nítrico), HCl (ácido clorhídrico) y  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (ácido sulfúrico), en concentración 1M. Cada tubo de ensayo fue rotulado según la membrana y ácido utilizado para su tratamiento, posteriormente se introdujeron durante 12hs a  $80^\circ\text{C}$  en una incubadora de baño de agua serie BT25 marca Yamanto. Una vez finalizado este tratamiento, las muestras fueron lavadas para quitar los restos de ácido con agua milliQ y se dejaron reposando en agua, para posteriormente realizar las distintas mediciones. En la tabla 4.1 se muestra el etiquetado e identificación de muestras tratadas y sin tratar:

## 4.3. Métodos y técnicas utilizadas

### 4.3.1. Mediciones de conductividad protónica

El equipamiento utilizado para realizar las mediciones de conductividad protónica fue:

- Dos multímetros ZR-161 marca Zurich
- Fuente de corriente directa (HY3005D)
- Termómetro de Hg de apreciación  $0,2^\circ\text{C}$
- Sensor de humedad marca Pasco Scientific Workshop, con sensor de rango entre 0-100 % de humedad relativa.
- Dispositivo de cuatro puntas desarrollado para tal propósito.

Tabla 4.1: Etiquetado e identificación de muestras tratadas y sin tratar.

Membrana	Solución ácida utilizada
<i>N0</i>	sin tratar
<i>NCl10</i>	HCl 1M
<i>NS10</i>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1M
<i>NN10</i>	HNO <sub>3</sub> 1M
<i>F0</i>	sin tratar
<i>FCl10</i>	HCl 1M
<i>FS10</i>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1M
<i>FN10</i>	HNO <sub>3</sub> 1M
<i>G0</i>	sin tratar
<i>GCl10</i>	HCl 1M
<i>GS10</i>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1M
<i>GN10</i>	HNO <sub>3</sub> 1M

En la fig. 4.3 se muestra una fotografía del dispositivo experimental desarrollado para medir la conductividad protónica en muestras de membranas.

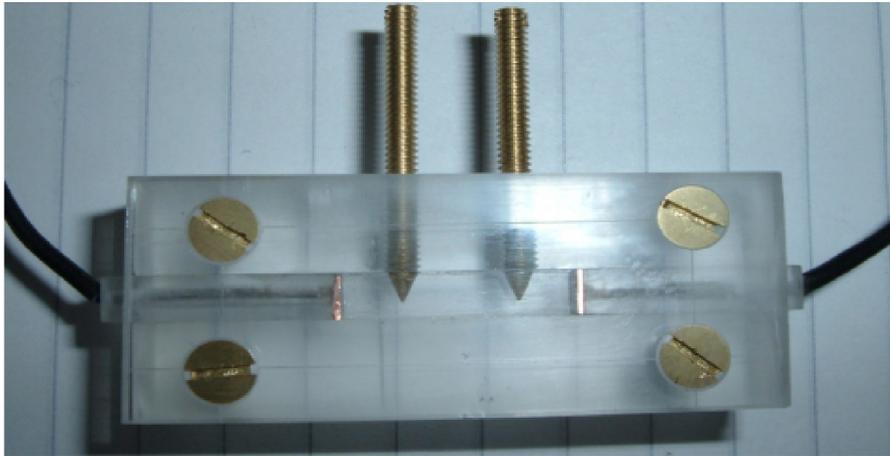


Figura 4.3: Fotografía del dispositivo desarrollado para mediciones de conductividad protónica en membranas.

La fig. 4.4 muestra un esquema del circuito de conexiones realizado.

Para medir la conductividad de las membranas se utilizó el método de cuatro puntas (ver capítulo 1) haciendo uso de la ecuación:

$$J = \frac{I}{Hb} = \sigma \times \frac{V}{l} = \sigma \times E \quad (4.1)$$

donde  $I$  es la corriente,  $H$  el espesor de la membrana (dado por el fabricante),  $b$  es el ancho de la muestra de membrana,  $l$  es la separación entre los dos tornillos

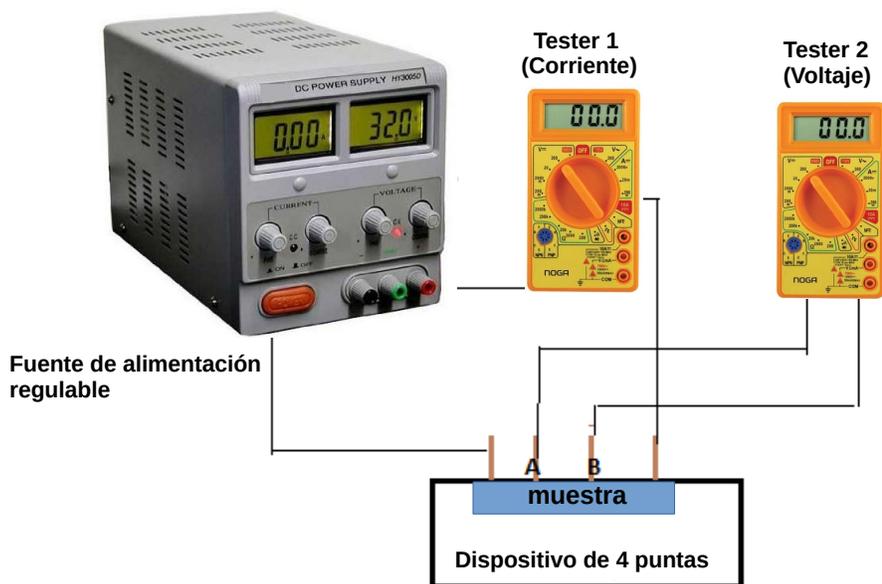


Figura 4.4: Esquema del circuito de conexiones utilizado para la medición de conductividad en muestras de membranas.

A y B que se muestra en la figura 4.4,  $V$  es la caída de potencial en  $l$ , y  $\sigma$  es la conductividad.

La medición se llevó a cabo realizando una rampa de valores de voltaje aplicados mediante la fuente externa y para cada valor de voltaje aplicado se midió la corriente y la caída de potencial entre las puntas A y B sobre la muestra.

A partir de los valores obtenidos y utilizando la ecuación 4.1, se realizó un ajuste lineal cuya pendiente es la conductividad protónica.

#### 4.3.2. Mediciones de capacidad de absorción de agua

Para medir la capacidad de absorción de agua se realizó el siguiente procedimiento:

Se extrajo de cada tubo el contenido de solución ácida, se lavaron las muestras con agua milliQ para quitar los restos de ácido, luego se llenaron los tubos con agua milliQ y se dejaron reposar durante una semana en agua milliQ, para asegurar que las membranas se encuentren totalmente hidratadas.

Posteriormente para calcular el valor de capacidad de absorción de agua, cada muestra era extraída del tubo con agua milliQ e inmediatamente era pesada en una balanza analítica, a partir de ese momento se media el valor de la masa en forma sucesiva a lo largo del tiempo, hasta alcanzar un valor estable la misma, luego de esto, las muestras se introdujeron en un horno a  $70^{\circ}\text{C}$ , durante 12h para terminar su secado. Finalmente aplicando la ecuación (1.2), se calculó la capacidad de absorción de agua.

### 4.3.3. Análisis de la cristalinidad de membranas mediante XRD

Se tomaron trozos de alrededor de  $1\text{cm}^2$  de muestras de Nafion 117 tratadas y sin tratar, y se analizaron en un difractómetro Philips PW1800/10.

Para lograr el ajuste de los difractogramas obtenidos se realizaron los siguientes pasos:

1- Se sustrajo la radiación de fondo.

2- Se realizó un cambio de variable utilizando la longitud de onda correspondiente a la línea  $K_{\alpha_2} = 0,1544\text{ nm}$  del Cu utilizando la ecuación:

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \text{sen}(\theta) \quad (4.2)$$

3- Se ajustaron dos picos gaussianos en  $q = 11,6\text{ nm}^{-1}$  y  $q = 12,4\text{ nm}^{-1}$ .

4- Mediante estos datos obtenidos del ajuste, se calcularon los valores de  $q^2 I_c(q)$  y  $q^2 I_t(q)$  donde  $I_c$  e  $I_t$  corresponden a la intensidad de la fase cristalina y total respectivamente.

5- Se integraron los valores calculados en el punto 4, y se calcularon los valores de cristalinidad utilizando la siguiente ecuación:

$$\chi_c = \frac{\int q^2 I_c(q) dq}{\int q^2 I_T(q) dq} \quad (4.3)$$

## 4.4. Resultados y discusión

### 4.4.1. Conductividad protónica

Los resultados obtenidos para muestras tratadas y sin tratar, a humedad ambiente y totalmente hidratadas se muestran a continuación:

En las figs. 4.5, 4.6 y 4.7, se muestran gráficas de densidad de corriente en función del campo aplicado, a partir del ajuste realizado sobre estos datos, calculando su pendiente, se obtuvieron valores de conductividad protónica para muestras de membranas a humedad ambiente.

En las figs. 4.8, 4.9 y 4.10, se muestran gráficas de densidad de corriente en función del campo aplicado, a partir del ajuste realizado sobre estos datos, calculando su pendiente, se obtuvieron valores de conductividad protónica para muestras de membranas totalmente hidratadas.

Como puede apreciarse en las distintas figuras, se logró un buen ajuste de los datos obtenidos.

En la tabla 4.2 se muestran valores de conductividad protónica en S/cm para muestras de membranas a humedad ambiente y totalmente hidratadas.

En la fig. 4.11 se muestra un histograma de conductividad protónica para muestras de membranas tratadas y sin tratar, a humedad ambiente y totalmente hidratadas.

En este trabajo se obtuvo un valor promedio de conductividad para muestras de Nafion tratadas a humedad ambiente de  $0,0165\text{ S/cm}$ , comparando con otros

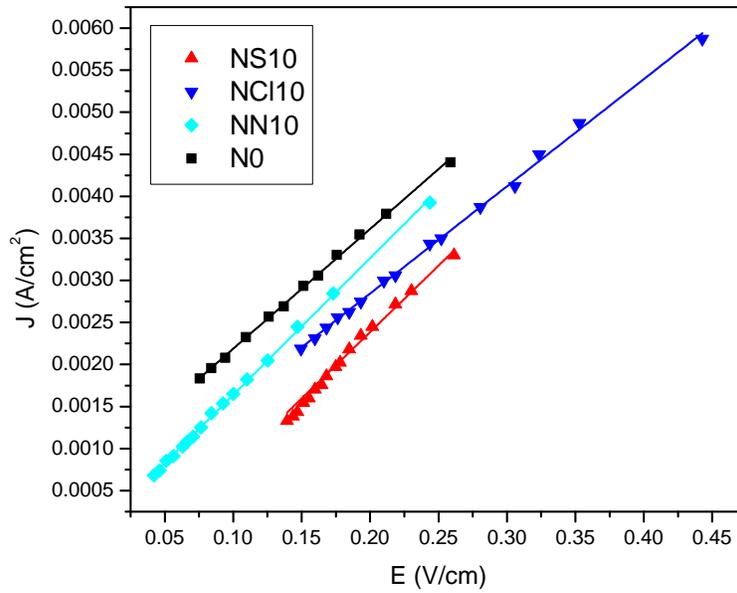


Figura 4.5: Densidad de corriente en función del campo aplicado para la membrana de Nafion a humedad ambiente.

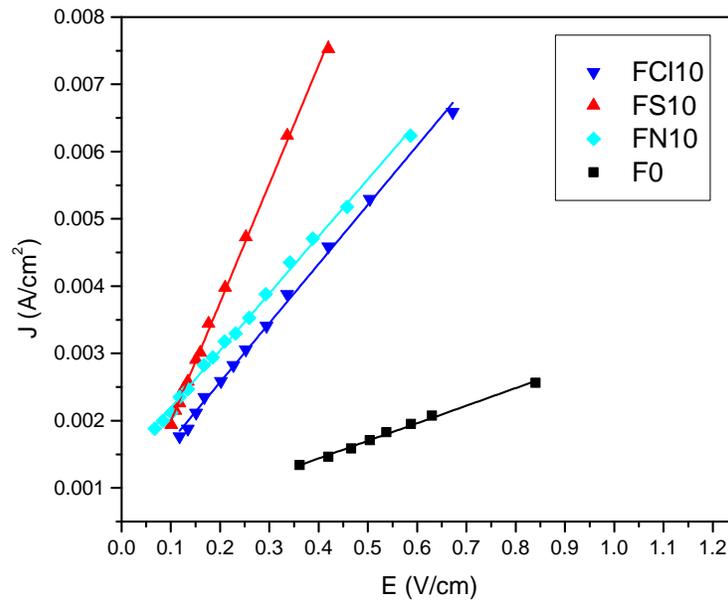


Figura 4.6: Densidad de corriente en función del campo aplicado para la membrana F-14100 a humedad ambiente.

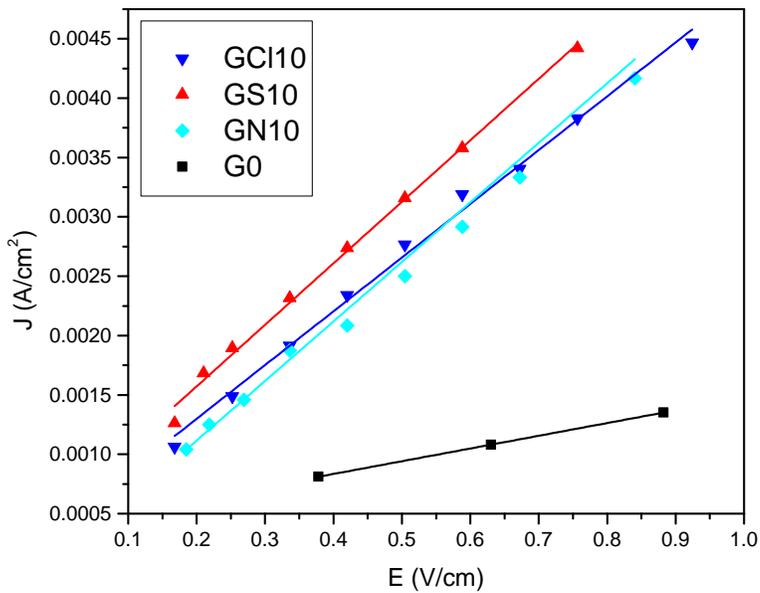


Figura 4.7: Densidad de corriente en función del campo aplicado para la membrana F-1850 a humedad ambiente.

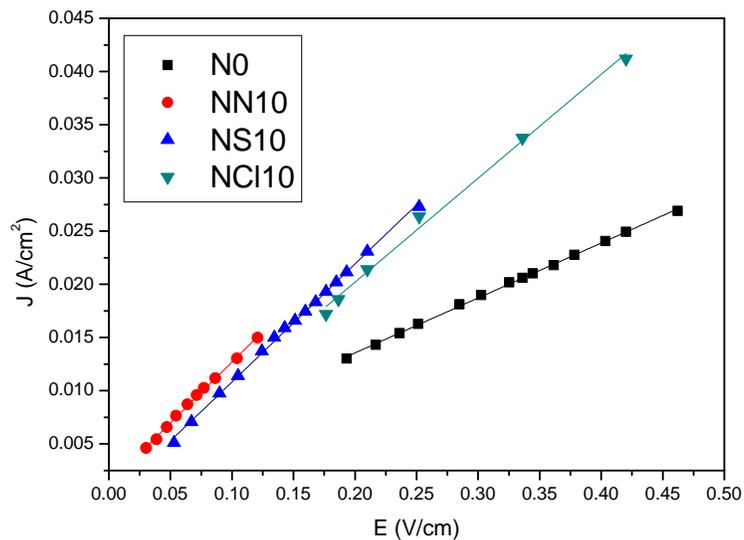


Figura 4.8: Densidad de corriente en función del campo aplicado para la membrana de Nafion totalmente hidratada.

autores, Siroma et al. [126] obtubieron un valor de 0,0276 S/cm, Sayadi et al. [127] de 0,0108 S/cm y Boutsika et al. [104] de 0,013 S/cm. El valor obtenido en nuestro

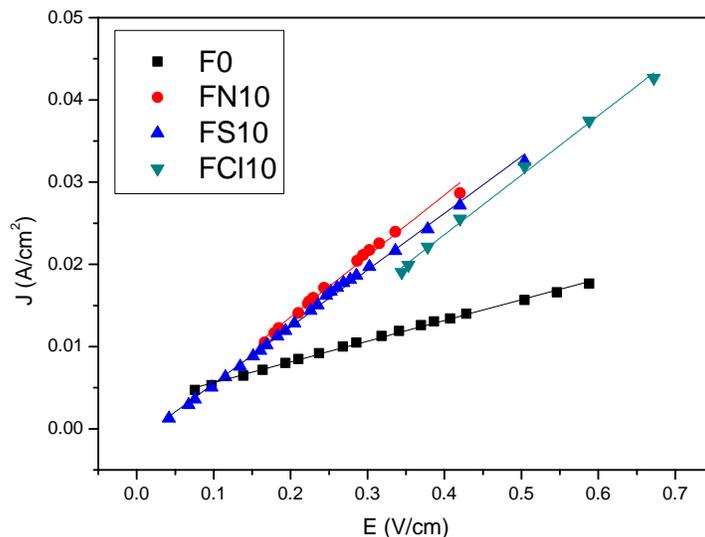


Figura 4.9: Densidad de corriente en función del campo aplicado para la membrana F-14100 totalmente hidratada.

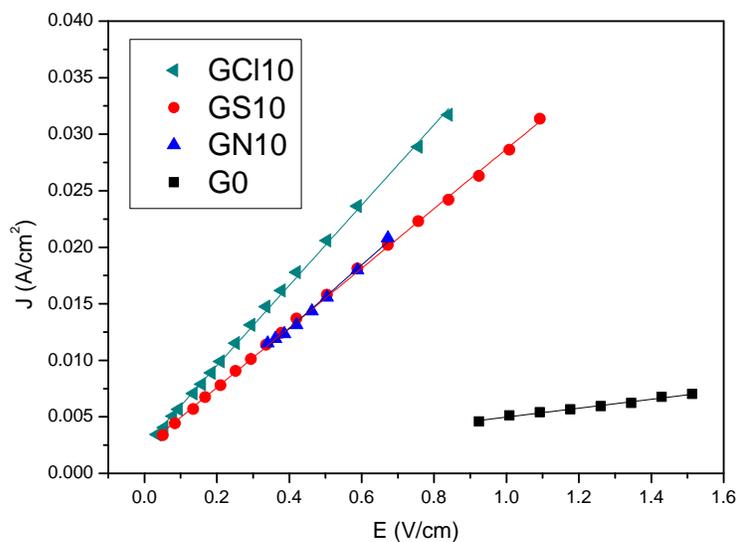


Figura 4.10: Densidad de corriente en función del campo aplicado para la membrana F-1850 totalmente hidratada.

trabajo se encuentra dentro del rango de valores informados por dichos autores.

A partir de los datos obtenidos, se puede observar que las muestras de membranas totalmente hidratadas conducen mejor que las muestras a humedad ambiente. Esto era de esperarse, ya que la conducción de los protones a través de la membrana

Tabla 4.2: Conductividad protónica ( $\sigma$ ) en mS/cm para muestras de membranas a humedad ambiente y totalmente hidratadas.

Membrana	$\sigma$ [mS/cm] a humedad ambiente	$\sigma$ [mS/cm] totalmente hidratadas
N0	$14,3 \pm 0,2$	$51,6 \pm 0,4$
NCI10	$12,8 \pm 0,1$	$97 \pm 3$
NS10	$16,8 \pm 0,4$	$110 \pm 1$
NN10	$18,7 \pm 0,1$	$114 \pm 2$
F0	$2,6 \pm 0,1$	$25,2 \pm 0,3$
FCI10	$8,8 \pm 0,1$	$72 \pm 2$
FS10	$17,6 \pm 0,2$	$68,9 \pm 0,7$
FN10	$8,5 \pm 0,1$	$74 \pm 2$
G0	$1,1 \pm 0,1$	$3,9 \pm 0,2$
GCI10	$4,5 \pm 0,1$	$35,5 \pm 0,3$
GS10	$5,2 \pm 0,1$	$26,3 \pm 0,2$
GN10	$4,6 \pm 0,1$	$28,1 \pm 0,9$

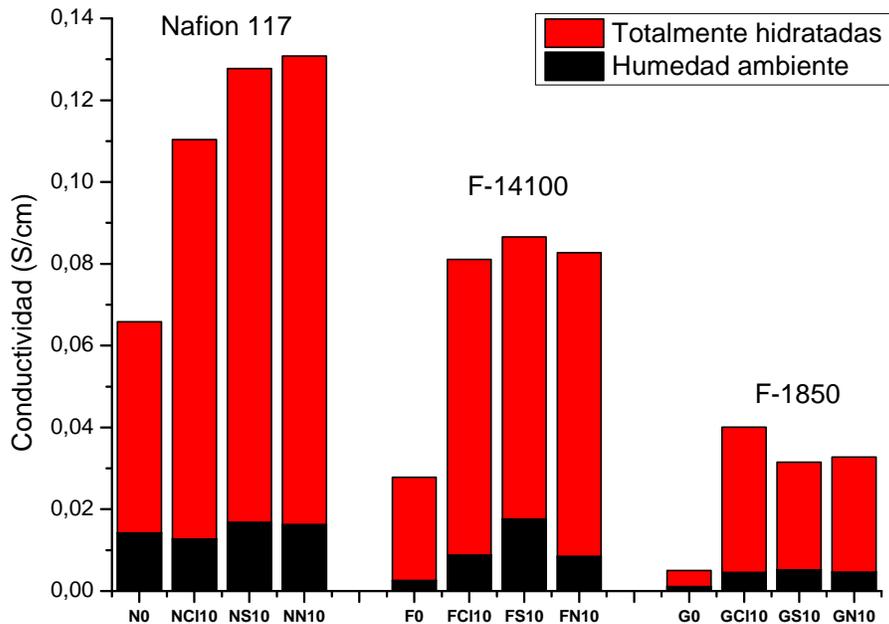


Figura 4.11: Histograma de conductividad para membranas de Nafion, F-14100 y F-1850, tratadas y sin tratar a humedad ambiente y totalmente hidratadas.

es proporcional a su contenido de agua. Por otro lado se puede apreciar que las muestras tratadas, tienen mayor conductividad que las muestras no tratadas. Esto puede ser explicado, debido a que el tratamiento ácido produce una mejor conexión entre los dominios hidrofílicos, debido a las microdegradaciones que realiza y consecuentemente el espacio que ocupaba el polímero que fue degradado, puede ser ocupado con moléculas de agua por lo cual aumenta la capacidad de absorción de agua, y esto explica el mayor valor de conductividad obtenido. Para la membrana de Nafion 117, el valor de conductividad se incrementó aproximadamente un 110 %, en el caso de la membrana F-14100 este valor se incrementó  $\sim 180\%$  y para la membrana F-1850 su incremento fue de  $\sim 650\%$ .

Los valores de conductividad obtenidos en este trabajo para muestras de Nafion a humedad ambiente y totalmente hidratadas, son consistentes con los valores informados por Kuwertz et al. [46]. Por otro lado Napoli et al. [49] informaron valores de 0,2492 S/cm para muestras de Nafion tratadas con ácido nítrico y 0,1026 S/cm para muestras tratadas con ácido sulfúrico, el valor obtenido en este trabajo para muestras de Nafion tratadas con ácido nítrico fue de 0,114 S/cm y 0,110 S/cm para muestras tratadas con ácido sulfúrico.

Otros autores tales como Affoune et al. [128] obtuvieron 0,1013 S/cm, Jiang et al. [129] 0,1 S/cm, Kopitzke et al. [130] 0,092 S/cm y Li et al. [131] 0,095 S/cm para muestras de Nafion tratadas 100 % hidratadas, los cuales están en total acuerdo con los valores obtenidos en este trabajo.

Se observó que el valor obtenido por Napoli et al. [49] para muestras de Nafion tratadas con ácido nítrico es el doble del valor obtenido en este trabajo y supera el valor promedio de conductividad de muestras de Nafion totalmente hidratadas que se encuentran en la literatura.

Para la membrana F-1850 de Fumatech los valores de conductividad obtenidos en este trabajo en muestras 100 % húmedas, son levemente menores al valor informado por Baglio et al. [124] y Arico et al. [125] cuyo valor fue 0,058 S/cm.

Se observó además, que las muestras de membranas son polarizables, y se necesita un cierto campo inicial aplicado para que las moléculas de agua en su interior puedan acomodarse a lo largo del campo eléctrico aplicado y a partir de campos por encima del campo de polarización es posible observar la linealidad en las gráficas de densidad de corriente en función del campo aplicado. Esto explica el por que las gráficas de densidad de corriente en función del campo aplicado no pasan por el origen de coordenadas ( $x=0$ ,  $y=0$ ), tal como puede predecirse a partir de la ecuación 4.1. Este comportamiento también fue observado mediante las simulaciones computacionales mostradas en el capítulo 3.

#### 4.4.2. Capacidad de absorción de agua

En la tabla 4.3 se muestran los valores obtenidos para la capacidad de absorción de agua para las distintas muestras.

Tabla 4.3: Capacidad de absorción de agua ( $WU(\%)$ ).

Membrana	$WU(\%)$
<i>N0</i>	$(19,0 \pm 0,2)$
<i>NS10</i>	$(21,6 \pm 0,1)$
<i>NCI10</i>	$(21,9 \pm 0,1)$
<i>NN10</i>	$(22,1 \pm 0,1)$
<i>F0</i>	$(13,6 \pm 0,3)$
<i>FCI10</i>	$(17,1 \pm 0,2)$
<i>FS10</i>	$(17,2 \pm 0,3)$
<i>FN10</i>	$(16,2 \pm 0,2)$
<i>G0</i>	$(5,0 \pm 0,4)$
<i>GCI10</i>	$(8,4 \pm 0,3)$
<i>GS10</i>	$(8,5 \pm 0,3)$
<i>GN10</i>	$(7,4 \pm 0,3)$

En las figs. 4.12, 4.13 y 4.14, se muestran gráficas de evolución de la masa en función del tiempo, para muestras de membranas desde totalmente hidratadas hasta secas.

Observando los datos obtenidos de capacidad de absorción de agua, se puede apreciar que las muestras tratadas, absorben mayor cantidad de agua que las muestras sin tratar. Este resultado era de esperarse, esto es debido a que el espacio perteneciente al polímero que fue degradado, pasa a formar parte del dominio hidrofílico, aumentando su capacidad de absorción de agua, tal como se comentó anteriormente. Para la membrana de Nafion el valor de la capacidad de absorción de agua se incrementó aproximadamente un 16 %, para la membrana F-14100 este valor se incrementó alrededor de un 25 % y para la membrana F-1850 este incremento fue de aproximadamente un 60 %.

Kopitzke et al. [130] obtuvieron un valor de capacidad de absorción de agua de 21 %. Por otro lado el valor informado por Park et al. [132] y Xi et al. [133] fue de 24,5 % y 26 % para muestras de Nafion tratadas. En este trabajo se obtuvo un valor promedio de 21,86 %, tomando los valores de capacidades de absorción de agua de las distintas muestras de Nafion tratadas, el cual se encuentra dentro del rango de valores informados por estos autores.

Por otro lado comparando datos de la pérdida de masa de las membranas en función del tiempo, se observó que la cinética de deshidratación es más rápida en la membrana F-1850, en comparación con la F-14100 y la membrana de Nafion. Esto demuestra que la membrana F-1850 se deshidrata más rápidamente que las otras membranas. Esto puede deberse por un lado a la afinidad de cada membrana para retener el agua y por otro lado debido al espesor de cada una de estas membranas.

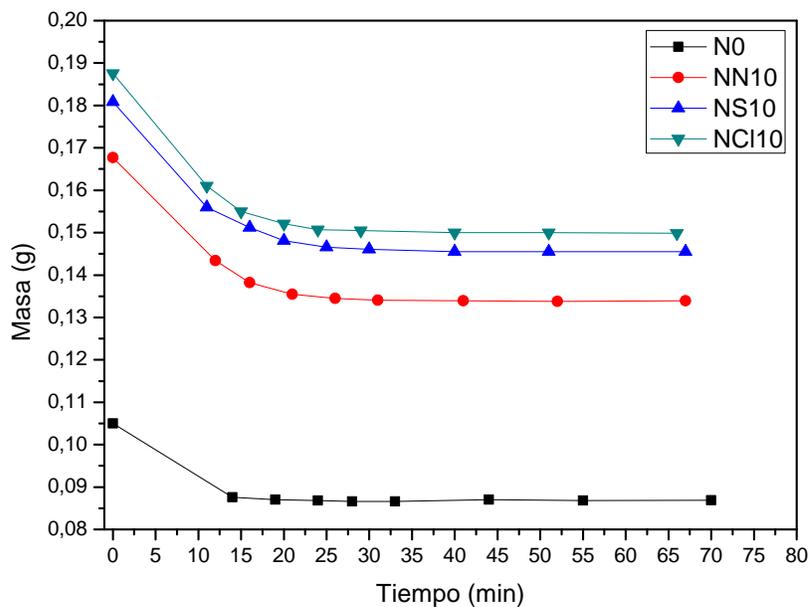


Figura 4.12: Evolución de la masa en función del tiempo para la membrana de Nafion.

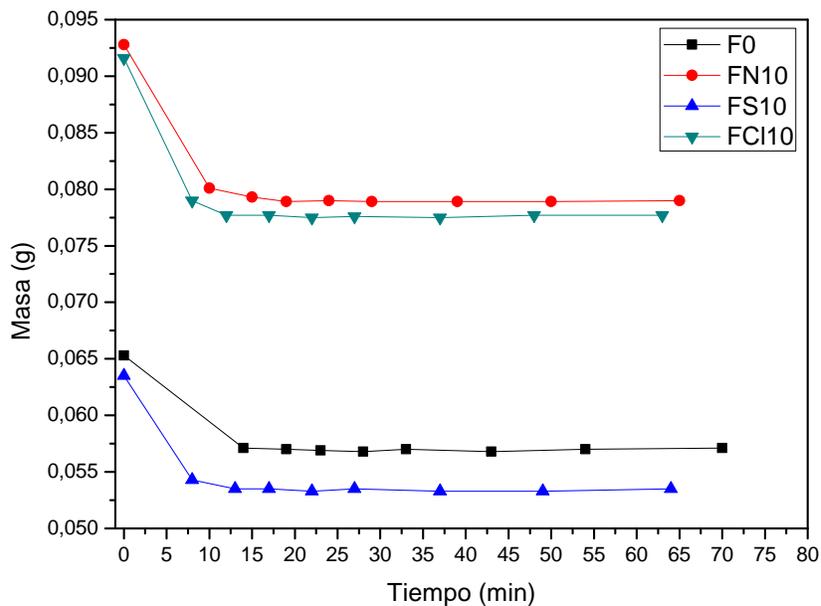


Figura 4.13: Evolución de la masa en función del tiempo para la membrana F-14100.

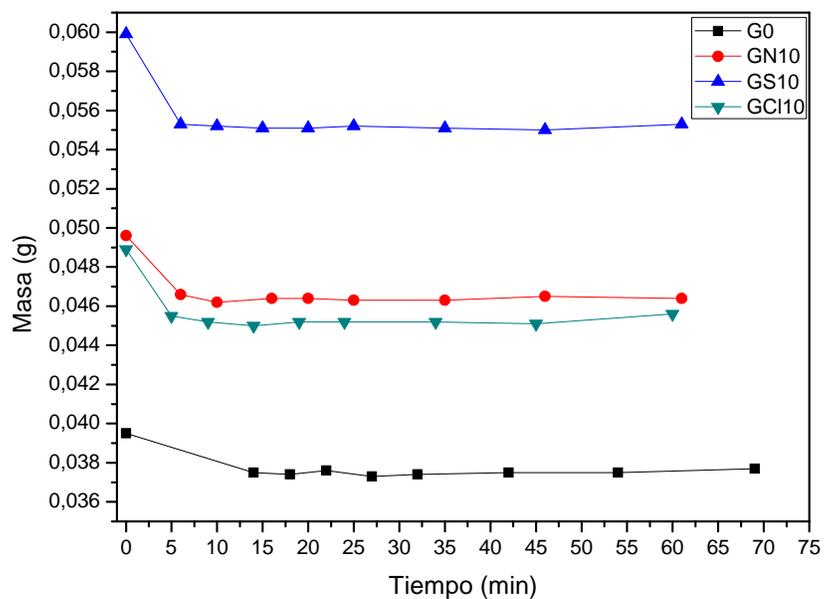


Figura 4.14: Evolución de la masa en función del tiempo para la membrana F-1850.

Las membranas más gruesas tienen una cinética de deshidratación más lenta ya que generalmente las mismas pueden absorber mayor cantidad de agua.

En la fig. 4.15 se muestra un histograma de capacidad de absorción de agua para las membranas tratadas y sin tratar.

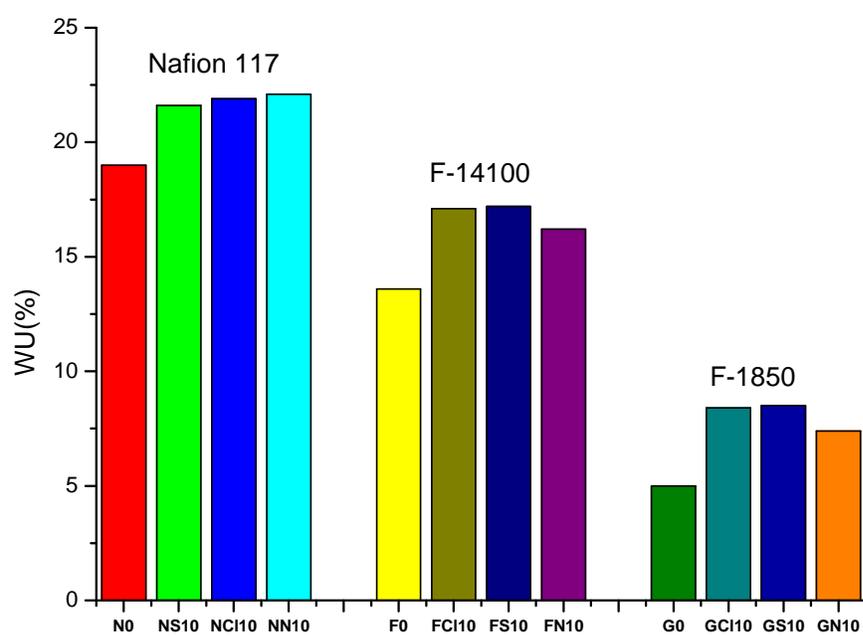


Figura 4.15: Histograma de capacidad de absorción de agua para muestras tratadas y sin tratar.

### 4.4.3. Cristalinidad

En la fig. 4.16, se muestra un difractograma de rayos x completo de nafion 117.

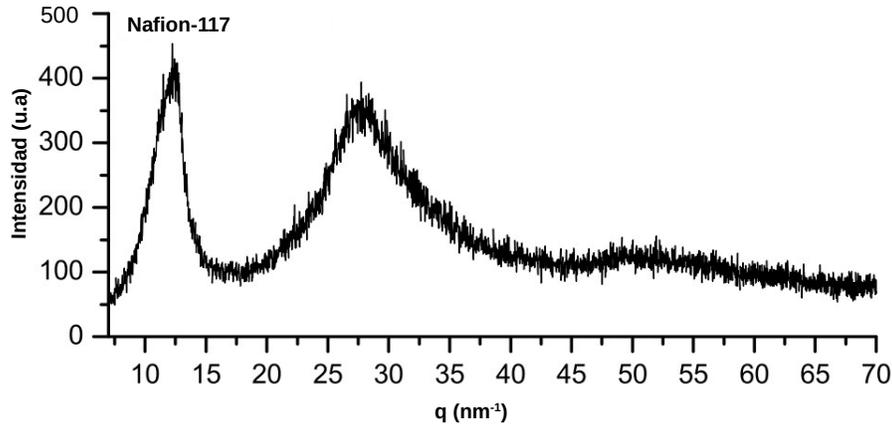


Figura 4.16: Difractograma de rayos x completo de Nafion 117.

La fig. 4.17, muestra un difractograma de rayos x, en el rango de  $q$  entre 7 y 18  $\text{nm}^{-1}$ , donde se observan los puntos experimentales, el ajuste total de los puntos y el ajuste realizado sobre las fases amorfa y cristalina para la membrana de Nafion sin tratar.

Desde la fig. 4.18 hasta la fig. 4.20 se muestran difractogramas de rayos x, en el rango de  $q$  entre 7 y 18  $\text{nm}^{-1}$ , donde se observan los puntos experimentales, el ajuste total de los puntos y el ajuste realizado sobre las fases amorfa y cristalina para la membrana de Nafion bajo los distintos pre-tratamientos.

Los valores de cristalinidad obtenidos ( $\chi_c$ ), para muestras de Nafion 117, tratadas y sin tratar, se pueden apreciar en la tabla 4.4.

Tabla 4.4: Valores de cristalinidad  $\chi_c$

Membrana	$\chi_c$
<i>N0</i>	$0,18 \pm 0,02$
<i>NS10</i>	$0,15 \pm 0,01$
<i>NCl10</i>	$0,16 \pm 0,02$
<i>NN10</i>	$0,14 \pm 0,01$

Como puede observarse a partir de la tabla 4.4, el tratamiento realizado sobre las muestras de Nafion, produce una pérdida de la cristalinidad en las mismas. Se puede apreciar que bajo el tratamiento con HCl, la pérdida de cristalinidad fue de  $\sim 11\%$ , un  $\sim 16\%$  para la muestra tratada con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y un  $\sim 22\%$  para la muestra tratada con  $\text{HNO}_3$ .

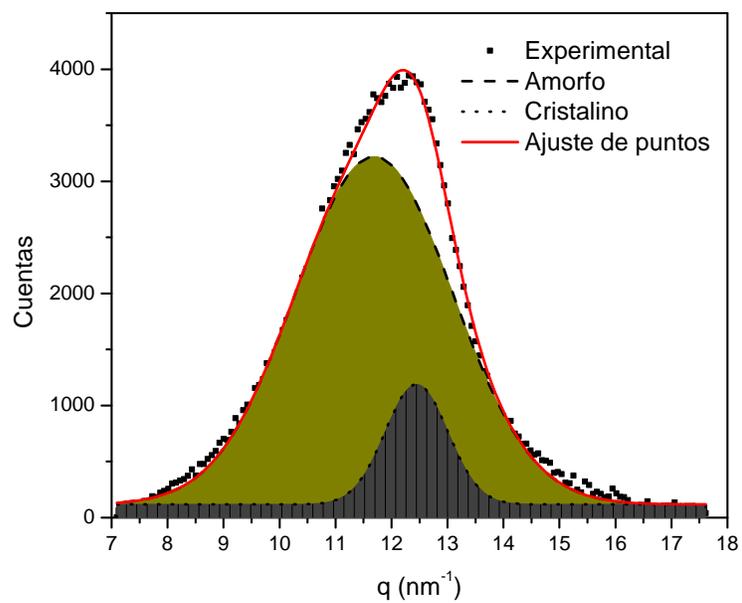


Figura 4.17: Difractograma de rayos x, en el rango de  $q$  entre 7 y 18 nm<sup>-1</sup> para la membrana de Nafion sin tratar.

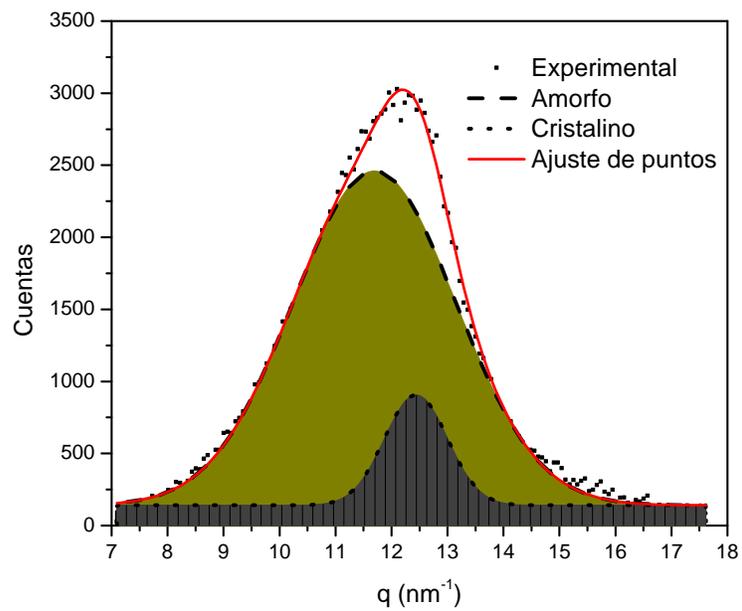


Figura 4.18: Difractograma de rayos x, en el rango de  $q$  entre 7 y 18 nm<sup>-1</sup> para la membrana de Nafion tratada con HCl 1M.

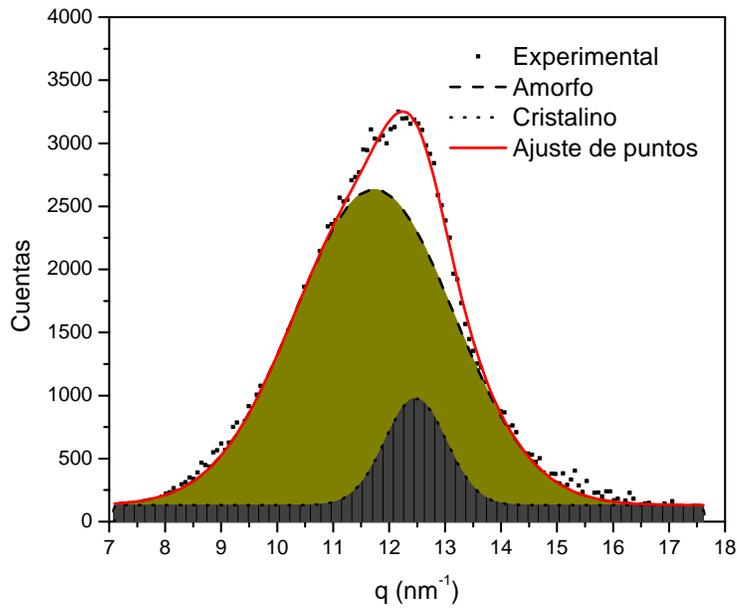


Figura 4.19: Difractograma de rayos x, en el rango de  $q$  entre 7 y 18 nm<sup>-1</sup> para la membrana de Nafion tratada con HNO<sub>3</sub> 1M.

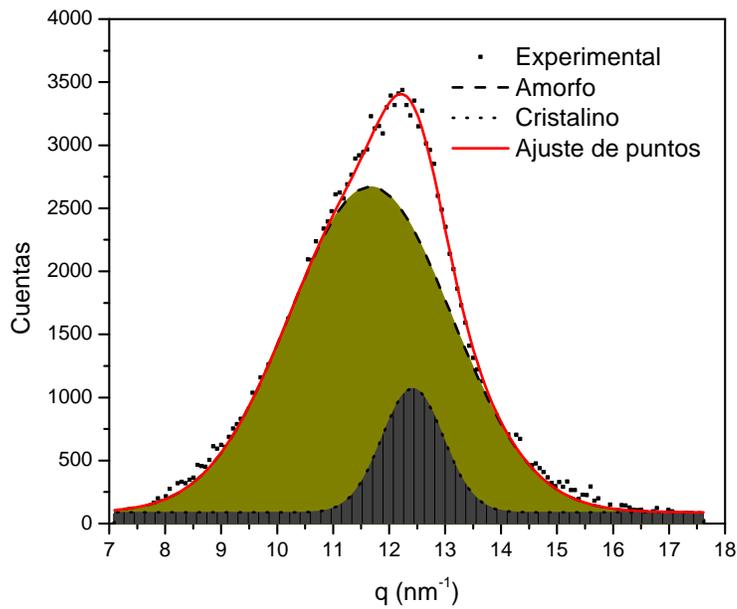


Figura 4.20: Difractograma de rayos x, en el rango de  $q$  entre 7 y 18 nm<sup>-1</sup> para la membrana de Nafion tratada con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M.

## 4.5. Conclusiones

Mediante el estudio realizado se observó una mejora en las propiedades fisico-químicas de interés para una membrana de uso en celdas de combustible de intercambio protónico. Se concluyó que las membranas tratadas poseen mayor capacidad de absorción de agua que las membranas sin tratar.

La cristalinidad se vio afectada en las muestras tratadas, observando una pérdida de la misma, debido a la degradación por efecto del tratamiento ácido en los cristales del polímero.

El valor de la conductividad protónica se incrementó en las muestras tratadas, y este incremento es más notorio en las muestras totalmente hidratadas.

Además de esto, se observó que los resultados obtenidos por el tratamiento ácido sobre las muestras de membranas, presentan una relación entre sí, debido a que una pérdida de cristalinidad en el polímero, dando lugar a la formación de polímero amorfo y posiblemente a la formación de nuevos dominios hidrofílicos, dando lugar a un aumento en la capacidad de absorción de agua, y estos cambios producidos en la membrana, se ven reflejados en un aumento de la conductividad protónica.



# Capítulo 5

## Estructura de canales en membranas de Nafion mediante SAXS

En este capítulo se muestran resultados obtenidos de mediciones de dispersión de rayos x a bajo ángulo (SAXS) y simulaciones Monte Carlo de patrones 2D para membranas de Nafion 117. Se realizaron experimentos con radiación de sincrotrón para diferentes condiciones de humedad. Los perfiles experimentales se ajustaron mediante simulaciones basadas en un nuevo modelo estructural el cual contiene: una matriz de polímero amorfo, cristales de polímero y canales de tipo núcleo-coraza conformados por cilindros con un núcleo de agua y una capa polimérica compuesta por una cadena fluorocarbonada con ramificaciones sulfonadas. Para cada condición experimental se optimizaron los parámetros geométricos que intervinieron en las simulaciones de los patrones de SAXS. El modelo propuesto se utilizó para describir los perfiles de SAXS en las distintas condiciones de humedad estudiadas.

### 5.1. Introducción

La morfología de las membranas de Nafion es un tema de continua investigación debido a su fuerte influencia en su propiedades fisicoquímicas. Las estabildades mecánica, térmica y oxidativa de las membranas de Nafion se relacionan directamente con la estructura del polímero, aunque la relación entre su nanoestructura y la conductividad protónica aún no está del todo clara [104, 105].

El primer modelo para la estructura de Nafion, llamado modelo de cluster-channel o cluster-network, consta de dos cluster de 4 nm de diámetro dentro de las cuales se encuentran distribuidos los iones sulfonatos ( $-\text{SO}_3^-$ ) en una continúa red fluorocarbonada ( $-\text{CF}_2$ ), y canales estrechos de 1 nm de diámetro que interconectan los clusters, explicando así los distintos mecanismos de transporte. [38–40].

Las investigaciones estructurales posteriores han permitido realizar otros modelos teóricos, a saber, un modelo de esferas (core-shell sphere model) donde el núcleo es pobre en iones está rodeado por una capa rica en grupos sulfónicos ( $-\text{SO}_3^-$ ), el

modelo de varilla (Rod model) donde los grupos sulfónicos se acomodan en varillas cristalinas, y el modelo de sandwich donde el polímero forma dos capas cuyos grupos sulfónicos se atraen a través de una capa acuosa donde se produce el transporte de los iones [40].

Los diversos modelos de estructura para la membrana de Nafion, contemplan una componente de ionomérica, una fase cristalina, una fase amorfa y agua [106]. La diferencia entre ellos radica en cómo se distribuyen estas fases. Algunos modelos se estudiaron mediante dispersión de rayos x o neutrones a bajo ángulo (SAXS, SANS). Schmidt-Rohr y Chen [107], realizaron un estudio en el cual la estructura de Nafion se modeló mediante canales cilíndricos de agua y cristales de politetrafluoroetileno (PTFE) dentro de una matriz amorfa de PTFE.

El perfil de intensidad  $I(q)$  de SAXS / SANS para una membrana de Nafion presenta dos características principales: un pico de ionómero a  $q=1,57 \text{ nm}^{-1}$ , y un hombro correspondiente a la fase cristalina ubicado en  $q < 0,7 \text{ nm}^{-1}$ . El pico de ionómero refleja la periodicidad de los canales de agua de la membrana dentro de los clústers. El ancho del pico está relacionado con el desorden estructural de los dominios hidrofílicos-hidrofóbicos [108], y la posición está asociada con el grado de hidratación [108–110]. La fase cristalina está formada por cristales de polímero fluorocarbonado distribuidos aleatoriamente en la matriz de polímero amorfo, y su intensidad depende del grado de cristalinidad [37]. Estos cristales son un componente importante de las membranas de Nafion, ya que son responsables de sus propiedades mecánicas [111]. Schmidt-Rohr y Chen [107], junto con otros autores [111, 114, 116], demostraron que los cristales de polímero son responsables de aproximadamente 3/4 de la intensidad de dispersión de rayos x a bajos valores de  $q$ .

En este trabajo, se estudió la estructura de los canales de la membrana de Nafion 117 mediante la técnica SAXS. Se midieron perfiles de SAXS con radiación de sincrotrón que fueron ajustados mediante simulaciones Monte Carlo. El modelo de estructura propuesto se basa en el modelo de Schmidt-Rohr y Chen [107], el cual consiste en una distribución de canales cilíndricos de agua en geometría hexagonal (propuesta por Lyonard et al. [112]) y cristales prismáticos de polímero dispersos en una matriz de polímero amorfo. Una de las mejoras introducidas en el presente modelo, consiste en proponer distintas densidades electrónicas para las cadenas sulfonadas y la matriz de polímero amorfo. La estructura hexagonal se construyó mediante la agregación de canales cilíndricos utilizando caminatas al azar, a través de simulaciones Monte Carlo. En base a este modelo se simulaban perfiles de SAXS que fueron comparados con los perfiles experimentales. Variando los parámetros de estructura del modelo se logró la mejor descripción posible de dichos perfiles. Mediante este procedimiento se obtuvo un mapa corregido de la densidad electrónica, que describe la estructura final de la membrana.

## 5.2. Experimental

Para este estudio se utilizó una membrana polimérica comercial de Nafion 117 de la empresa Dupont, de  $183 \mu\text{m}$  de espesor. Muestras de membranas de  $\sim 1 \text{ cm}^2$  se

sometieron a un tratamiento de activación, previo a las mediciones de SAXS, con el fin de mejorar la conexión entre regiones hidrofílicas del polímero, tal como se describe en el capítulo 1. Las mediciones de SAXS se realizaron en la línea SAXS1 del Laboratorio Nacional de Luz de Sincrotrón (LNLS), de Campinas, Brasil, en modo de transmisión. La energía del haz incidente seleccionada fue de 8 keV, con un tamaño de  $1,5 \times 0,5 \text{ mm}^2$ . Las intensidades fueron medidas con un detector bidimensional Pilatus 300K (Dectris). Se restó el ruido electrónico de fondo y la señal de la celda vacía. Los perfiles de SAXS fueron adquiridos en el rango desde  $q=0,12 \text{ nm}^{-1}$  hasta  $q=4,58 \text{ nm}^{-1}$ , a temperatura constante de  $25^\circ\text{C}$  y en condiciones de humedad ambiente. En todos los casos el tiempo de medición fue de 10s.

Además, se realizaron mediciones de SAXS a diferentes condiciones de humedad para estudiar la estructura de la membrana en función del contenido de agua. Se realizaron 5 mediciones a diferentes humedades, desde completamente hidratada (100 % de HR) hasta humedad ambiente ( $\sim 50$  % de HR) dejando estabilizar la humedad de la membrana durante 24 horas. Los perfiles de SAXS para diferentes humedades se adquirieron en un equipo convencional Xeuss 1.0 (Xenocs) con un detector Pilatus 100K (Dectris). La energía del haz seleccionada fue 8 keV, con un tamaño de haz de  $0,5 \times 0,5 \text{ mm}^2$ , con valores de  $q$  que van desde  $0.1 \text{ nm}^{-1}$  hasta  $2.5 \text{ nm}^{-1}$ . Dado que el flujo del haz es bastante más bajo en este equipo, las muestras fueron irradiadas durante 300s.

Con el fin de evaluar los cambios en la cristalinidad de las muestras debido al tratamiento de activación, se adquirieron patrones de difracción de rayos x (XRD), de muestras tratadas y sin tratar, en un difractómetro PANalytical Empyrean a 40 keV y 45 mA con un tubo de cobre y un monocromador de grafito. El tamaño del paso fue de  $0.02^\circ$  y el tiempo efectivo de medición fue de 100s/paso.

### 5.2.1. Método

En el modelo desarrollado, los mapas de densidad electrónica se obtuvieron mediante simulaciones Monte Carlo, donde los canales cilíndricos de agua tipo núcleo-coraza se encuentran empaquetados en una configuración micelar inversa, asignando diferentes densidades electrónicas a los núcleos de canales de agua, a capa polimérica con grupos sulfónicos, a los cristales poliméricos dispersos, y a la matriz de polímero amorfo.

Las densidades electrónicas utilizadas fueron  $0,548 \text{ e}/\text{Å}^3$  para la matriz de polímero amorfo,  $0,632 \text{ e}/\text{Å}^3$  para los cristales de polímero,  $0,589 \text{ e}/\text{Å}^3$  para la cadena lateral o ramificación sulfonada y  $0,334 \text{ e}/\text{Å}^3$  para los canales de agua [113, 114].

Se utilizó el modelo de canales cilíndricos de agua paralelos en forma de micelas invertidas, debido a que es un modelo simple que describe fácilmente los dominios hidrofílicos (grupos  $-\text{SO}_3^-$  y agua) e hidrofóbicos (cadena fluorocarbonada  $-\text{CF}_2$ ), explica muchas de las propiedades fisicoquímicas, tales como la conductividad protónica, la capacidad de intercambio iónico y la capacidad de absorción de agua, y reproduce las características de los espectros de SAXS para los distintos grados de hidratación.

La fig. 5.1 muestra un clúster típico producido por el algoritmo de simulación

desarrollado. Tales clústers se construyen con siete canales de agua distribuidos en un arreglo hexagonal, seis ubicados en los vértices del hexágono y uno en su centro.

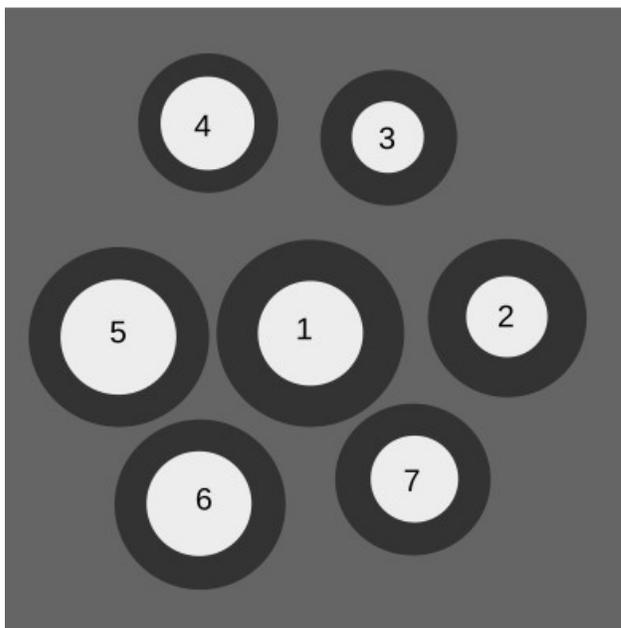


Figura 5.1: Esquema de un clúster hexagonal. Los números indican el orden secuencial con el cual se generan.

El procedimiento para generar un clúster fue: en primer lugar, los radios de los canales fueron muestreados mediante la distribución propuesta por Schmidt-Rohr y Chen [107], estableciendo el centro  $r$  de esta distribución según el grado de hidratación de la membrana. A continuación, se añadió una capa de 0,7-1nm de espesor a cada canal correspondiente a las ramificaciones sulfonadas. Los clústers se generaron secuencialmente, en el orden presentado en la fig. 5.1. La ubicación del centro de los canales fue elegida mediante una perturbación gaussiana bidimensional aleatoria de las posiciones de los vértices de un hexágono regular, con una desviación estándar  $\sigma = \langle i \rangle / 3$ , donde el parámetro de ajuste  $\langle i \rangle$  es una medida de la perturbación en la estructura, esta perturbación se impuso para evitar la superposición de los canales de agua. La distancia interplanar para la formación de los clústers  $d_{10}$  responsable de la aparición del pico de ionómero se relaciona con la apotema del hexágono. Para ubicar los clústers en la matriz polimérica, se utilizó un modelo de agregación de clústers limitada por difusión (DLCA). En este modelo, se coloca una semilla (clúster) en el centro, luego se van agregando más clústers realizando una caminata al azar acercándose al centro y en donde se adhieren uno a otro al ponerse en contacto. Una vez completada la adhesión de los clústers, se incorporan los cristales de polímero. Estos cristales se modelaron mediante secciones transversales rectangulares, de acuerdo con Schmidt-Rohr y Chen [107], Van der Heijden et al. [115] y Kim et al. [116], en donde uno de sus lados varía entre 1,5 y 3nm, y el otro entre 1,5 y 5,5nm, cuyas relaciones van desde 1/1 a 1/1.8. Los cristales esta-

ban ubicados en forma aleatoria sobre la matriz polimérica amorfa, siguiendo una distribución uniforme 2D con los mapas de densidad electrónica construidos como se describió antes. Los perfiles de SAXS fueron simulados utilizando un algoritmo propuesto por Schmidt-Rohr [113], que permite modelar la intensidad de dispersión en función de  $q$ ,  $I(q)$ , utilizando la transformada inversa de Fourier en un mapa de densidad electrónica bidimensional para estructuras paralelas largas. Para cada perfil medido, se ajustaron los parámetros  $r$ ,  $d_{10}$  y  $\langle i \rangle$ , así como los tamaños y el número de cristales en el polímero, para lograr la mejor descripción posible de los perfiles experimentales.

### 5.3. Resultados y discusión

La fig. 5.2 muestra perfiles de SAXS experimentales para la membrana de Nafion en cinco condiciones de humedad, comenzando desde totalmente hidratada (curva 1), hasta alcanzar humedad ambiente ( $\sim 50\%$  de HR)(curva 5).

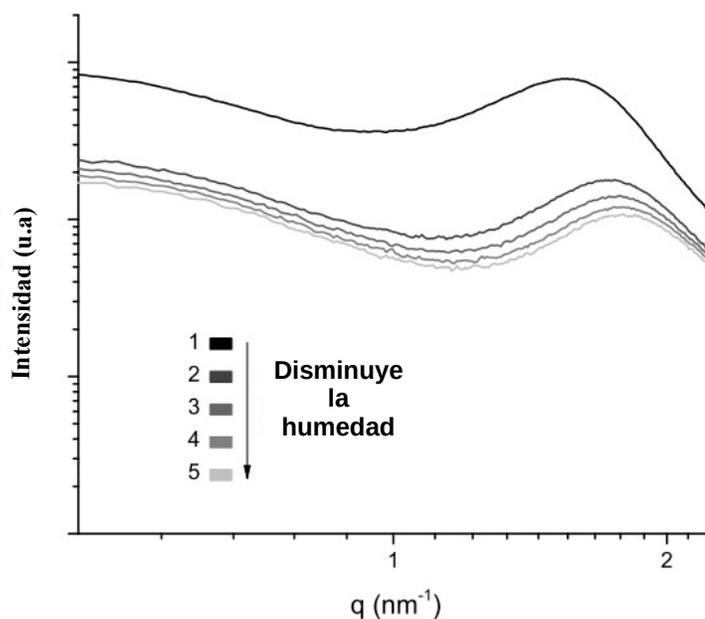


Figura 5.2: Perfiles experimentales de SAXS para la membrana de Nafion con diferentes grados de hidratación.

En estas curvas, se observa un pico de ionómero ubicado en  $q = 1.53 \text{ nm}^{-1}$  y un hombro correspondiente a la fase cristalina. El pico de ionómero corresponde al primer máximo en el factor de estructura [117], que evidencia un orden local dentro de los grupos iónicos [118]. El hombro correspondiente a la fase cristalina generalmente se atribuye a una distancia supralamelar en la fase cristalina del polímero y la intensidad depende del grado de cristalinidad [37]. Con el objetivo de modelar la estructura de canales de la membrana de Nafion, se realizaron mapas de densidad

electrónica siguiendo el procedimiento descrito en la parte experimental. La fig. 5.3 muestra el mapa de densidad electrónica obtenido para la membrana de Nafion totalmente hidratada ( $\sim 100\%$  de HR).

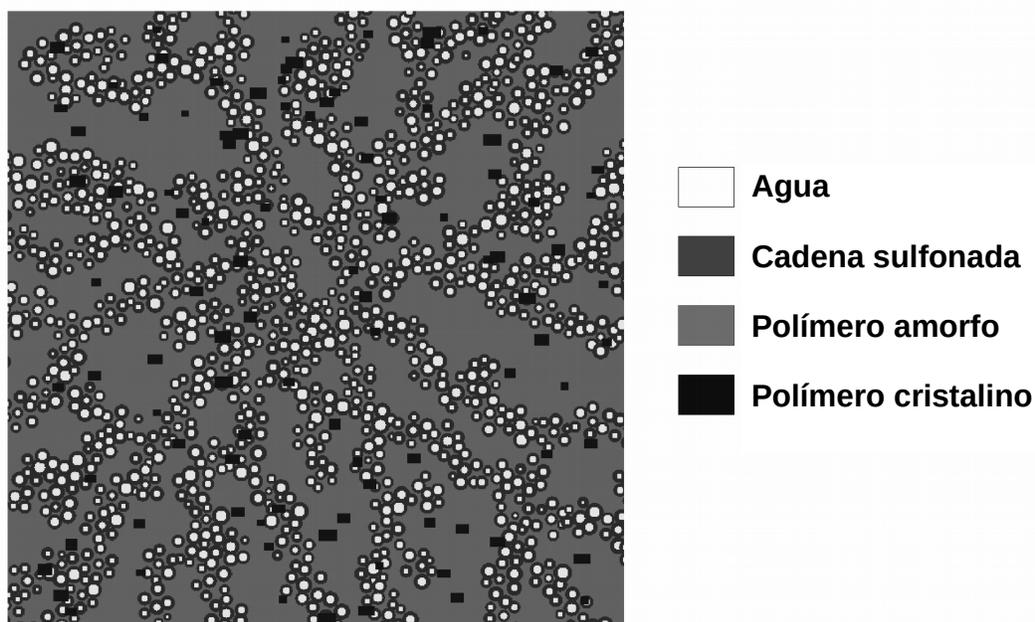


Figura 5.3: Mapa simulado de densidad electrónica para la membrana de Nafion totalmente hidratada.

Utilizando los datos obtenidos de los mapas de densidad electrónica, se ajustaron los perfiles de SAXS experimentales. Las fig. 5.4 y 5.5 se muestra una comparación entre perfiles simulados correspondientes a dos condiciones de hidratación (curvas 1 y 5 de la fig. 5.2).

En las fig. 5.4 y 5.5, la correlación micelar inversa en los clústers de los canales de agua es responsable del pico de ionómero, mientras que la fase cristalina a bajos valores de  $q$  representa los cristales de polímero [107, 119]. El modelo no núcleo-coraza describe adecuadamente los datos experimentales para valores bajos de  $q$ , ya que ambos modelos comparten la fase cristalina, sin embargo, para valores de  $q$  alrededor del pico de ionómero, esta descripción subestima notablemente la intensidad medida. En las simulaciones realizadas, los cristales se consideraron como prismas rectangulares extendidos con un promedio de  $\sim 8\text{nm}^2$  de sección transversal. Schmidt-Rohr y Chen [107] y Knox et al. [119], calcularon valores para la fracción de volumen de cristales de entre 8 y 10%, en este trabajo se obtuvieron valores para la fracción de volumen de cristales de entre 1 y 2%. Estas diferencias se deben al tratamiento de activación realizado, que altera la cristalinidad de la membrana. Se realizaron mediciones de cristalinidad en muestras de Nafion, antes y después del tratamiento de activación. La fig. 5.6 muestra patrones obtenidos mediante XRD, junto con ajustes realizados sobre el primer pico antes y después del tratamiento, este pico presenta dos componentes, un pico relacionado con la fase amorfa en  $q=$

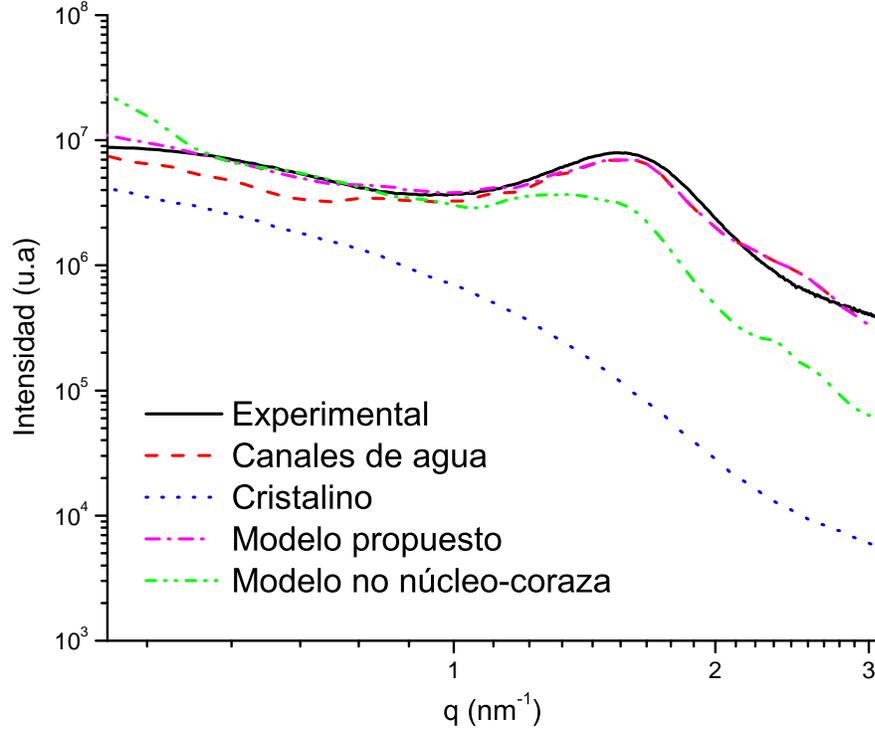


Figura 5.4: Perfil SAXS experimental y simulado para Nafion totalmente hidratado (curva 1 de la fig 5.2).

11,64 nm<sup>-1</sup> y un pico correspondiente a la fase cristalina en  $q = 12,34\text{nm}^{-1}$ .

Los patrones poseen un tercer pico en  $q = 27,5\text{nm}^{-1}$ , cuya distancia interplanar correspondiente es 2,28 Å, la cual podría interpretarse como una distancia intracadena en una cadena de Nafion [115, 118, 120]. Una medida de la cristalinidad se puede obtener integrando la intensidad de la fase cristalina  $I_c(q)$  y la intensidad total  $I_T(q)$  [115], utilizando la ecuación 4.3 utilizada en el capítulo 4:

$$\chi_c = \frac{\int q^2 I_c(q) dq}{\int q^2 I_T(q) dq} \quad (5.1)$$

en este trabajo se obtuvo un valor de  $\chi_c$  de 0,177 para la membrana sin tratar, y 0,154 para la membrana tratada, evidenciando una pérdida de cristalinidad con el tratamiento de activación. Estos resultados eran esperados ya que el tratamiento ácido produce hidrólisis en el polímero (micro degradaciones), como se puede apreciar en el trabajo de Kusoglu et al. [48], el tratamiento produce una mejor conexión entre los canales hidrofílicos, mejorando la capacidad de absorción de agua y la conductividad protónica. Esta reducción en  $\chi_c$  está de acuerdo con un valor menor de la fracción volumétrica de la fase cristalina resultante de las simulaciones realizadas,

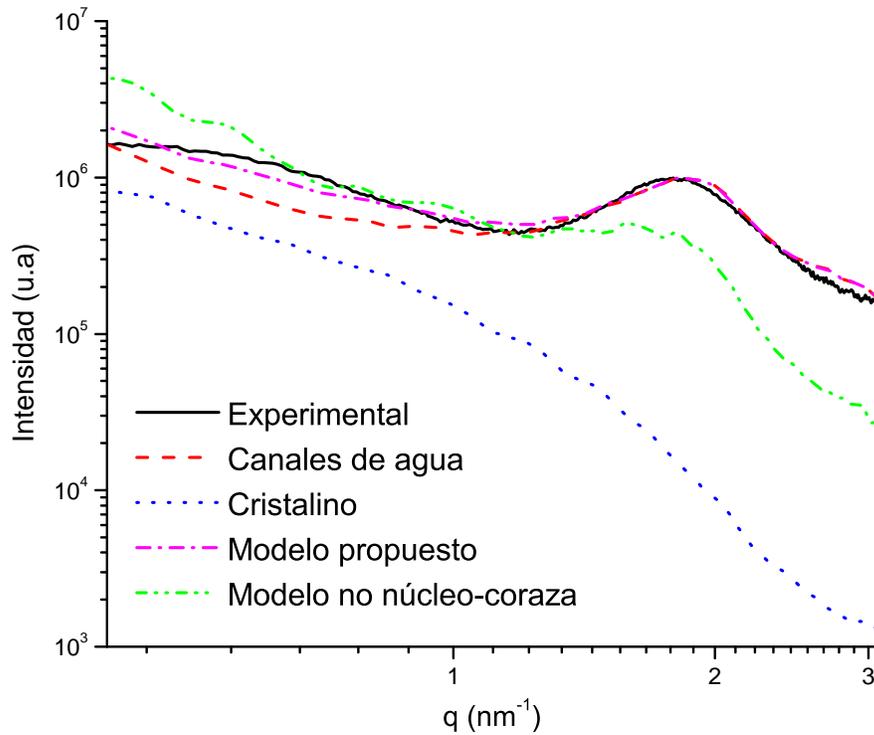


Figura 5.5: Perfil SAXS experimental y simulado para Nafion seco (curva 5 de la fig 5.2).

como se discutió anteriormente.

La tabla 5.1 muestra los resultados para la posición del pico de ionómero  $q_p$ , la distancia media equivalente  $d_{10}$  en el espacio real, y el ancho completo a la mitad del máximo (FWHM) para las curvas de SAXS mostradas en la fig. 5.2.

Tabla 5.1: Posición del pico de ionómero  $q_p$ , distancia media equivalente  $d_{10}$  en el espacio real, y ancho completo a la mitad del máximo (FWHM) para las curvas de SAXS mostradas en la fig. 5.2.

Curva	$q_p(\text{nm}^{-1})$	$d_{10}(\text{nm})$	FWHM ( $\text{nm}^{-1}$ )
1	1,53	4,1	0,648
2	1,73	3,63	0,536
3	1,75	3,59	0,536
4	1,78	3,53	0,530
5	1,79	3,51	0,528

Para lograr una descripción adecuada de los perfiles experimentales de SAXS, la

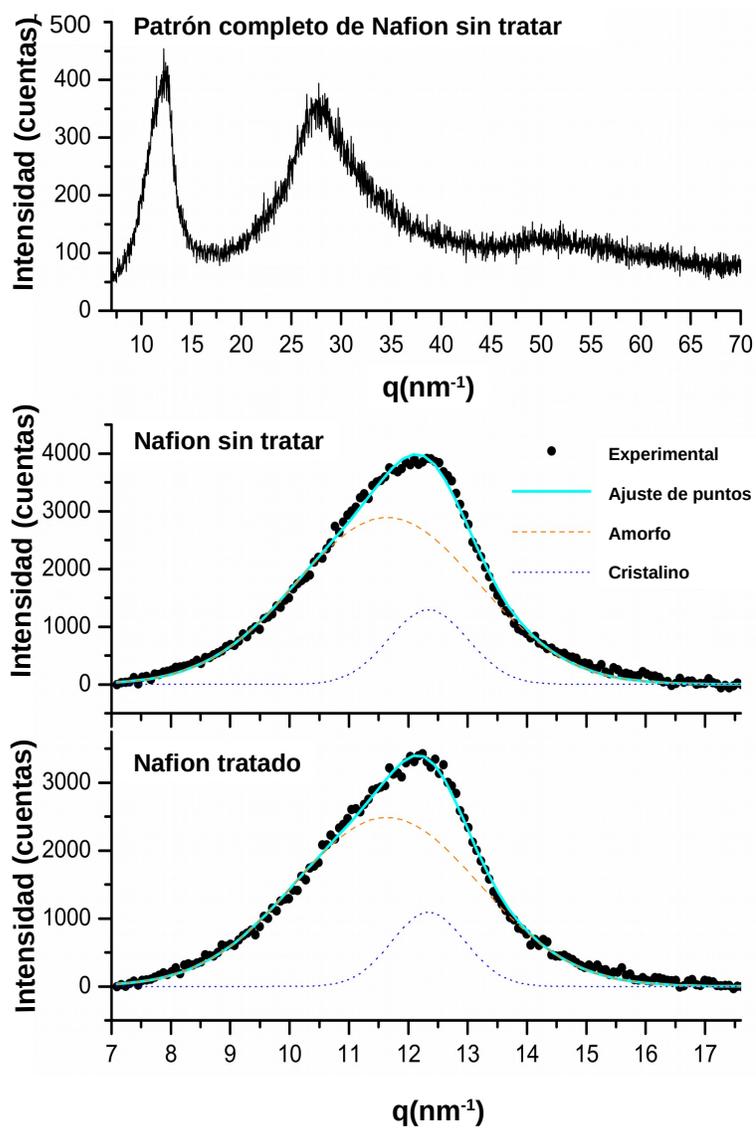


Figura 5.6: Patrones de difracción de rayos x para una membrana de Nafion: (a) patrón completo antes del tratamiento de activación, (b) ajustes correspondientes al primer pico del patrón de difracción, el cual está compuesto de un pico relacionado a la fase amorfa en  $q = 11,64 \text{ nm}^{-1}$  y un pico relacionado a la fase cristalina en  $q = 12,34 \text{ nm}^{-1}$  antes de tratar y (c) después de tratar.

distribución radial propuesta por Schmidt-Rohr [113] se modificó en las simulaciones realizadas variando el valor de  $r$  y el rango de radio correspondiente, en función del grado de hidratación: los radios oscilaron entre 0,55 y 1,45nm con un radio promedio de 0,9nm para la membrana a humedad ambiente (curva 5), y entre 0,85 y 1,75nm con un radio promedio de 1,22nm para la membrana hidratada (curva 1). Como puede observarse, la posición del pico se desplaza hacia valores mayores de  $q$  a medida que la membrana se deshidrata. Perrin et al. [110] informaron valores de humedad relativa de entre  $\sim 15\%$  (curva 5) y  $\sim 85\%$  (curva 1), que respectivamente se traducen en porcentajes de volumen de agua de entre  $\sim 10$  y  $\sim 25\%$ , de acuerdo con Kong y Schmidt-Rohr [121]. Rubatat et al. [117] y Gierke et al. [37] obtuvieron fracciones de volumen de agua de entre 20 y 24% para las posiciones del pico de ionómero alrededor de  $q = 1,4\text{nm}^{-1}$ . Estos valores concuerdan con los porcentajes de volumen de agua obtenidos mediante simulaciones en este trabajo, los cuales fueron 11% y 17% para las curvas 5 y 1, respectivamente. El ancho del pico de ionómero se atribuye a la estructura distorsionada presente en la formación de clusters [108]. En la membrana deshidrata, el valor de FWHM decrece debido a un reordenamiento de los canales de agua (ver tabla 5.1). En las simulaciones realizadas, los valores obtenidos para el parámetro de desorden  $\langle \nu \rangle$  fueron de 2,4 y 2,1 nm para las curvas 1 y 5, respectivamente. La fig. 5.7 muestra el conjunto de perfiles de SAXS medidos a diferentes temperaturas en condiciones de humedad ambiente. Se puede observar que la ubicación del pico de ionómero cambia hacia valores de  $q$  más altos a medida que aumenta la temperatura (la membrana se va deshidratando).

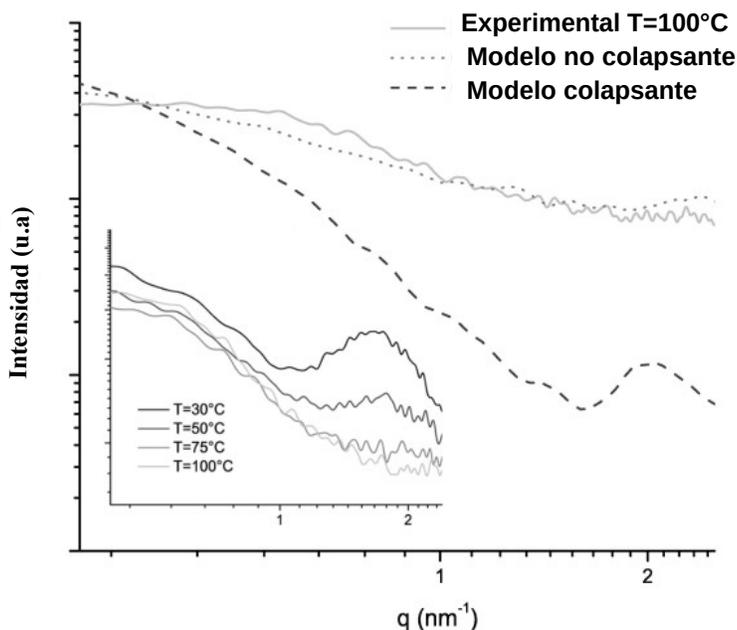


Figura 5.7: Perfiles de SAXS para la membrana de Nafion a diferentes temperaturas. Líneas continuas: experimental; líneas discontinuas: simulado. Las simulaciones representan el modelo de canal colapsante y no colapsante.

Esto puede deberse a una deshidratación parcial durante el primer calentamiento a 50°C. Para una temperatura de 100°C, el agua se evaporó casi completamente. Para analizar como cambia la estructura de la membrana a medida que se deshidrata, se realizaron simulaciones teniendo en cuenta dos posibles modelos. En el primero (modelo colapsante), se espera que los canales pierdan las longitudes de correlación cuando se eleva la temperatura y se libera agua : la estructura final de la membrana está compuesta por una matriz de polímero amorfo, los cristales del polímero y los restos desordenados de los canales de agua, constituidos solo por las cadenas sulfonadas. El segundo modelo (modelo no colapsante) consiste en un arreglo de clústers hexagonales con cilindros núcleo-coraza, donde no hay presencia de agua y sus radios se han reducido pero se mantiene el arreglo hexagonal (densidad electrónica cero). La fig. 5.7 muestra una comparación de la curva SAXS experimental adquirida a 100°C con los perfiles simulados resultantes de ambos modelos. Como resultado de las simulaciones realizadas, para el primer modelo de canales colapsantes después de la deshidratación, la distribución radial final varió entre 0,7 y 1,2 nm, con un valor medio de 0,95nm, la distancia interplanar para la formación de los clústers  $d_{10} = 2.4\text{nm}$  y el parámetro de desorden  $\langle \nu \rangle = 1\text{nm}$ . Para el segundo modelo de canales no colapsantes, la distribución radial varió entre 0,15 y 1,05nm, con un valor medio de 0,5 nm, la distancia interplanar para la formación de los clústers  $d_{10} = 2,5\text{nm}$  y el parámetro de desorden  $\langle \nu \rangle = 1\text{ nm}$ . En la fig. 5.7 puede observarse que el segundo modelo permite una mejor descripción del perfil experimental de SAXS, el cual sugiere que los canales no se colapsan al deshidratarse la membrana.

En la fig. 5.8 se muestra un esquema del modelo de canal colapsante y no colapsante.

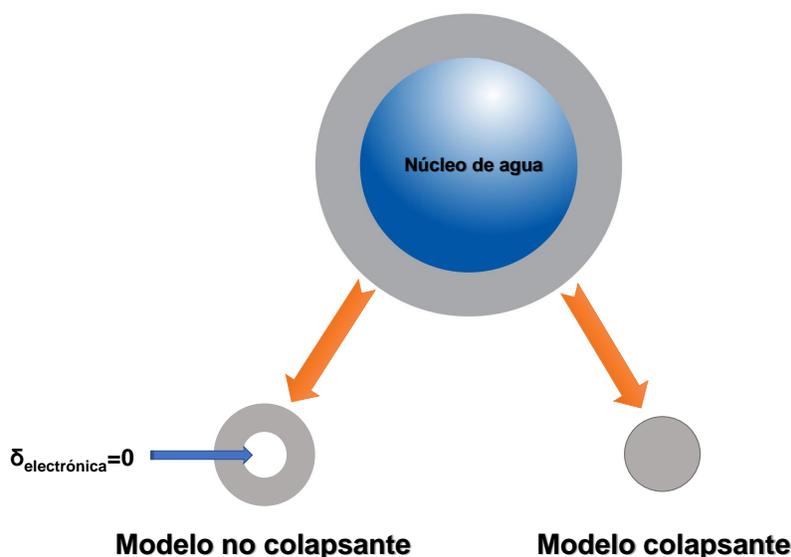


Figura 5.8: Esquema ilustrativo del modelo de canal colapsante y no colapsante.

## 5.4. Conclusiones

La estructura de la membrana de Nafion 117 se estudió mediante la técnica SAXS, simulando y ajustando los perfiles mediante el método de Monte Carlo.

Los datos experimentales para las diferentes condiciones de humedad y temperatura, se compararon con datos obtenidos mediante simulaciones a través de un programa específicamente desarrollado en este trabajo.

Los mapas de densidad electrónica se basaron en una estructura de canal tipo núcleo-coraza.

Se optimizaron los parámetros geométricos involucrados en los mapas de densidad electrónica para cada condición experimental, con el fin de simular perfiles experimentales de SAXS.

Las comparaciones con los datos obtenidos permiten afirmar que el modelo de canal tipo núcleo-coraza describe adecuadamente la estructura de la membrana para las diversas condiciones de humedad estudiadas.

Los resultados muestran que a medida que la membrana se deshidrata, el radio de los canales de agua decrece, y que la estructura del clúster hexagonal se vuelve más compacta y ordenada.

El programa de simulación desarrollado se utilizó para estudiar la evolución de la estructura de los canales de agua al aumentar la temperatura de la membrana a humedad ambiente.

Los ajustes realizados sobre los perfiles de SAXS sugieren que los canales no colapsan, y que la estructura de los clústers hexagonales que involucran los cilindros núcleo-coraza se mantiene al deshidratarse la membrana.

Todo esto indica que el modelo propuesto de canales tipo núcleo-coraza, es un modelo más realista de la estructura de canales hidrofílicos, que el modelo propuesto por Schmidt-Rohr y Q. Chen de canales no núcleo-coraza.

# Capítulo 6

## Caracterización fisicoquímica de membranas comerciales

En este capítulo se muestran resultados obtenidos de una caracterización fisicoquímica realizada sobre muestras de membranas poliméricas comerciales fluoradas y no fluoradas, a partir de mediciones de capacidad de intercambio iónico, capacidad de absorción de solventes, microscopía de fuerza atómica, espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier, microscopía electrónica de barrido, análisis térmico gravimétrico y análisis térmico diferencial.

### 6.1. Introducción

Una caracterización fisicoquímica, nos permite obtener un mayor conocimiento y comprensión de las propiedades fisicoquímicas de un sistema en estudio. Además nos permite realizar un análisis comparativo entre distintos sistemas con propiedades fisicoquímicas comparables entre sí. Este análisis comparativo es de gran utilidad para deducir por ejemplo, cual de los sistemas de estudio es el más apropiado para una determinada aplicación. En este capítulo se detallan resultados de una caracterización fisicoquímica realizada sobre membranas de intercambio protónico, fluoradas a base de poli(tetrafluoroetileno) sulfonado (PTFE) y no fluoradas a base de poli(éter-éter cetona) o poli(éter-cetona ftalazinona) sulfonadas (SPEEK y SPPEK). Con motivo de realizar un estudio comparativo entre las propiedades fisicoquímicas de cada una de ellas. Comenzando con mediciones de la capacidad de absorción de solventes y capacidad de intercambio iónico, las cuales otorgan datos útiles para conocer la permeabilidad de ciertos solventes a las membranas y también conocer la hidrofílicidad de cada una de ellas. Mientras mayor sea capacidad de absorción de alcoholes mayor sera la permeabilidad a través de las mismas y eso repercute en forma negativa en el funcionamiento de una PEMFC, ya que se produce cortocircuito disminuyendo su rendimiento. Por otro lado mientras mayor sea su capacidad de intercambio iónico, mayor es la cantidad de grupos hidrofílicos en su interior por gramo de polímero seco en la membrana. Por lo tanto puede retener una mayor cantidad de agua en su interior, y esto puede relacionarse directamente con una mejor conducción protónica.

Por otra parte, se realizaron imágenes mediante espectroscopía electrónica de barrido y de fuerza atómica, con motivo de lograr una mayor comprensión de sus morfologías, topologías y rugosidades.

Además se realizaron mediciones de espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier en modo transmitancia, para obtener información de los grupos funcionales presentes en las distintas muestras de membranas fluoradas y no fluoradas.

Finalmente se realizaron análisis termogravimétricos y termodiferenciales, con el fin de estudiar el comportamiento de éstas membranas en función de la temperatura, y obtener información sobre sus estabilidades térmicas.

## 6.2. Experimental

### 6.2.1. Capacidad de absorción de solventes y capacidad de intercambio iónico

Se tomaron muestras de membranas de Nafion-117 fabricada por Dupont, F-1850, F-14100 y E-730, fabricadas por la empresa Fumatech y se realizaron mediciones de la capacidad de absorción de solventes (solvent uptake o  $SU(\%)$ ). Los solventes utilizados fueron metanol, etanol y mezclas de metanol/agua y etanol/agua.

Las mediciones se realizaron utilizando los siguientes solventes:

- 1) Etanol
- 2) Metanol
- 3) Solución etanol 50 % - agua 50 %
- 4) Solución metanol 50 % - agua 50 %

Para realizar tales mediciones de capacidad de absorción de solventes se pesaron muestras de membranas a humedad ambiente, en una balanza analítica. Luego estas muestras fueron introducidas dentro de tubos de ensayo. A cada tubo de ensayo se le introdujo un determinado solvente, de manera tal que cada una de las membranas (Nafion-117, F-1850, F-14100 y E-730) fuese humedecida en un solvente distinto, obteniendo un total de 16 muestras. Se dejó reposar las muestras de membranas en dichos solventes durante una semana, para lograr que absorban la mayor cantidad posible de solvente. Posteriormente se extrajeron las muestras de los tubos de ensayo e inmediatamente se pesaron para obtener su diferencia en masa y calcular su capacidad de absorción de solventes, utilizando la siguiente ecuación:

$$SU(\%) = \frac{W_{húmeda} - W_{seca}}{W_{seca}} \times 100 \quad (6.1)$$

donde  $W_{húmeda}$  es la masa de la muestra húmeda bajo el solvente utilizado y  $W_{seca}$  es la masa de la muestra a humedad ambiente.

Por otro lado se realizaron mediciones de la capacidad de intercambio iónico. Para realizar estas mediciones se tomaron muestras de membranas, se pesaron previamente y se sumergieron en una solución formada por una mezcla 50%/50% de ácido sulfúrico 1M y ácido nítrico 1M, durante 24hs a temperatura ambiente. Luego

se retiraron las muestras de la solución ácida y se lavaron con agua milliQ para quitar el exceso de ácido de su superficie hasta alcanzar un pH neutro. Posteriormente se sumergieron en solución 1M de KCl durante 24hs a temperatura ambiente, con el fin de intercambiar los cationes  $H^+$  alojados en su interior como contraiones por cationes  $K^+$ . Los protones intercambiados se titularon con solución de 0,1M NaOH, utilizando como indicador fenolftaleína y un pH-metro digital. Finalmente realizando un cálculo de la cantidad de protones titulados por gramo de polímero seco, se obtiene un valor de la capacidad de intercambio iónico.

### 6.2.2. Microscopía electrónica de barrido

Se tomaron muestras de membranas fluoradas y no fluoradas de aproximadamente 0,5cm x 0,5cm y se realizaron imágenes y análisis composicionales en el microscopio electrónico de barrido FE-SEM Sigma del Laboratorio de Microscopia Electrónica y Análisis por Rayos x (LAMARX), situado en la Facultad de Matemática, Astronomía, Física y computación (FaMAF) de la UNC. Previo a realizar las imágenes, las muestras fueron recubiertas mediante deposición de una fina capa de carbono, para asegurar que la superficie sea conductora.

### 6.2.3. Microscopía de fuerza atómica

Estas mediciones fueron realizadas en el microscopio de fuerza atómica situado en la Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, Brasil, en el modo de contacto intermitente. Para esto se tomaron muestras de membranas fluoradas y no fluoradas comerciales de aproximadamente  $1\text{cm}^2$  y se midieron en condiciones de temperatura y humedad ambiente.

### 6.2.4. Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier

Para realizar tales mediciones se tomaron pequeñas muestras de membranas fluoradas y no fluoradas comerciales de alrededor de  $1\text{cm}^2$  y se realizaron mediciones de espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), utilizando un espectrómetro ubicado en el Departamento de fisicoquímica, de la Facultad de ciencias químicas, de la Universidad Nacional de Córdoba.

### 6.2.5. Análisis térmico gravimétrico y análisis térmico diferencial.

Las mediciones fueron realizadas en el Departamento de Fisicoquímica de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Nacional de Córdoba. Para tal fin, se tomaron pequeñas muestras de membranas fluoradas y no fluoradas de alrededor de 0,5cm x 0,5cm y se realizaron análisis termogravimétricos (TGA) y termodiferenciales (DTA), en presencia de aire, en un rango de temperaturas desde temperatura ambiente (alrededor de los  $20\text{ }^\circ\text{C}$ ) hasta  $600\text{ }^\circ\text{C}$ .

### 6.3. Resultados y discusión

#### 6.3.1. Capacidad de absorción de solventes y capacidad de intercambio iónico

En la tabla 6.2 se muestran los resultados obtenidos para la capacidad de absorción de solventes.

Tabla 6.1: Capacidad de absorción de solventes ( $SU(\%)$ ).

Solvente	Nafion 117	F-1850	F-14100	E-730
metanol	$43 \pm 2$	$8,9 \pm 0,4$	$19 \pm 1$	$1,2 \pm 0,1$
etanol	$149 \pm 7$	$2,0 \pm 0,1$	$6,1 \pm 0,3$	$2,5 \pm 0,1$
agua/metanol 50 % – 50 %	$83 \pm 4$	$12,2 \pm 0,6$	$13,7 \pm 0,7$	$2,9 \pm 0,1$
agua/etanol 50 % – 50 %	$117 \pm 6$	$18 \pm 1$	$30 \pm 1$	$2,1 \pm 0,1$

A partir de los datos obtenidos se observó que las membranas de la empresa Fumatech, presentan menor capacidad de absorción de alcoholes que la membrana de Nafion 117, esto se puede relacionar con una menor permeabilidad de alcoholes a través de las membranas, y su vez esta propiedad permite que sean membranas ideales para uso en celdas de combustible que funcionen a metanol o etanol, ya que disminuye el cortocircuito en la celda, evitando pérdidas en su rendimiento.

Por otra parte, en la tabla 6.2 se muestran los resultados obtenidos de capacidad de intercambio iónico.

Tabla 6.2: Capacidad de intercambio iónico.

Membrana	Capacidad de intercambio iónico (meq/g)
Nafion-117	$1,05 \pm 0,05$
F-1850	$0,50 \pm 0,02$
F-14100	$0,70 \pm 0,03$
E-730	$1,4 \pm 0,1$

Mediante los datos obtenidos se puede apreciar que la membrana no fluorada E-730 junto a la membrana de Nafion 117, poseen la mayor capacidad de intercambio iónico, esto significa que poseen la mayor cantidad de grupos sulfónicos por eq/g de polímero, lo cual puede relacionarse con una mayor capacidad de absorción de agua, al contener mayor cantidad de grupos hidrofílicos.

#### 6.3.2. Imágenes de microscopía electrónica de barrido

Desde la fig. 6.1 hasta la fig. 6.10 se muestran imágenes obtenidas mediante SEM de las distintas membranas fluoradas y no fluoradas.

Observando las imágenes obtenidas de la superficie de las membranas fluoradas, se observó que la membrana de Nafion-117 presenta una morfología homogénea, con

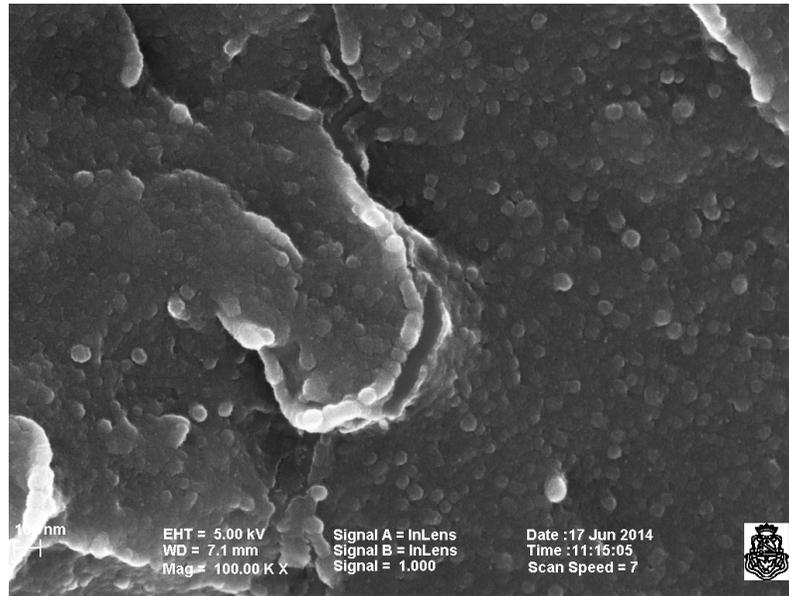


Figura 6.1: Imagen obtenida mediante SEM para la membrana Nafion 117 a una magnificación de 100Kx.

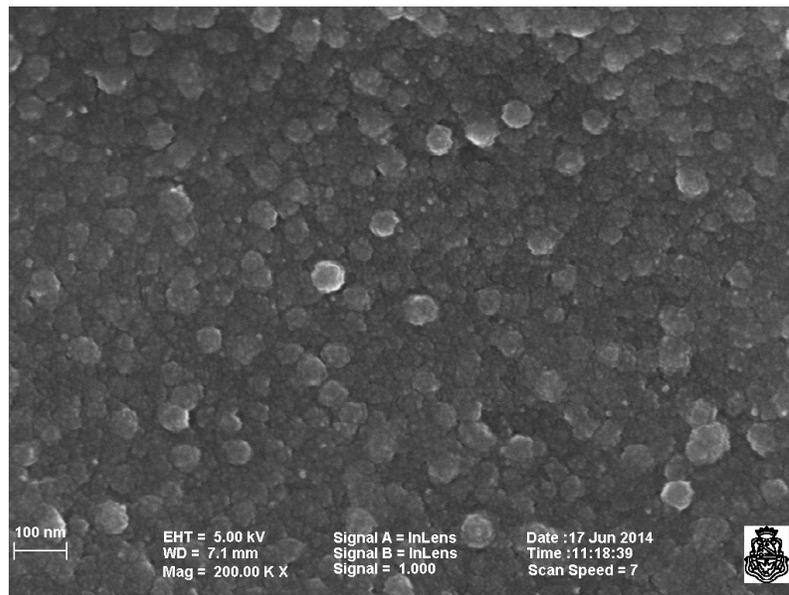


Figura 6.2: Imagen obtenida mediante SEM para la membrana Nafion 117 a una magnificación de 200Kx.

grietas en forma de escamas. Las membranas F-1850 y F-14100 presentan entre ellas una morfología similar en su superficie de forma granular.

Por otro lado, las membranas no fluoradas E-750 y P-730 presentan una morfología de superficie similar a una esponja, con cavidades nodulares y una estructura ligeramente rugosa. Una razón para tal morfología es la presencia de anillos aromáticos en el polímero, lo que da como resultado esa estructura similar a un tejido.

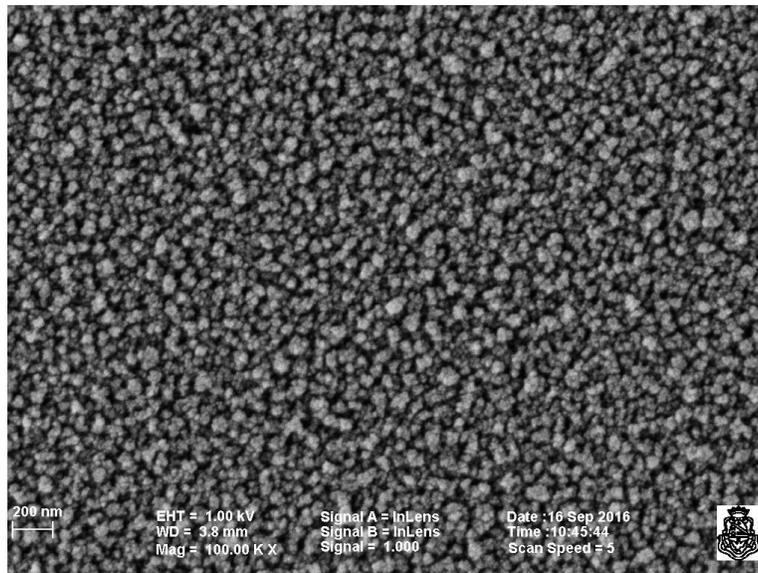


Figura 6.3: Imagen obtenida mediante SEM para la membrana F-1850 a una magnificación de 200Kx.

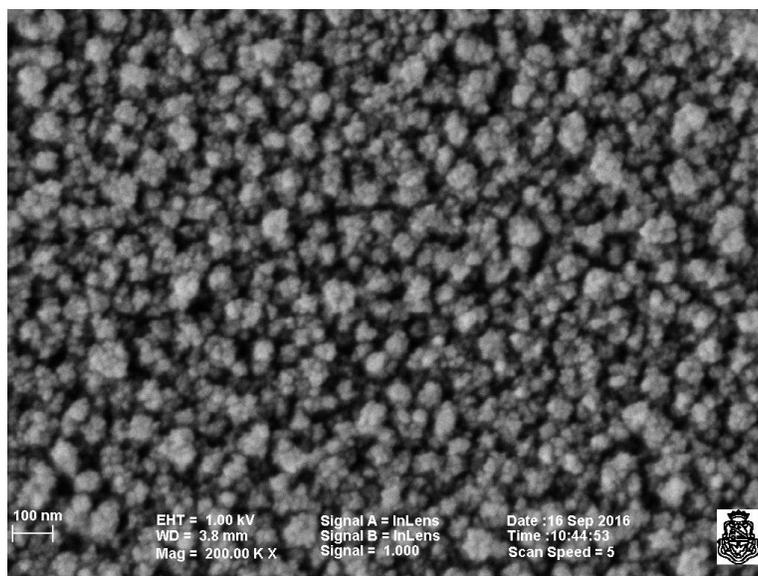


Figura 6.4: Imagen obtenida mediante SEM para la membrana F-1850 a una magnificación de 100Kx.

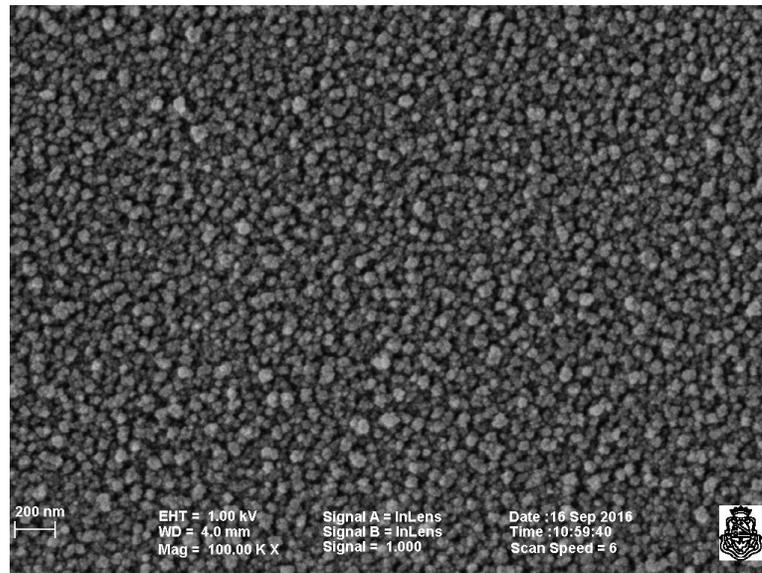


Figura 6.5: Imagen obtenida mediante SEM para la membrana F-14100 a una magnificación de 100Kx.

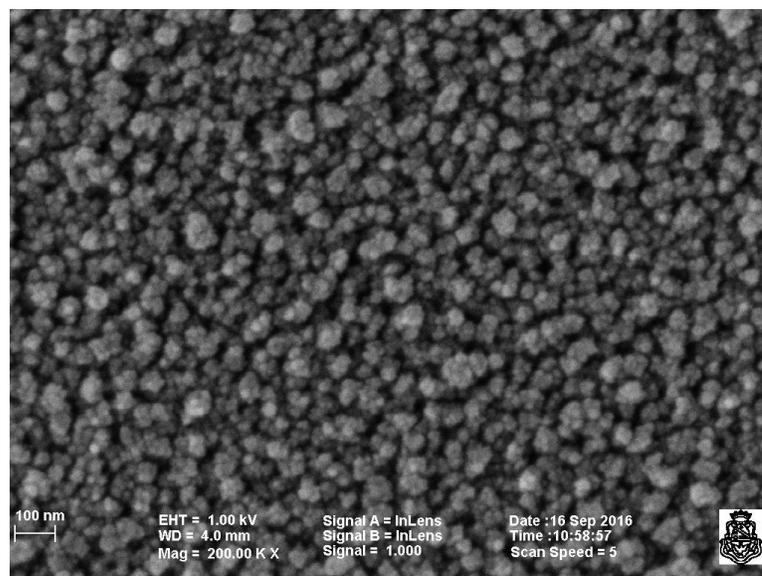


Figura 6.6: Imagen obtenida mediante SEM para la membrana F-14100 a una magnificación de 200Kx.

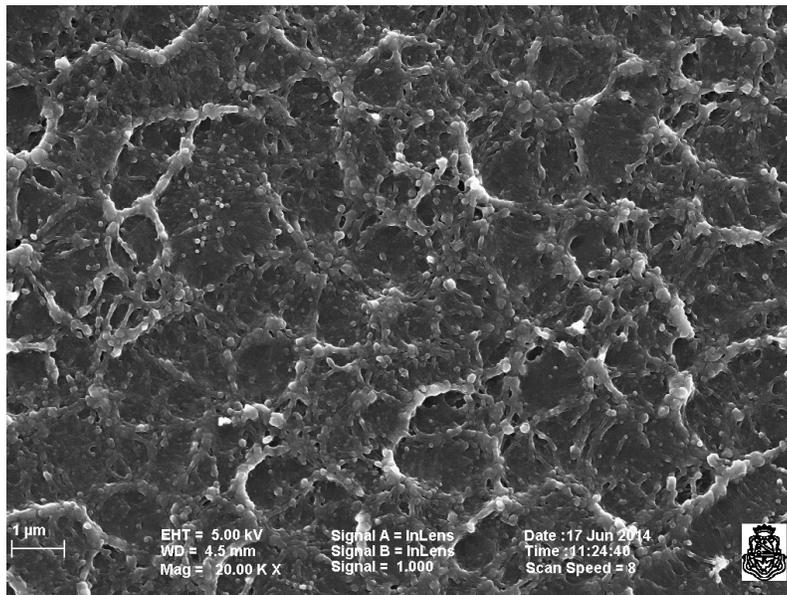


Figura 6.7: Imagen obtenida mediante SEM para la membrana E-750 a una magnificación de 20Kx.

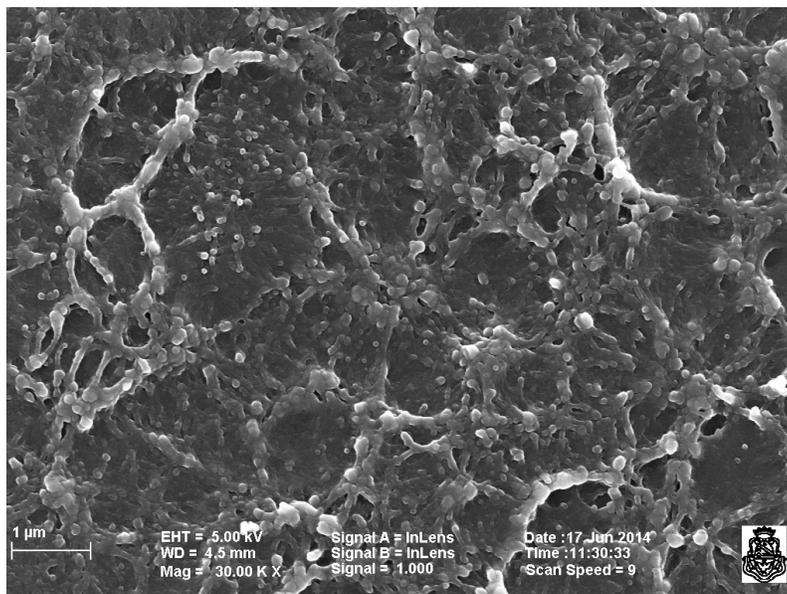


Figura 6.8: Imagen obtenida mediante SEM para la membrana E-750 a una magnificación de 30Kx.

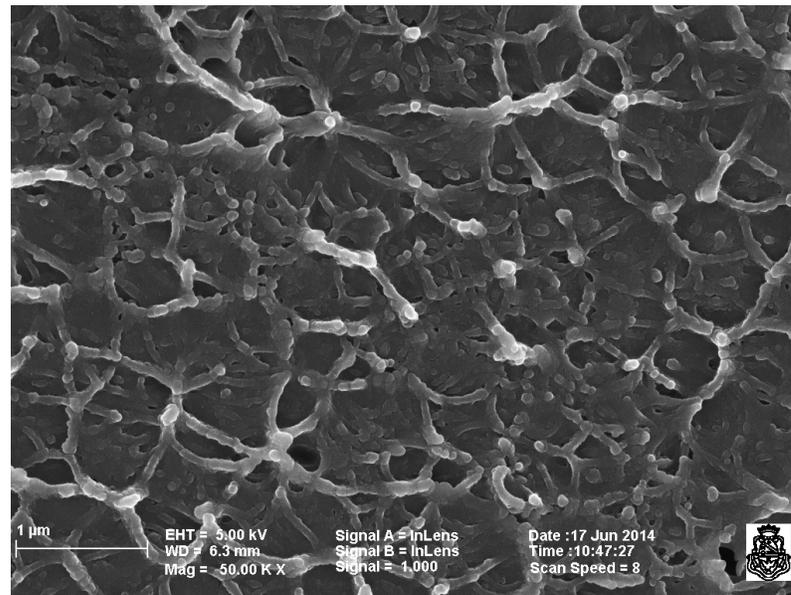


Figura 6.9: Imagen obtenida mediante SEM para la membrana P-730 a una magnificación de 50Kx.

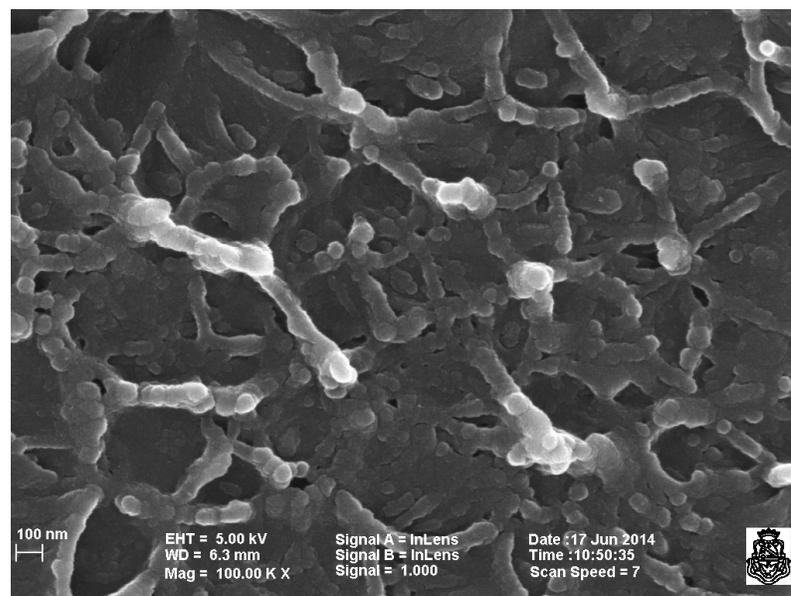


Figura 6.10: Imagen obtenida mediante SEM para la membrana P-730 a una magnificación de 100Kx.

### 6.3.3. Análisis composicional de muestras de membranas fluoradas

En las figs. 6.11, 6.13 y 6.12, se muestran espectros de rayos x característicos para las distintas membranas fluoradas.

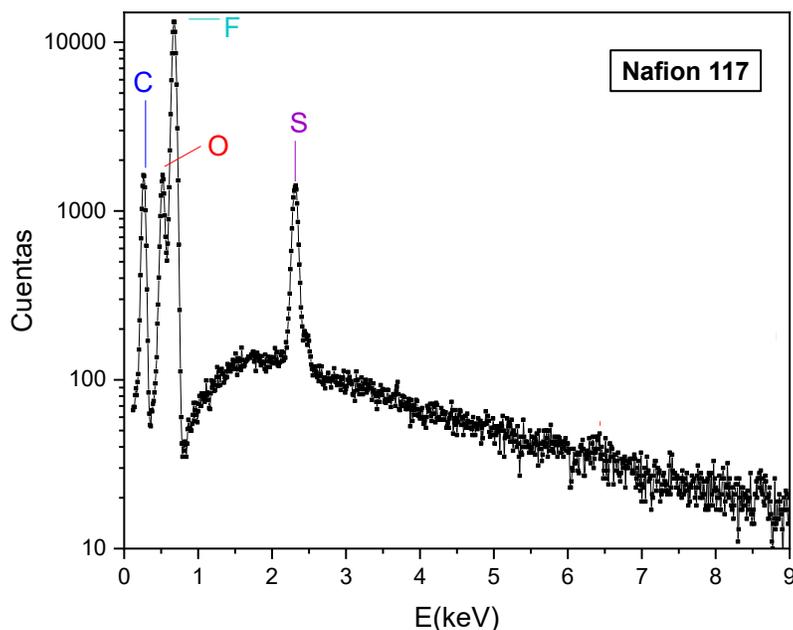


Figura 6.11: Espectro de rayos x para la membrana Nafion 117.

A partir del análisis de los espectros de rayos x obtenidos se puede concluir que la composición química de las membranas Nafion 117, F-14100 y F-1850, es prácticamente idéntica, ya que todas ellas presentan en común una cadena fluorocarbonada, con ramificaciones terminadas en grupos sulfónicos, por lo que en los espectros de intensidad en función de la energía se presentan picos, relacionados con *Carbono*: 0,26 KeV, *Oxígeno*: 0,52 KeV, *Flúor*: 0,68 KeV y *Azufre*: 2,3 KeV según el trabajo publicado por Bearden [136]. Los átomos de carbono están presentes en la cadena principal y ramificaciones, al igual que los átomos de flúor, el oxígeno está presente en la cadena lateral y los grupos sulfónicos, y el azufre está presente solo en los grupos sulfónicos. La diferencia entre las distintas muestras, reside en la estructura química, ya que si bien las tres presentan una cadena fluorocarbonada en común, su cadena lateral o ramificación, la cual contiene un grupo sulfónico terminal, presenta distinta longitud en cada una de las membranas, esta diferencia estructural no es posible de observar a partir de un simple análisis composicional.

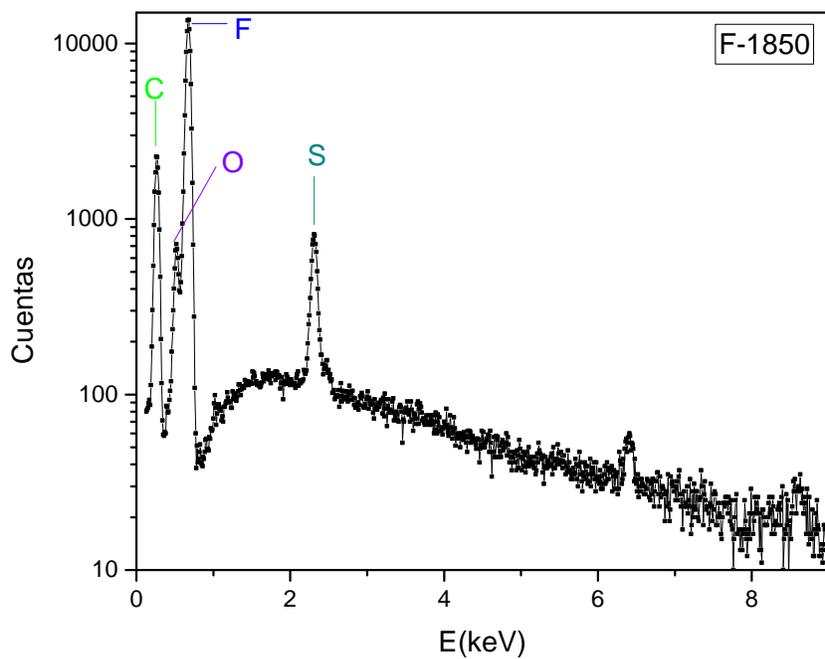


Figura 6.12: Espectro de rayos x para la membrana F-1850.

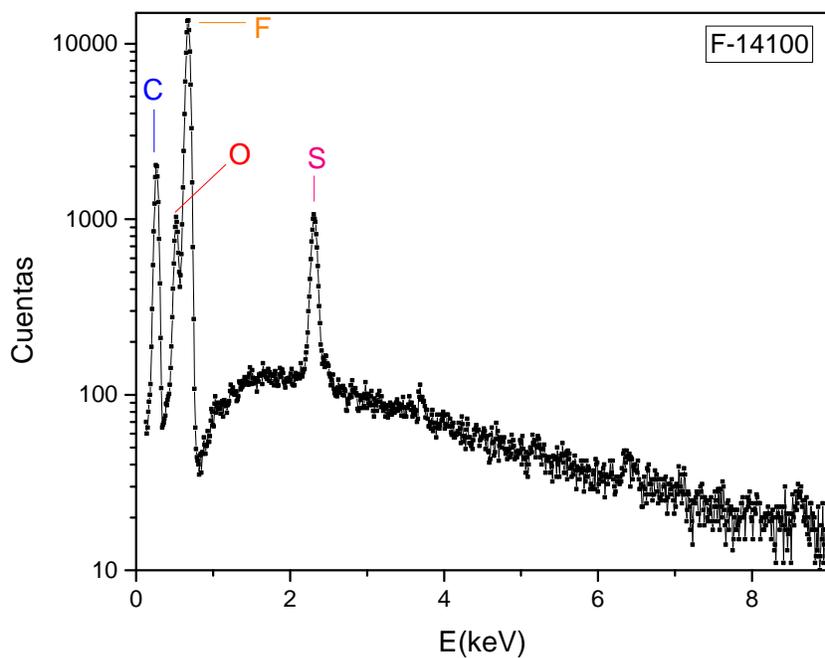


Figura 6.13: Espectro de rayos x para la membrana F-14100.

### 6.3.4. Imágenes de microscopía de fuerza atómica

Desde la fig. 6.14 hasta la fig. 6.23 se muestran imágenes topográficas en 3D, con sus respectivos perfiles de rugosidad de muestras de membranas fluoradas de Nafion 117, F-14100 y F-1850, y membranas no fluoradas E-750 y P-730, obtenidas en modo de contacto intermitente mediante el microscopio de fuerza atómica situado en la UFRGS, Porto Alegre, Brasil.

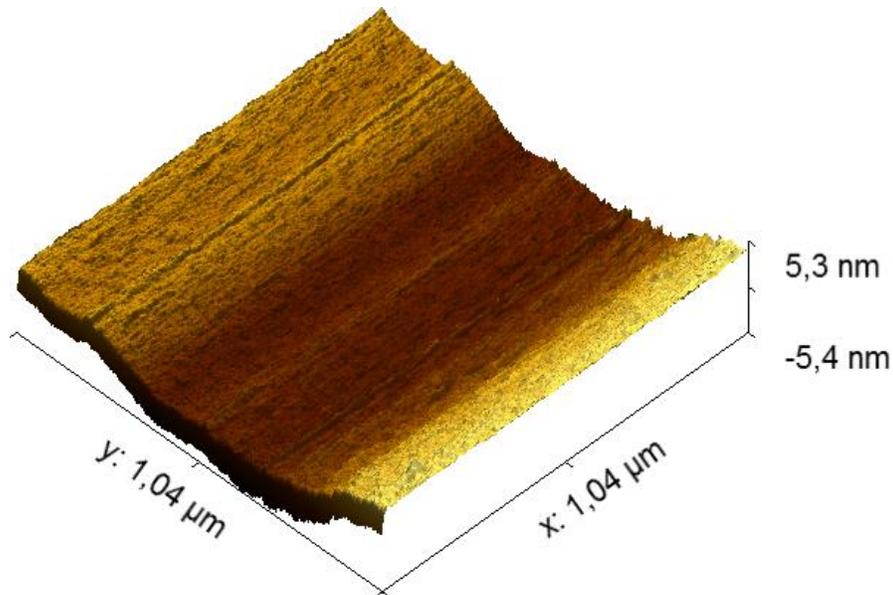


Figura 6.14: Imagen obtenida mediante AFM para una muestra de membrana de Nafion 117.

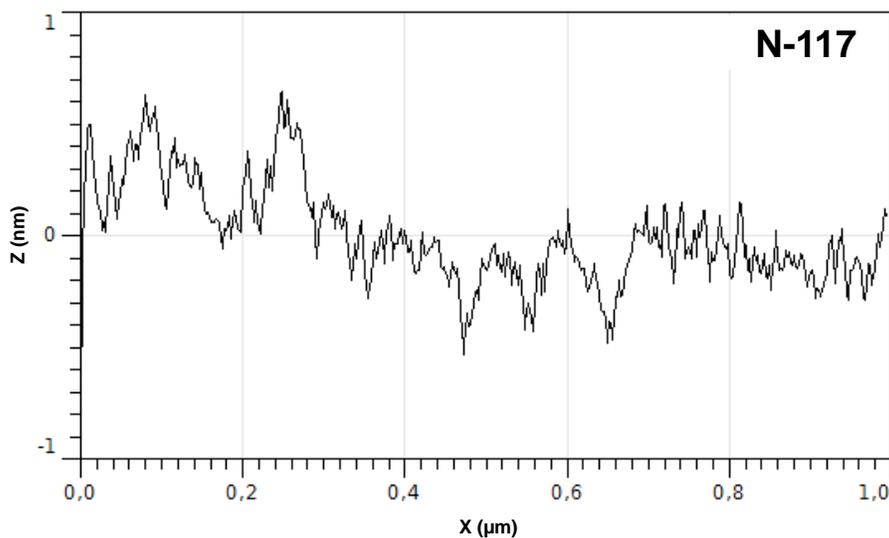


Figura 6.15: Perfil de rugosidad para una muestra de membrana de Nafion 117.

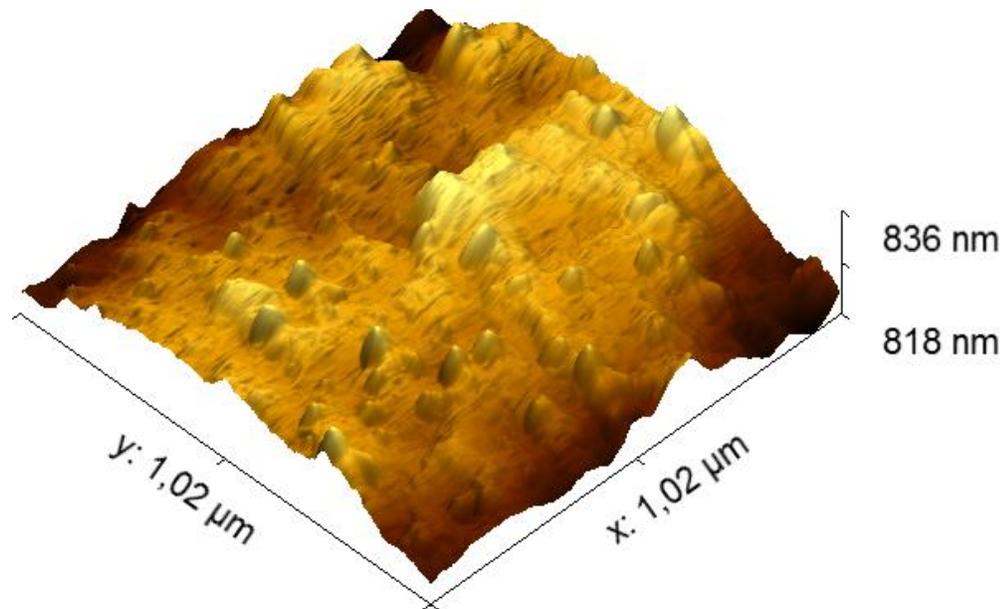


Figura 6.16: Imagen obtenida mediante AFM para una muestra de membrana F-1850.

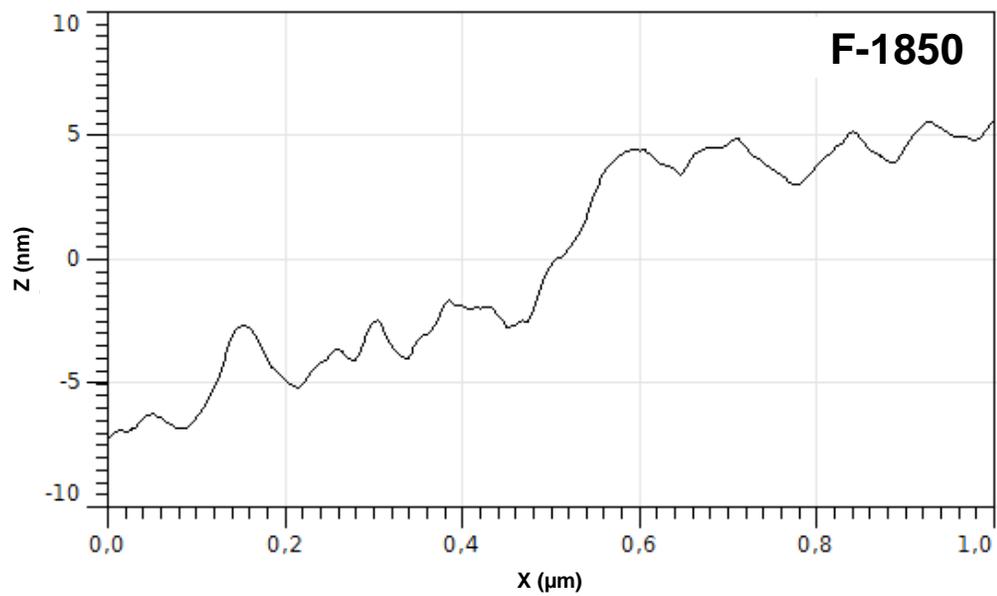


Figura 6.17: Perfil de rugosidad para una muestra de membrana F-1850.

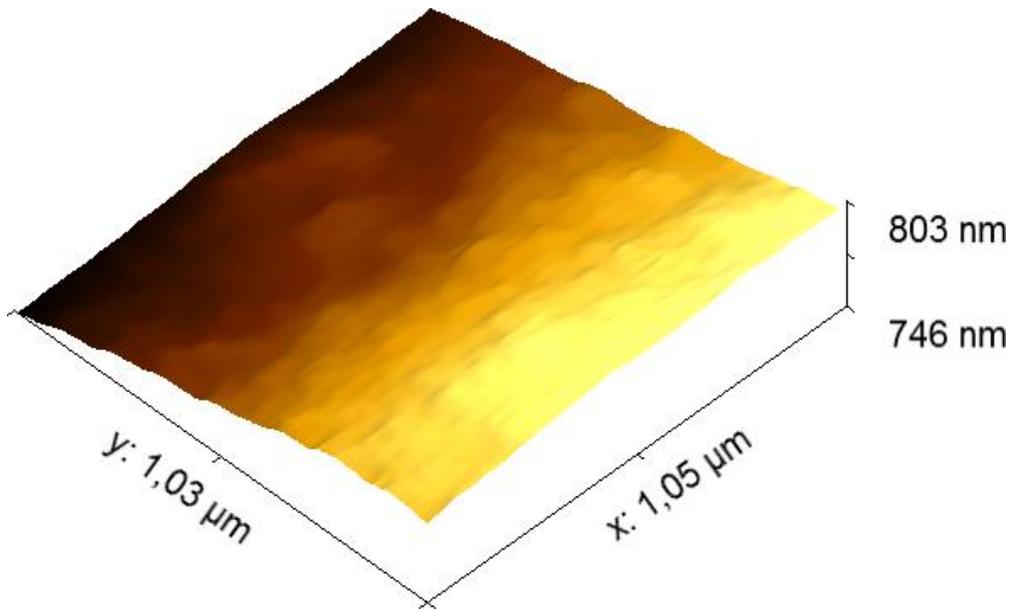


Figura 6.18: Imagen obtenida mediante AFM para una muestra de membrana F-14100.

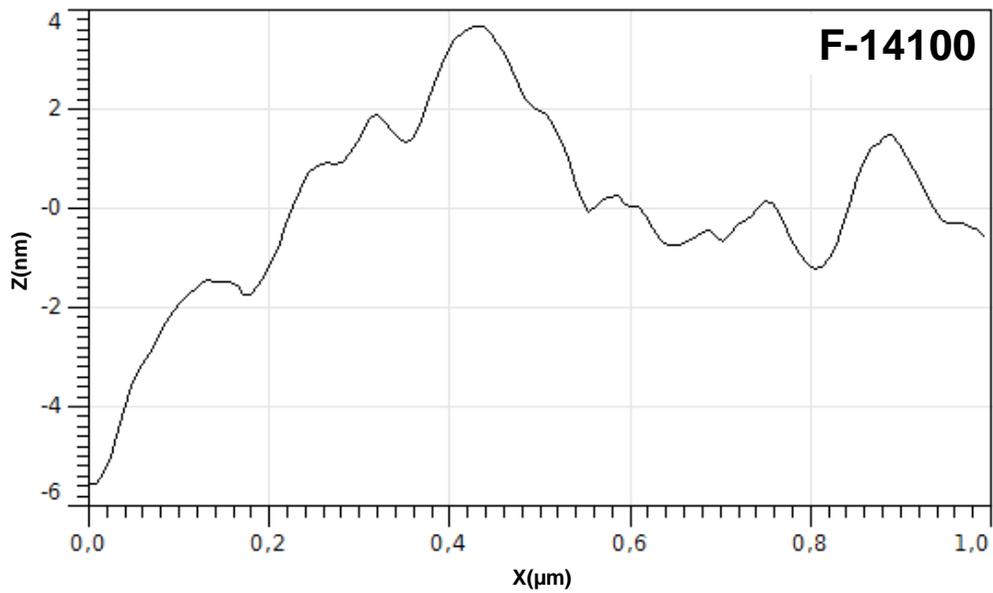


Figura 6.19: Perfil de rugosidad para una muestra de membrana F-14100.

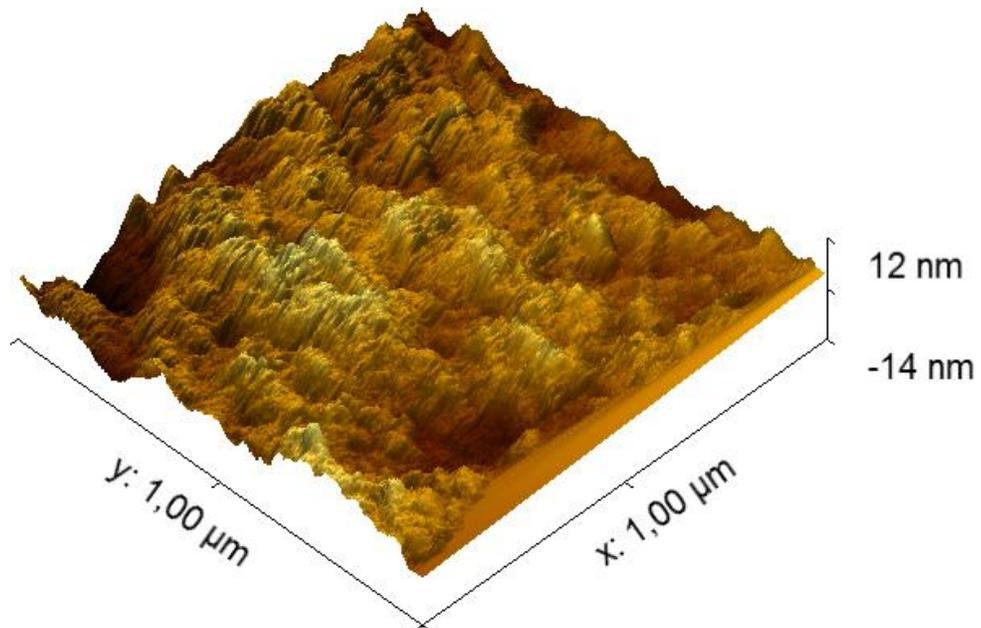


Figura 6.20: Imagen obtenida mediante AFM para una muestra de membrana E-750.

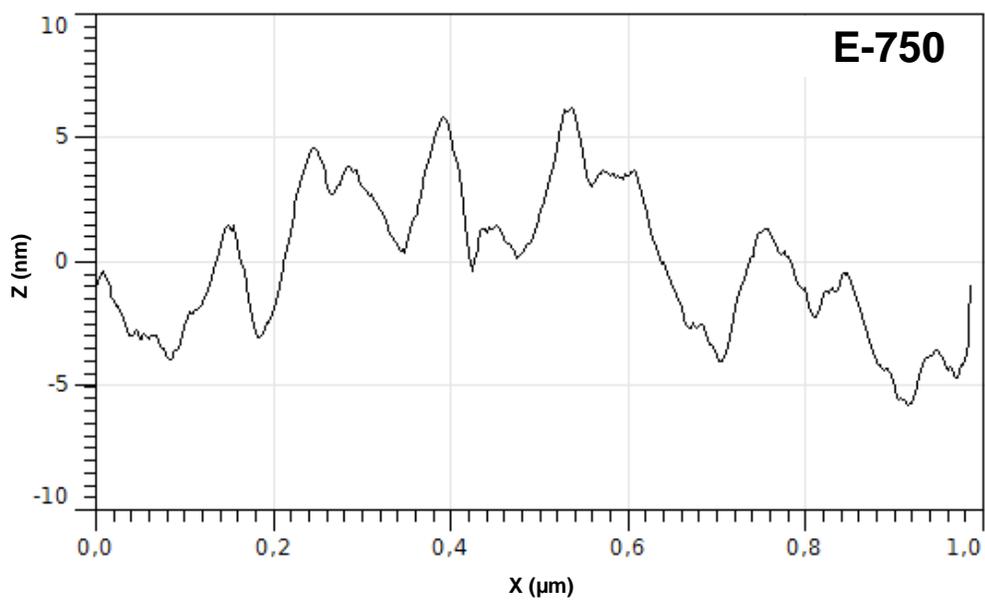


Figura 6.21: Perfil de rugosidad para una muestra de membrana E-750.

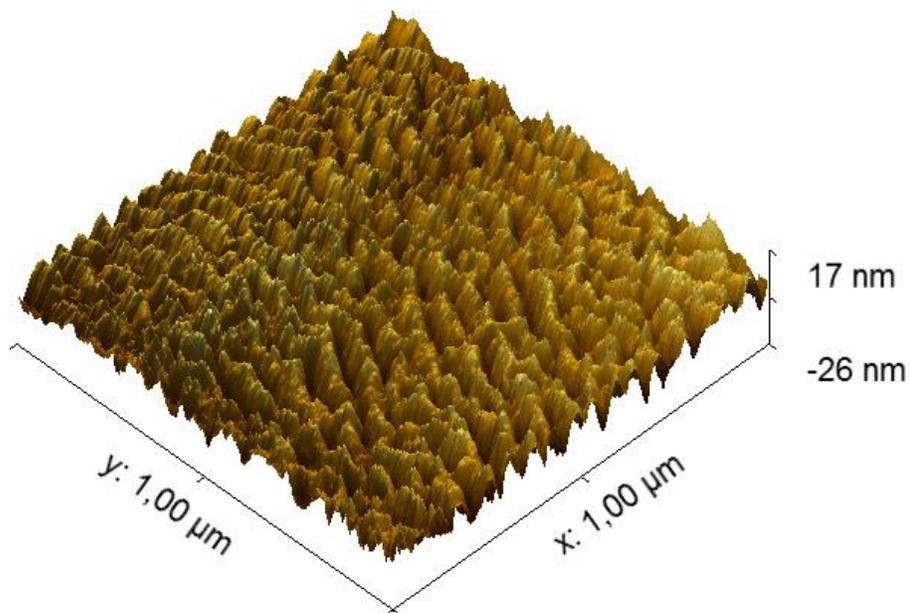


Figura 6.22: Imagen obtenida mediante AFM para una muestra de membrana P-730.

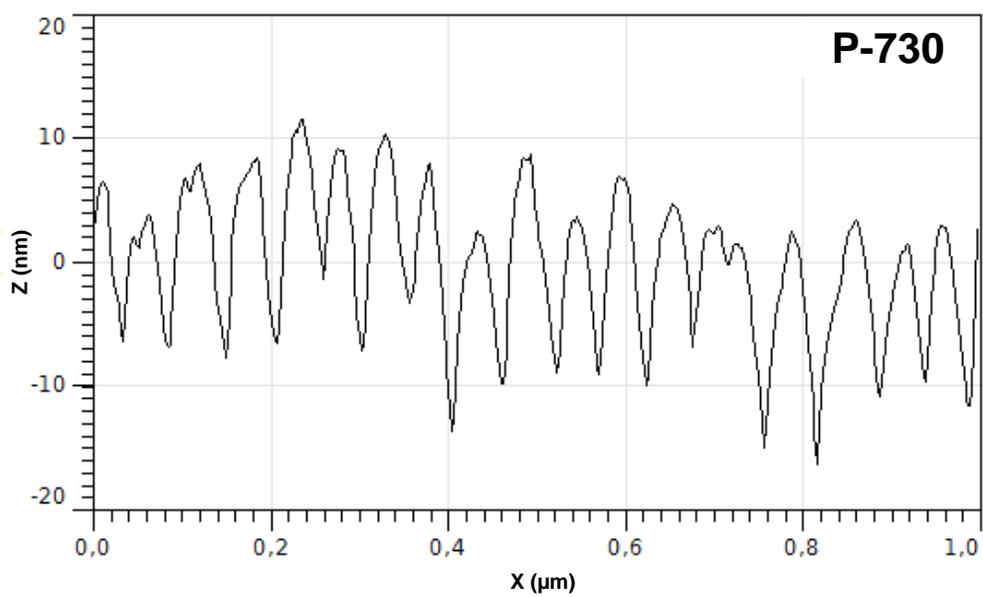


Figura 6.23: Perfil de rugosidad para una muestra de membrana P-730.

La diferencia entre la altura máxima y mínima en el eje  $z$  se relaciona directamente con la rugosidad de la muestra, de acuerdo con la morfología de su superficie. Mientras mayor sea la diferencia de alturas  $\Delta z$  y la cantidad de picos en los perfiles, mayor es la rugosidad de la muestra. Una medida de la rugosidad se puede calcular mediante la siguiente ecuación [137]:

$$R_a = \frac{1}{L_m} \int_0^{L_m} |Z(x)| dx \quad (6.2)$$

Donde  $L_m$  es la longitud de medición a lo largo de  $x$ .

En la tabla 6.3 se pueden apreciar los valores de la diferencia entre la altura máxima y mínima  $\Delta z$  en los perfiles de rugosidad.

Tabla 6.3: Diferencia entre la altura máxima y mínima de los perfiles de rugosidad  $\Delta z$  y rugosidad media aritmética  $R_a$ .

Membrana	Diferencia entre la altura máxima y mínima $\Delta z(nm)$	$R_a(nm)$
Nafion-117	$11 \pm 1$	$1,55 \pm 0,03$
F-1850	$13 \pm 1$	$2,9 \pm 0,2$
F-14100	$10 \pm 1$	$3,6 \pm 0,2$
E-750	$13 \pm 1$	$4,0 \pm 0,3$
P-730	$26 \pm 1$	$4,4 \pm 0,2$

Observando los valores de  $\Delta z$  y de  $R_a(nm)$  se observó que las muestras de membranas fluoradas Nafion-117, F-1850 y F-14100 presentan una superficie más lisa, en comparación con las muestras de membranas no fluoradas E-750 y P-730. Si bien la membrana E-750 presenta un  $\Delta z$  similar al valor de las membranas fluoradas, la misma presenta mayor cantidad de picos en su perfil de alturas, por lo tanto la superficie de la misma es más rugosa.

Al calcular los valores de rugosidad media aritmética, la membrana de Nafion es la membrana con menor valor de rugosidad aritmética, a su vez la misma dio el menor valor de  $\Delta z$ , concluyéndose de que es la membrana con menor rugosidad o la de superficie más lisa.

Por otro lado la membrana P-730, es la membrana con mayor  $\Delta z=26nm$  y a su vez la de mayor rugosidad aritmética  $R_a(nm)=4.4nm$ , posiblemente debido a que presenta una superficie con apariencia muy similar a un entretejido, tal como se observó mediante imágenes de microscopía electrónica, y por ende es la membrana con mayor rugosidad.

### 6.3.5. Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier

Desde la fig. 6.24 hasta la fig. 6.26, se muestran espectros infrarrojos (FTIR) en modo transmitancia obtenidos para muestras de membranas fluoradas de Nafion 117, F-1850 y F-14100.

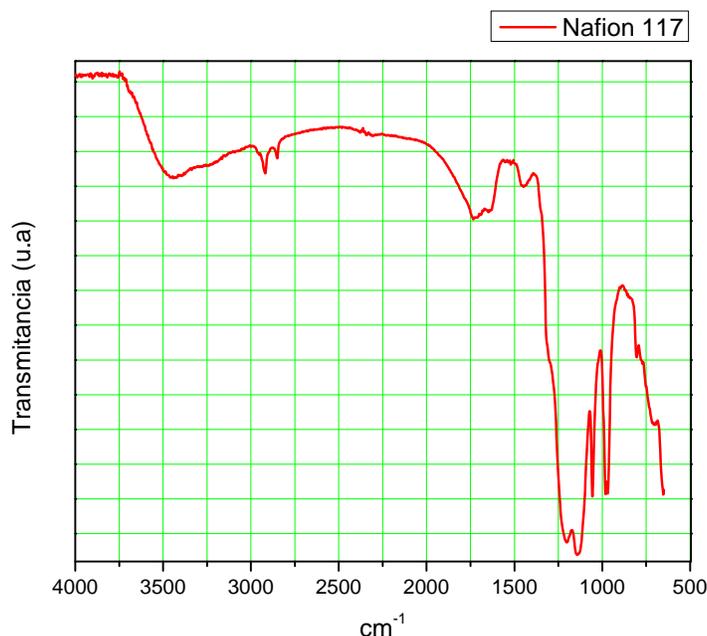


Figura 6.24: Espectro infrarrojo con transformada de Fourier obtenido para la membrana Nafion 117.

En la tabla 6.4 se muestran los picos principales de FTIR para membranas fluoradas [72, 73].

Tabla 6.4: Asignaciones de bandas FTIR para membranas fluoradas.

Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Modos vibracionales
1200	C-F <sub>2</sub> estiramiento asimétrico
1100	C-F <sub>2</sub> estiramiento simétrico
1060	S-O estiramiento simétrico
980	C-F estiramiento -CF <sub>2</sub> -CF(CF <sub>3</sub> )-
960	O- C-O estiramiento simétrico

En las figs. 6.27 y 6.28 se muestran espectros infrarrojos (FTIR) en modo transmitancia obtenidos para muestras de membranas no fluoradas E-730/E-750 y P-730 de la empresa Fumatech.

En la tabla 6.5 se muestran los picos principales de FTIR para las membranas no fluoradas E-750 y P-730 [72, 73].

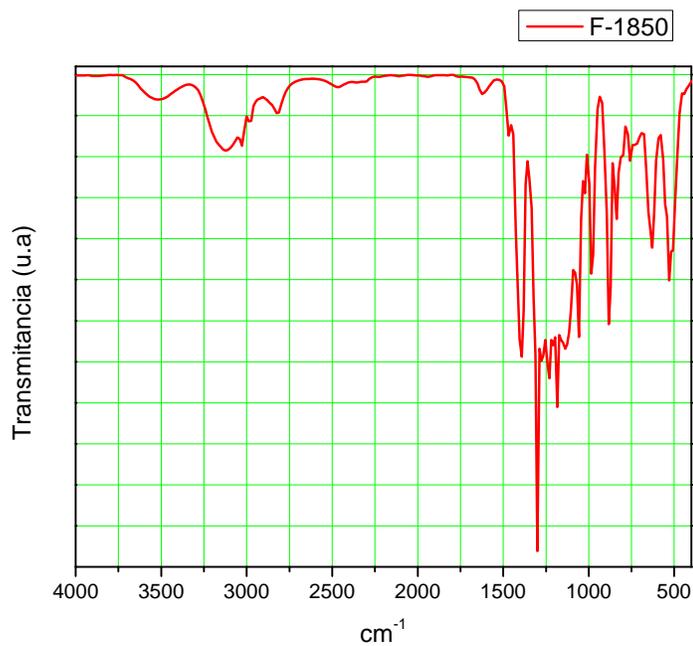


Figura 6.25: Espectro infrarrojo con transformada de Fourier obtenido para la membrana F-1850.

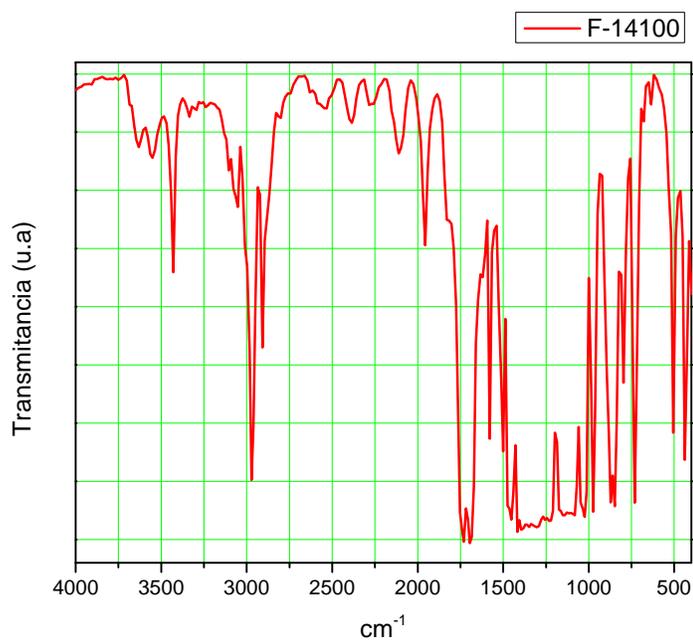


Figura 6.26: Espectro infrarrojo con transformada de Fourier obtenido para la membrana F-14100.

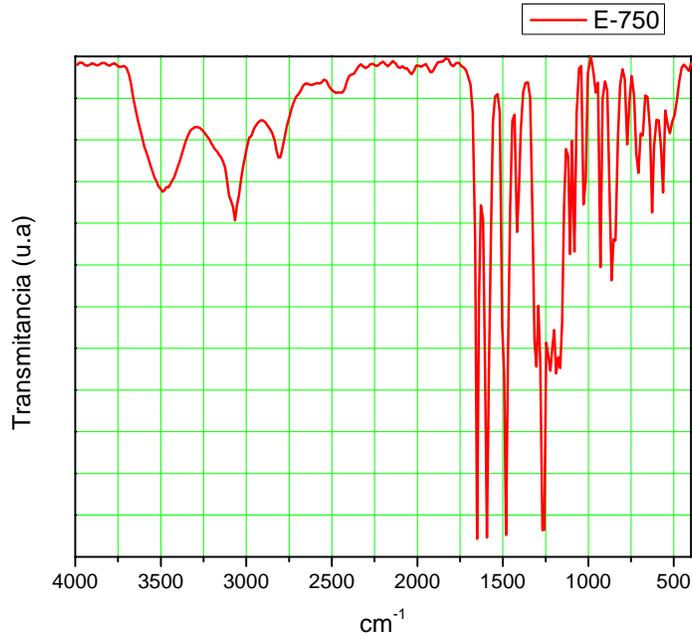


Figura 6.27: Espectro infrarrojo con transformada de Fourier obtenido para la membrana E-750.

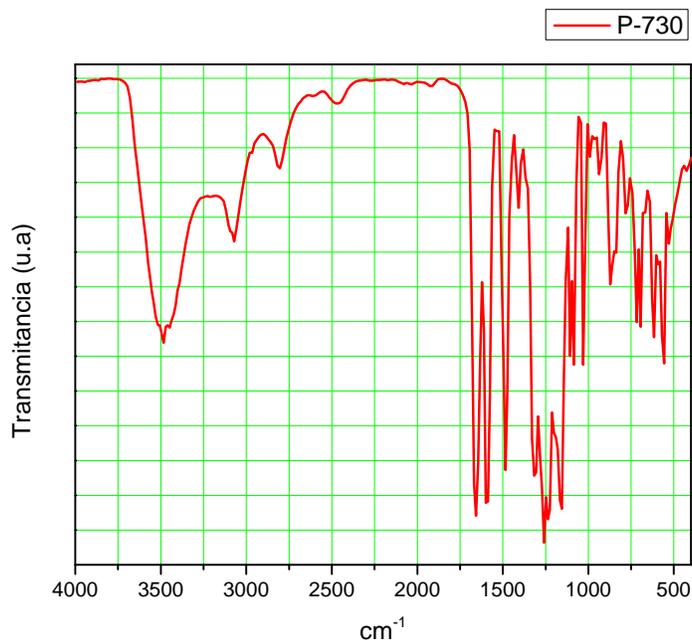


Figura 6.28: Espectro infrarrojo con transformada de Fourier obtenido para la membrana P-730.

Tabla 6.5: Asignaciones de bandas FTIR para membranas no fluoradas.

Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Modos vibracionales
1653	estiramiento de grupos carbonilos
1488	vibración de enlace aromático C-C
1218	C=O=C estiramiento
1020, 1080, 1170	O=S=O estiramiento
863, 841, 700	deformación del anillo aromático

Se puede observar que el espectro FTIR de las membrana no fluoradas E-750 y P-730, poseen señales que las distinguen de las membranas fluoradas Nafion 117, F-1850 y F-14100, ya que las mismas poseen anillos aromáticos que producen señales relacionadas con la deformación de anillo aromático alrededor de los  $800 \text{ cm}^{-1}$  y de vibración de anillo aromático alrededor de los  $1450 \text{ cm}^{-1}$ , las cuales no están presentes en el espectro FTIR de las membranas fluoradas. Por otro lado, en los espectros obtenidos para la membrana E-750 y P-730 no se observan señales relacionadas a grupos fluorocarbonados  $-\text{CF}_2$  ya que estas membranas son hidrocarbonadas no fluoradas.

### 6.3.6. Análisis térmico gravimétrico y análisis térmico diferencial.

Se realizaron análisis térmicos sobre muestras de membranas de intercambio protónico comerciales. Los resultados obtenidos son mostrados en las figs. 6.29 a 6.33.

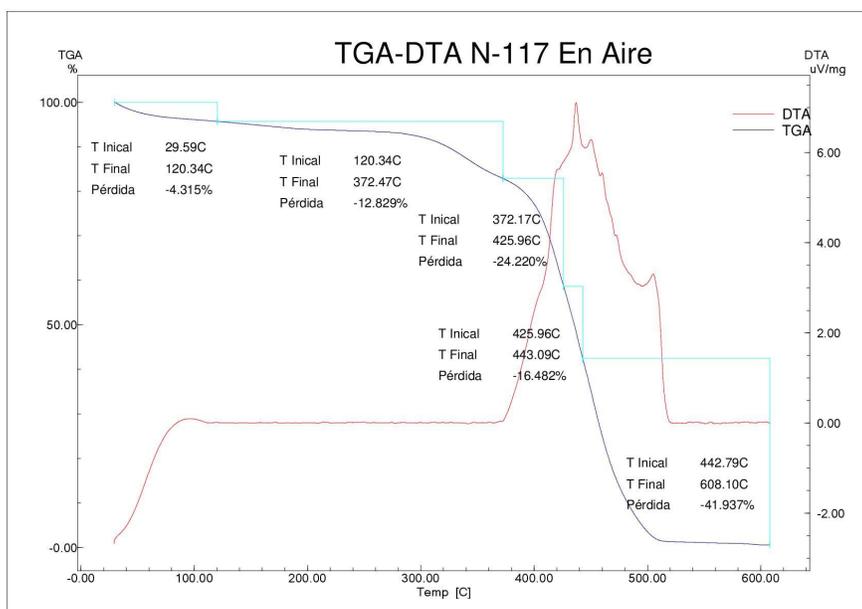


Figura 6.29: Termograma para la membrana Nafion 117.

A partir de los datos obtenidos mediante TGA y DTA, se observó que en general, hay tres etapas en el proceso de descomposición de las membranas [138–140]:

- 1) Liberación de moléculas de agua contenidas en la estructura polimérica,
- 2) Descomposición de los grupos funcionales ácidos sulfónicos,
- 3) Ruptura de las cadenas principales de las membranas.

Estas membranas porosas hidrofílicas, presentan una pérdida de masa a partir de los 100 °C generalmente asociada a la evaporación de agua contenida en su interior. Los eventos alrededor de 220 °C se pueden atribuir a grupos sulfónicos liberados de las cadenas de la matriz polimérica.

En el termograma de la membrana de Nafion 117, se observó una pérdida de aproximadamente 4% de masa, relacionada con la pérdida de agua en su interior en el rango de temperaturas desde 29 °C hasta 120 °C. En el rango de temperaturas a partir de 120 °C hasta los 372 °C, se observó una pérdida de masa de aproximadamente un 13% relacionado con la descomposición de los grupos ácido sulfónico y a partir de los 372 °C hasta los 426 °C una pérdida de masa de un 24% relacionada con la ruptura de la cadena principal de la membrana.

Por otro lado, en los termogramas de las membranas fluoradas F-1850 y F-14100, en el rango de temperaturas de operación de una celda de combustible (30°C -

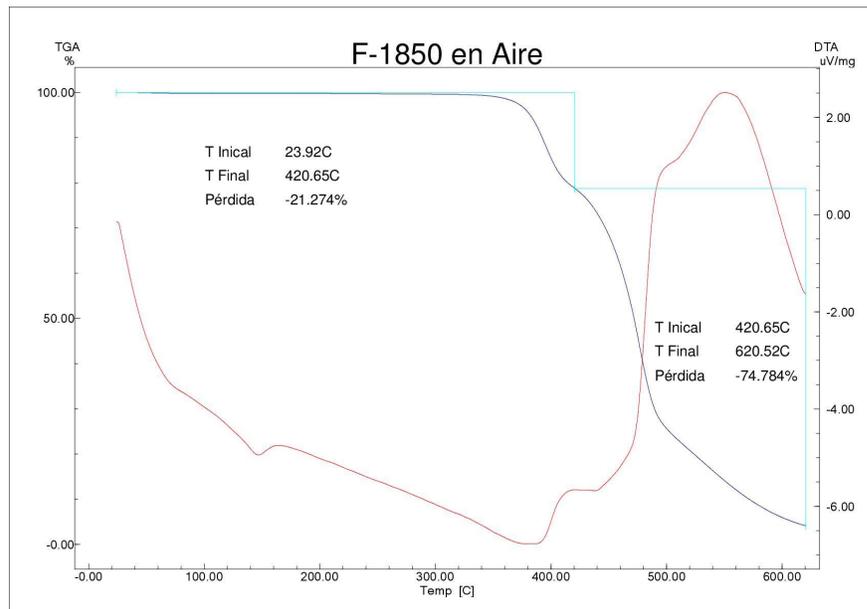


Figura 6.30: Termograma para la membrana F-1850.

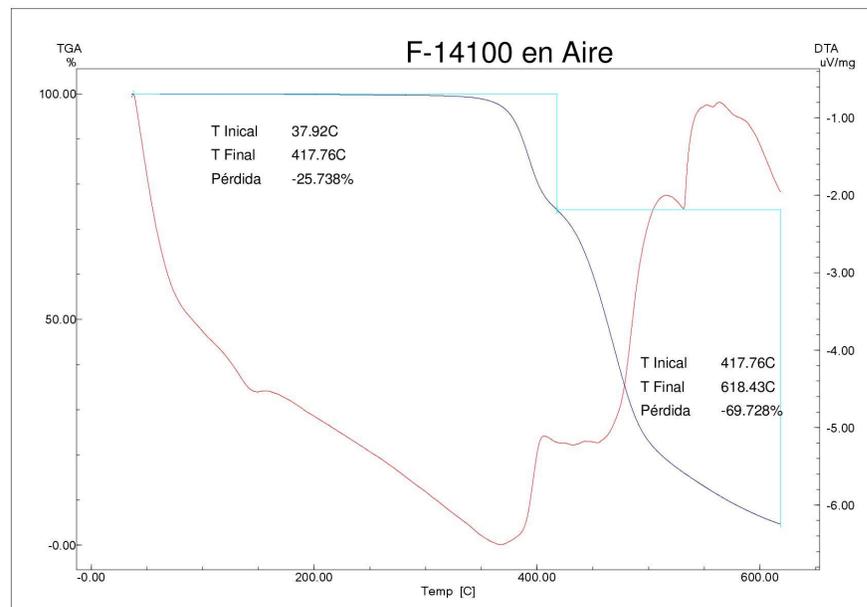


Figura 6.31: Termograma para la membrana F-14100.

140°C), no se observó una pérdida notable de masa, relacionada con agua retenida en su interior. Posiblemente debido a que estas membranas no retienen tanta cantidad de agua en su interior. Su mayor pérdida de masa al igual que Nafion (alrededor del 50%) se produce en el rango de temperaturas de entre 300 °C a 600 °C, debido

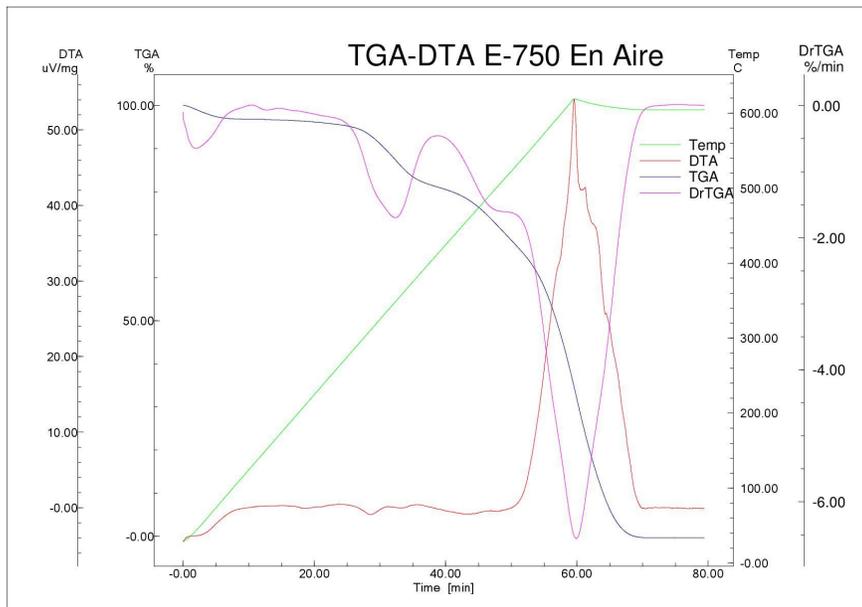


Figura 6.32: Termograma para la membrana E-750.

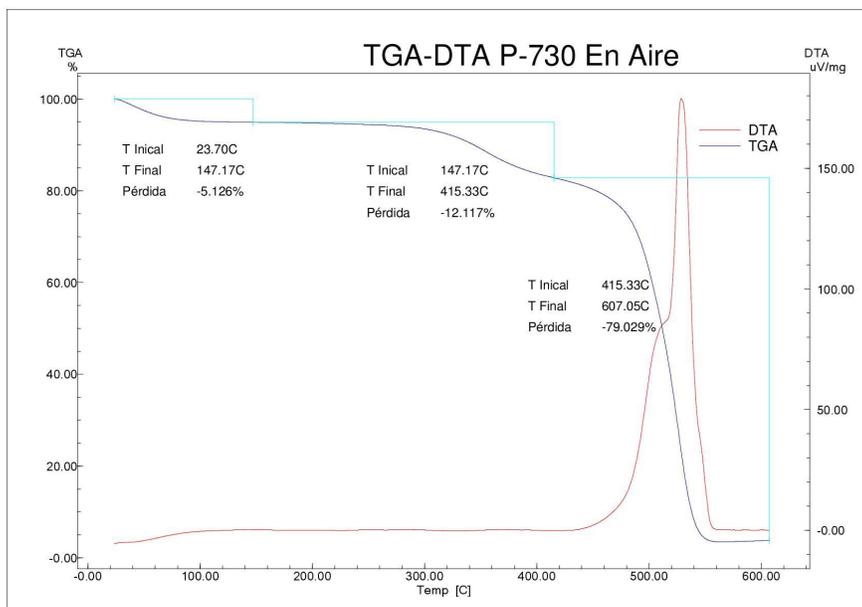


Figura 6.33: Termograma para la membrana P-730.

a la degradación de las cadenas fluorocarbonadas y a la formación de carbón como residuo.

Para el caso de los termogramas de las muestras de membranas no fluoradas E-750 y P-730, se presentaron tres eventos térmicos relacionados con la pérdida

de masa. El primer evento ocurrió para temperaturas de entre 24 °C y 147 °C, y está relacionado con la pérdida de agua retenida en su interior de alrededor del 5% en masa; el segundo evento a partir de los 147 °C hasta los 415 °C, relacionado con la descomposición de los grupos ácido sulfónico, con una pérdida de masa de aproximadamente un 12% y el tercer evento a partir de los 415 °C hasta los 600 °C, con una pérdida de masa de aproximadamente un 80%, relacionada con la degradación de los anillos aromáticos en estructura polimérica.

Por otro lado, la membrana E-750 presenta un evento bien definido alrededor de 220 °C, mientras que P-730 presenta una pérdida de masa continua hasta el tercer evento. Este comportamiento podría estar asociado a la diferencia estructural entre los polímeros. Mientras que E-750 presenta anillos aromáticos aislados, P-730 se compone de anillos aromáticos conjugados. En este sentido, las regiones hidrofílicas de P-730 están más cercanas, lo que permite una mejor retención de humedad en comparación con E-750, y por ende la membrana P-730 libera de forma más lenta el agua retenida en su interior.

Los datos muestran que en el rango de 30-140 °C (rango de temperaturas de funcionamiento de una PEMFC), las membranas presentan una pérdida aproximadamente de entre 4-7% en masa debido a la capacidad de las membranas para retener agua en su interior. Esto a su vez es directamente proporcional a la concentración de grupos hidrófilos (grupos sulfónicos), ya que estos grupos interactúan con el agua, favoreciendo la retención en los canales hidrofílicos.

En el rango de temperaturas entre 140-280 °C, solo la membrana E-750 presentó pérdida de masa debido a que la misma no emitió toda el agua adsorbida hasta los 220 °C. A medida que la temperatura aumenta (280-420°C), la membrana E-750 presentó una pérdida de masa relacionada con la descomposición de los grupos sulfónicos. Esta membrana puede retener los grupos sulfónicos hasta temperaturas más altas que las otras membranas estudiadas, por lo que, presenta una mayor estabilidad térmica. Es importante enfatizar la importancia de este resultado, ya que los grupos sulfónicos son responsables de la existencia de los canales hidrofílicos en estas membranas.

## 6.4. Conclusiones

A partir de los resultados obtenidos, se observó que las membranas de la empresa Fumatech presentan una menor capacidad de absorción de alcoholes y valores de capacidad de intercambio iónico comparables al de la membrana de Nafion, esto hace que sean membranas propicias para celdas de combustible que funcionen a metanol o etanol. Por otro lado, presentan buena estabilidad térmica en el rango de temperaturas en el cual opera una PEMFC (70-120 °C). Las membranas no fluoradas, son capaces de retener agua en su interior hasta temperaturas un poco más elevadas que las fluoradas, debido posiblemente a que poseen una mayor concentración de grupos hidrofílicos en su interior. Este comportamiento es interesante ya que si la celda opera a una temperatura más elevada, se ven favorecidas las reacciones electroquímicas en sus electrodos y disminuye el efecto de envenenamiento por CO en el ánodo. Por

otra parte, se observó que sus morfologías son distintas, las membranas fluoradas presentan una superficie con forma de escamas en el caso del Nafion y con formas de tipo granular para el caso de las membranas F-1850 y F-14100, mientras que las membranas no fluoradas poseen una superficie con forma similar a un entretejido. Las mediciones de rugosidad obtenidas mediante las imágenes de microscopía de fuerza atómica demostraron que las membranas no fluoradas son más rugosas que las membranas fluoradas. Además de esto, las membranas de la empresa Fumatech se presentan como una buena alternativa frente a la membrana de Nafion fabricada por la empresa Dupont, ya que tanto las membranas fluoradas F-1850 y F-14100, como las no fluoradas E-730, E-750 y P-730, poseen propiedades fisicoquímicas y rendimientos comparables con la membrana de Nafion y presentan bajo costo.

# Datos técnicos de membranas de intercambio protónico

**Dupont Nafion 117:** membranas de intercambio catiónico, de 183  $\mu\text{m}$  de espesor, basadas en un copolímero de ácido perfluorosulfónico (PFSA)/ politetrafluoroetileno (PTFE) en forma ácida ( $\text{H}^+$ ) [141].

**Fumatech F-1850:** membrana de intercambio catiónico fluorada, de 50  $\mu\text{m}$  de espesor, con baja resistencia, alta estabilidad mecánica, baja permeabilidad al metanol y alta estabilidad química / oxidativa [142].

**Fumatech F-14100:** membrana de intercambio catiónico fluorada, de 100  $\mu\text{m}$  de espesor, con baja resistencia, alta capacidad de bloqueo de iones de vanadio y alta estabilidad en ambientes ácidos [143].

**Fumatech E-730/E-750:** membrana de intercambio catiónico, no fluorada de tipo SPEEK, de 30/50  $\mu\text{m}$  de espesor, con baja resistencia, alta estabilidad mecánica, baja permeabilidad al metanol y alta estabilidad química / oxidativa [144, 145].

**Fumatech P-730:** membrana de intercambio catiónico, no fluorada de tipo SP-PEK, de 30  $\mu\text{m}$  de espesor, con baja resistencia, alta estabilidad mecánica, baja permeabilidad al metanol y alta estabilidad química / oxidativa [145].



# Capítulo 7

## Conclusiones generales

Esta tesis se centró en el estudio de la estructura y las propiedades de canales hidrofílicos de membranas de intercambio protónico, de uso en celdas de combustible. Se presentaron resultados novedosos y útiles, con el fin de lograr una mejor comprensión de los distintos comportamientos que existen en estos canales de conducción protónica para distintos grados de hidratación.

Se estudió la dinámica de moléculas de agua en membranas de Nafion 117 mediante Resonancia Magnética Nuclear. Se realizaron experimentos de relaxometría espín-espín en distintas condiciones de humedad relativa.

A partir de los perfiles de distribución de  $T_2$  se observaron dos comportamientos diferentes: mientras que a baja humedad relativa se presentan dos picos, para alto contenido de agua aparece sólo uno. Este comportamiento puede explicarse mediante la reorganización de los sitios de intercambio a medida que la membrana se hidrata, que ocurre alrededor del 70-80 % de humedad, debido a que se produce un cambio estructural en el clúster aumentando su tamaño. Esto permite que se alojen una cantidad de moléculas de agua libres en el centro del canal hidrofílico, y que en promedio solo se pueda discriminar una población de agua.

En la distribución de  $T_2$  a 70 % de HR se identificaron tres poblaciones de agua, que corresponden a diferentes grados de movilidad molecular. Una primera población se relaciona con moléculas de agua fuertemente ligadas a los grupos sulfónicos, otra población se relaciona a moléculas débilmente ligadas a los grupos sulfónicos y la tercera población se relaciona con moléculas de agua situadas en el centro del canal hidrofílico.

Por otro lado, a partir de los mapas  $T_2$ - $T_2$  2D se observó un intercambio molecular entre las dos poblaciones de agua encontradas a baja HR, mientras que al 70 % de HR domina el intercambio entre las dos poblaciones de agua más móviles.

Además, se estudió la distribución espacial de moléculas de agua dentro de los canales conductores de la membrana de Nafion mediante simulaciones computacionales, utilizando un modelo de canal cilíndrico. Se calcularon distancias promedio de los átomos de oxígeno y azufre de los grupos sulfonatos de la membrana a los átomos de hidrógeno y oxígeno de las moléculas de agua, para distintos grados de humedad. Se observó que las moléculas de agua presentan una orientación espacial preferencial al solvatar los grupos sulfonatos, direccionando los átomos de hidrógeno

hacia estos grupos, dejando los átomos de oxígeno más apartados. Por otro lado, se pudo apreciar las distintas poblaciones de agua que se observaron mediante NMR en el estudio realizado en el capítulo 2, moléculas de agua ligadas a las paredes y cercanas a los grupos sulfónicos, moléculas de agua débilmente ligadas las cuales están más alejadas de estos grupos y moléculas de agua que se comportan como libres formando un bulk en el centro del canal hidrofílico.

Adicionalmente se determinó la conductividad protónica de Nafion a 25°C y humedad relativa del 100 %, simulando la aplicación de un campo eléctrico externo. Se observaron dos regímenes para la conductividad protónica, un régimen para campos eléctricos bajos y otro a campos eléctricos altos. En el rango de campos eléctricos bajos, desde  $1 \times 10^5$  V/cm hasta  $1 \times 10^{6.5}$  V/cm se observó poca estadística en los datos. Mediante un ajuste lineal se logró calcular un valor de conductividad protónica cuyo valor fue de  $1,2 \pm 0,1$  mS/cm. En el rango de campos eléctricos altos, entre  $1 \times 10^7$  V/cm hasta  $1 \times 10^9$  V/cm se obtuvo mayor estadística en los datos y se calculó una conductividad de  $0,38 \pm 0,02$  S/cm. Por otra parte, para campos aplicados en el rango de  $1 \times 10^{8.5}$  V/cm hasta  $1 \times 10^{10}$  V/cm se observó que el modelo de canal propuesto llega al límite difusional, a partir del cual la densidad de corriente presenta una cota superior para su valor ( $2 \times 10^{-4}$  A) y para campos por encima de  $1 \times 10^{10}$  V/cm la curva presenta una saturación, debida a la ruptura de moléculas de agua, produciéndose electrólisis.

Por otra parte, se estudió el efecto de un tratamiento de activación sobre la conductividad protónica, la capacidad de absorción de agua y la cristalinidad de membranas de Nafion 117, F-14100 y F-1850. Este estudio realizado demostró que la aplicación de un tratamiento previo sobre las membranas, mejora las propiedades fisicoquímicas de interés en una membrana de intercambio protónico.

La conductividad protónica se incrementó con el tratamiento en aproximadamente un 110 % para la membrana de Nafion 117, un 180 % para F-14100 y un 650 % para F-1850, en muestras totalmente hidratadas.

Las membranas tratadas mostraron una mayor capacidad de absorción de agua que las membranas sin tratar. La capacidad de absorción de agua se incrementó con el tratamiento, en aproximadamente un 16 % para Nafion 117, un 25 % para F-14100 y un 60 % para F-1850.

La cristalinidad también se vio afectada por el tratamiento ácido, debido a la degradación de los cristales del polímero. La pérdida de cristalinidad en las muestras tratadas fue de entre 11 y 22 %.

Se observó que los cambios producidos durante el tratamiento, eran independientes del tipo de ácido utilizado, y se relacionaron más con el efecto de un entorno químico de pH bajo en las membranas.

A su vez los cambios observados al aplicar el tratamiento ácido sobre las membranas, están relacionados entre sí, ya que una pérdida de cristalinidad, se ve reflejada en la formación de nuevos dominios hidrofílicos, una mayor capacidad de absorción de agua y esto refleja a su vez una mejora en la conductividad protónica de la membrana.

Además, se estudió la estructura de canales de membranas de Nafion 117 mediante dispersión de rayos x a bajo ángulo con radiación de sincrotrón, para diferentes

condiciones de humedad. Los perfiles SAXS experimentales se ajustaron mediante simulaciones Monte Carlo de mapas de densidad electrónica construidos en base a un modelo estructural propuesto de canales tipo núcleo-coraza.

El modelo de canal propuesto de tipo núcleo-coraza describió más adecuadamente la estructura de la membrana para las diversas condiciones de humedad estudiadas, que el modelo propuesto por Schmidt-Rohr y Q. Chen de canales tipo no núcleo-coraza. Es un modelo más realista de la estructura de canales hidrofílicos de una membrana de intercambio protónico. Se observó que a medida que la membrana se deshidrata el radio de los canales de agua decrece, y que la estructura del clúster hexagonal se vuelve más compacta y ordenada. Los ajustes realizados sobre los perfiles de SAXS sugieren que los canales no colapsan al deshidratarse la membrana, es decir, se mantiene la estructura de los clústers hexagonales que involucran los cilindros núcleo-coraza.

Finalmente se realizó una caracterización fisicoquímica sobre membranas de intercambio protónico comerciales fluoradas y no fluoradas, en donde se observó que las membranas de la empresa Fumatech se presentan como una buena alternativa frente a la membrana de Nafion. Estas membranas poseen una menor capacidad de absorción de alcoholes y una capacidad de intercambio iónico similar al de la membrana de Nafion. Esto hace que sean más adecuadas para celdas de combustible que funcionen a metanol o etanol. Además tanto en las membranas fluoradas F-1850 y F-14100, como en las no fluoradas E-730, E-750 y P-730, se observó una buena estabilidad química y térmica. Por otra parte, estas membranas poseen un bajo costo en comparación con el costo de la membrana de Nafion, con lo cual si analizamos su costo-rendimiento, serían las más propicias para ser utilizadas en celdas de combustible con membranas de intercambio protónico.



# Publicaciones y presentaciones en congresos

*Durante esta tesis doctoral, se realizaron trabajos que fueron presentados en diversos congresos y publicados en revistas internacionales.*

## ***Publicaciones científicas***

1) Bruno R. Matos, Jaqueline S. da Silva, Elisabete I. Santiago, Duclerc F. Parra, Danilo J. Carastan, Daniel Z. de Florio, Heber E. Andrada, Alejo C. Carreras y Fabio C. Fonseca. Proton and Cesium Conductivity of Perfluorosulfonate Ionomers at Low and High Relative Humidity. *Solid State Ionics*, **301**, (2017), 86-94.

2) Heber Andrada, María B. Franzoni, Alejo Carreras y Fabian Vaca Chávez. Dynamics and spatial distribution of water in Nafion 117 membrane by NMR spin-spin relaxation. *Int. J. Hydrog. Energy*, **43**, (2018), 8936-8943.

3) S.P. Fernandez Bordín, H.E. Andrada, A.C. Carreras, G.E. Castellano, R.G. Oliveira y V.M. Galván Josa. Nafion membrane channel structure studied by small-angle X-ray scattering and Monte Carlo simulations. *Polymer*, **155**, (2018), 58-63.

## ***Trabajos presentados en congresos***

1) Heber Andrada, Jorge Trincavelli y Alejo Carreras. Estructura de los espectros M de rayos x de elementos con números atómicos entre 72 y 79. 97° Reunión Nacional de la Asociación de Física Argentina, 25 al 28 de Septiembre de 2012. Villa Carlos Paz, Córdoba, Argentina.

2) Heber E. Andrada, Tomas C. Tempesti, Ezequiel L. Murina y Alejo C. Carreras. Estudio de la conductividad eléctrica del carbón Vulcan XC 72 modificado con compuestos aromáticos y polímeros conductores para su aplicación en electrodos de celdas de combustible PEM. XVIII Congreso Argentino de Fisicoquímica y Química Inorgánica, entre el 9 y el 12 de abril de 2013. Rosario, Santa Fe, Argentina.

3) Víctor Galván Josa, Javier Dawidowski, Heber Andrada y Gabriel Cuello. Análisis estructural de carbono amorfo mediante difracción de neutrones y SANS.

98° Reunión Nacional de la Asociación de Física Argentina, 24 al 27 de septiembre de 2013. Centro Atómico Bariloche, San Carlos de Bariloche, Argentina.

4) Elaine S. Marczynski, Maria Madalena C. Forte, Heber E. Andrada, Alejo C. Carreras. Preparação de GDLs e GDEs para uso em células a combustível tipo DEFC. 12° Congresso Brasileiro de Polímeros (12°CBPol), 22 al 26 de septiembre de 2013, Florianópolis (SC), Brasil.

5) Bruno R. Matos, Daniel Z. de Florio, Elisabete I. Santiago, Heber E. Andrada, Alejo C. Carreras, Duclerc F. Parra, Danilo J. Carastan y Fabio C. Fonseca. Unfolding of Nafion fibrillar polymeric aggregates as the origin of relaxation. 13° Congresso da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais (SBPMap), 28 de septiembre al 2 de octubre de 2014. Rio de Janeiro (RJ), Brasil.

6) Heber Andrada, Noelia Bajales Luna, Darío Falcone, Alejo Carreras. Conductividad protónica de membranas poliméricas impregnadas con líquidos iónicos. VI Encuentro Argentino de Materia Blanda, FaMAF-UNC, Córdoba Argentina. 17 al 19 de Agosto de 2016.

7) Andrada, Heber; Acosta, Rodolfo; Vaca Chávez, Fabián; Carreras, Alejo. Estudio de la distribución espacial de agua en membranas de intercambio protónico comerciales mediante RMN. VI Encuentro Argentino de Materia Blanda, FaMAF-UNC, Córdoba Argentina. 17 al 19 de Agosto de 2016.

8) Andrada H E, Fernandez Bordin S, Marczynski E, Castellano G, Galván V, Carreras A. Caracterización de membranas poliméricas de intercambio protónico con aplicación en celdas de combustible. 101° Reunión Nacional de la Asociación de Física Argentina. San Miguel de Tucumán, Tucumán, Argentina. 4 al 7 de octubre de 2016.

9) Fernandez Bordin S, Andrada H, Carreras A, Castellano G, Galván V. "Modelado de la estructura de Nafion utilizando dispersión de rayos X a bajo ángulo". 101° Reunión Nacional de la Asociación de Física Argentina. San Miguel de Tucumán, Tucumán, Argentina. 4 al 7 de octubre de 2016.

10) Andrada H E, Acosta R H, Vaca Chávez F, Carreras A C. Distribución espacial del agua en membranas de Nafion 117 obtenida por RMN. 101° Reunión Nacional de la Asociación de Física Argentina. San Miguel de Tucumán, Tucumán, Argentina. 4 al 7 de octubre de 2016.

11) Andrada H, Reinaudi L, Gimenez C, Carreras A. Transporte de protones en canales hidrofílicos de membranas de Nafion mediante dinámica molecular. XV congreso regional de física estadística y aplicaciones a la materia condensada (Trefemac 2017), Santa Rosa, la Pampa, Argentina. 3 al 5 de mayo de 2017.

12) S.P. Fernández Bordín, H. Andrada, N. Bajales Luna, G. Castellano, A. Carreras, V. Galván. Caracterización estructural de membranas utilizadas en celdas de combustible de metanol directo. V Congreso Nacional de Nanotecnología. Pucón, Chile, 25 al 29 de noviembre 2018.



# Referencias

- [1] H. Andrada, M. Franzoni, A. Carreras y F. Vaca Chávez. Dynamics and spatial distribution of water in Nafion 117 membrane by NMR spin-spin relaxation, *Int. J. Hydrog. Energy*, **43**, (2018), 8936.
- [2] S. Fernández Bordín, H. Andrada, A. Carreras, G. Castellano, R. Oliveira y V. Galván Josa. Nafion membrane channel structure studied by small-angle x-ray scattering and Monte Carlo simulations, *Polymer*, **155**, (2018), 58.
- [3] B. Matos, J. da Silva, E. Santiago, D. Parra, D. Carastan, D. de Florio, H. Andrada, A. Carreras y F. Fonseca. Proton and cesium conductivity of perfluorosulfonate ionomers at low and high relative humidity, *Solid State Ionics*, **301**, (2017), 86.
- [4] J. Brey. Hidrógeno y movilidad: la clave para la movilidad eléctrica. Boletín de APPICE, **1**, (2011).
- [5] J. Linares y B. Moratilla. El hidrógeno y la energía, editado por Asociación Nacional de Ingenieros del ICAI y Universidad Pontificia Comillas, Madrid, (2007).
- [6] M. Linardi. Introdução à ciência e tecnologia de células a combustível. *Artliber Editora*, São Paulo, (2010).
- [7] F. Barbir. PEM fuel cells: Theory and practice (Sustainable World Series). *Elsevier*, Londres, (2005).
- [8] S. Srinivasan. Fuel cells: from fundamentals to applications. *Springer*, New York (2006).
- [9] J. Garche y C. Dyer. Encyclopedia of electrochemical power sources, *Elsevier*, (2009), 1741.
- [10] A. González, Ilusión y realidad del hidrógeno: la plataforma europea del hidrógeno, Aulas de conocimiento de la energía, Ciclo del hidrógeno, *Club Español de la Energía*, (2006).
- [11] J. Rifkin. La economía del hidrógeno. La creación de la red energética mundial y la redistribución del poder en la tierra, *Editorial Paidós*, Barcelona, (2002).

- [12] J. Botas, J. Calles, J. Dufour y G. San Miguel. La economía del hidrógeno. Una visión sobre la revolución energética del siglo XXI. 1. Producción y almacenamiento de hidrógeno, **9**, (2005), 33.
- [13] S. Dunn. Hydrogen futures: toward a sustainable energy system, *Int. J. Hydrogen Energy*, **27**, (2002), 235.
- [14] E. Fakioglu, Y. Yurum y T.N. Veziroglu. A review of Hydrogen storage systems based on Boron and its compounds, *Int. J. Hydrogen Energy*, **29**, (2004), 1371.
- [15] S. Hynek, W. Fuller y J. Bentley. Nitrogen Doped Graphene as Potential Material for Hydrogen Storage, *Int. J. Hydrogen Energy*, **22**, (1997), 601.
- [16] S. Fernández Valverde. Hidrógeno como energético y materiales para celdas de combustible, Contribuciones del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares al avance de la Ciencia y la Tecnología en México, (2010).
- [17] M. Cropper, S. Geiger y D. Jollie. Fuel cells: a survey of current developments, *J. Power Sources*, **131**, (2004), 57.
- [18] M. Wakizoe, O. Velev y S. Srinivasan. Analysis of proton exchange membrane fuel cell performance with alternative membranes, *Electrochim. Acta*, **40 (3)**, (1995), 335.
- [19] L. Carrette, K. A. Friedrich y U. Stimming. Fuel cells, fundamentals and applications, *Fuel Cells*, **1 (1)**, (2001), 5.
- [20] Y. Wang, K. Chen, J. Mishler, S. Cho y X. Cordobes Adroher. A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: Technology, applications, and needs on fundamental research, *Appl. Energy*, **88**, (2011), 981.
- [21] V. Mehta y J. Cooper. Review and analysis of PEM fuel cell design and manufacturing, *J. Power Sources*, **114 (1)**, (2003), 32.
- [22] S. Nunes y K. Peinemann. Membrane technology in the chemical industry, *Wiley-VCH*, (2001).
- [23] F. Fernández Carretero. Síntesis y caracterización de membranas híbridas organo-inorgánicas para su uso en pilas de combustible. Universidad politécnica de Valencia (UPV). Tesis doctoral (2008).
- [24] O. Savadogo. Emerging membranes for electrochemical systems: Part II. High temperature composite membranes for polymer electrolyte fuel cell (PEFC) applications, *J. Power Sources*, **127**, (2004), 135.
- [25] G. Inzelt, M. Pineri, J. W. Schultze y M. A. Vorotyntsev. Electron and proton conducting polymers: recent developments and prospects, *Electrochim. Acta*, **45**, (2000), 2043.

- [26] C. Carraher y G. Swift. Functional condensation polymers, *Ed. Kluwer Academic*, New York, (2002).
- [27] J. Kerres, W. Cui, R. Disson y W. Neubrand. Development and characterization of crosslinked ionomer membranes based upon sulfinated and sulfonated PSU crosslinked PSU blend membranes by disproportionation of sulfinic acid groups, *J. Membr. Sci.*, **139**, (1998), 211.
- [28] W. Liu, K. Ruth y G. Rusch. The membrane durability in PEM fuel cells, *J. New Mater. Electrochem. Syst.*, **4**, (2001), 227.
- [29] S. Peighambardoust, S. Rowshanzamir y M. Amjadi. Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications. *Int. J. Hydrogen Energy*, **35**, (2010), 9349.
- [30] J. Asensio, J. Peña, D. Pérez-Coll, J. Ruiz Morales, D. Marrero-Lopez, P. Nuñez, B. Ballesteros, J. Canales-Vazquez, S. Borrós y P. Gómez-Romero. Pilas de combustible de membrana polimérica. *Afinidad LXVIII*, **554**, (2011), 246.
- [31] S. Cleghorn, D. Mayfield, D. Moore, J. Moore, G. Rusch, T. Sherman, N. Sisofo y U. Beuscher. A polymer electrolyte fuel cell life test: 3 years of continuous operation, *J. Power Sources*, **158**, (2006), 446.
- [32] L. Gubler y G. Scherer. A proton conducting polymer membrane as solid electrolyte function and required properties, (Adv. Polymer Science ) **215**. Fuel Cells I. I.G. Scherer (eds.), *Springer*, Verlag Berlin Heidelberg, (2008), 1.
- [33] E. Bradley Easton. Catalyst and electrochemistry of proton exchange membrane fuel cell electrodes, Memorial University of Newfoundland, Tesis doctoral (2003).
- [34] A. Osborn y R. Moore. Morphology of proton exchange membranes, *Polym. Sci.*, **10**, (2012), 721.
- [35] Q. Li, R. He, J. Jensen y N. Bjerrum. Approaches and recent development of polymer electrolyte membranes for fuel cells operating above 100°C, *Chem. Mater.*, **15**, (2003), 4896.
- [36] J. Li, M. Pan y H. Tang. Understanding short side chain perfluorinated sulfonic acid and its application for high temperature polymer electrolyte membrane fuel cells, *RSC Adv.*, **4**, (2014), 3944.
- [37] T. Gierke, G. Munn y F. Wilson. The morphology in Nafion perfluorinated membrane products, as determined by wide- and small-angle x-ray studies, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **19 (11)**, (1981), 1687.
- [38] W. Hsu y T. Gierke. Ion transport and clustering in Nafion perfluorinated membranes, *J. Membr. Sci.*, **13 (3)**, (1983), 307.

- [39] C. Heitner Wirguin. Recent advances in perfluorinated ionomer membranes: structure, properties and applications, *J. Membr. Sci.*, **120** (1), (1996), 1.
- [40] K. Mauritz y R. Moore. State of understanding of Nafion, *Chem. Rev.*, **104** (10), (2004), 4535.
- [41] C. Branco, A. El-kharouf, y S. Du. Materials for polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFCs). Electrolyte membrane, gas diffusion layers, and bipolar plates, *Elsevier*, (2017).
- [42] M. Hickner, H. Ghassemi, Y. Kim, B. Einsla y J. McGrath. Alternative polymer systems for proton exchange membranes (PEMs), *Chem. Rev.*, **104** (10), (2004), 4587.
- [43] N. Agmon. The Grotthuss mechanism, *Chem. Phys. Lett.*, **244**, (1995), 456.
- [44] Y. Sone, P. Ekdunge y D. Simonsson. Proton conductivity of Nafion 117 as measured by a four-electrode AC impedance method, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, (1996), 1254.
- [45] M. Asgari, M. Nikazar, P. Molla-Abbasi y M. Hasani-Sadrabadi. Nafion/histidine functionalized carbon nanotube: High-performance fuel cell membranes, *Int. J. Hydrogen Energy*, **38**, (2013), 5894.
- [46] R. Kuwertz, C. Kirstein, T. Turek y U. Kunz. Influence of acid pretreatment on ionic conductivity of Nafion membranes, *J. Membr. Sci.*, **500**, (2016), 225.
- [47] K. Pourzare, Y. Mansourpanah y S. Farhadi. Advanced nanocomposite membranes for fuel cell applications: a comprehensive review, *BRJ*, **12**, (2016), 496.
- [48] A. Kusoglu y A. Weber. New insights into perfluorinated sulfonic-acid ionomers, *Chem. Rev.*, **117** (3), (2017), 987.
- [49] L. Napoli, J. Franco, H. Fasoli y A. Sanguinetti. Conductivity of Nafion 117 membrane used in polymer electrolyte fuel cells, *Int. J. Hydrogen Energy*, **39**, (2014), 8656.
- [50] R. Silva, M. De Francesco y A. Pozio. Tangential and normal conductivities of Nafion membranes used in polymer electrolyte fuel cells, *J. Power Sources*, **134**, (2004), 18.
- [51] P. Choi y N. Jalani . Thermodynamics and proton transport in Nafion - II. Proton diffusion mechanisms and conductivity, *J. Electrochem. Soc.*, **152** (3), (2005), E123.
- [52] P. Komarov, P. Khalatur y A. Khokhlov. Large scale atomistic and quantum mechanical simulations of a Nafion membrane: Morphology, proton solvation and charge transport, *Beilstein J. Nanotechnol.*, **4**, (2013), 567.

- [53] J. Nagle. Proton transfer in condensed matter, en *Proton transfer in hydrogen-bonded systems*, T. Bountis (Ed.), *Plenum Press*, New York, (1992), 17.
- [54] S. Scheiner. Extraction of the principles of proton transfers by Ab initio methods, en *Proton transfer in hydrogen-bonded systems*, T. Bountis (Ed.), *Plenum Press*, New York, (1992), 29.
- [55] S. Bhattacharya y K. Rastogi. Experiments in basic electrical engineering, *New Age International Publishers*, New Delhi, (2003).
- [56] J. Zhang, J. Wu, H. Zhang y J. Zhang. Pem fuel cell testing and diagnosis, *Elsevier*, (2013).
- [57] N. Ziv y D. Dekel. A practical method for measuring the true hydroxide conductivity of anion exchange membranes, *Electrochem. Com.*, **88**, (2018), 109.
- [58] R. Seymour y C. Carraher. Introducción a la química de los polímeros, *Ediciones Reverté*, Barcelona, (1995).
- [59] J. Goldstein, D. Newbury, D. Joy, C. Lyman, P. Echlin, E. Lifshin, L. Sawyer y J. Michael. Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis, 3rd Edition, *Springer*, New York, (2003).
- [60] <http://microscopia-electronica-cicc-inc.blogspot.com.ar/2011/03/fundamentos.html>.
- [61] D. Skoog, F. Holler y S. Crouch. Principios de análisis instrumental, 6ta edición, *Cengage Learning Editores*, (2008).
- [62] L. Feigin y D. Svergun. Structure analysis by small-angle x-ray and neutron scattering, G. Taylor (Ed), *Springer*, (1987).
- [63] O. Glatter y O. Kratky. Small angle x-ray scattering, *Academic Press Inc*, (1982).
- [64] A. Guinier y G. Fournet. Small angle scattering of x-ray, K. Yudowitch (Ed), *Wiley*, (1955).
- [65] L. Oleaga y J. Lafuente. Aprendiendo los fundamentos de la Resonancia Magnética, Monografía SERAM, *Ediciones Panamericana*, (2007).
- [66] H. Cheng y D. Alan . NMR Spectroscopy of polymers in solution and in the solid state, (*ACS Symposium Volume* ), *Am. Chem. Soc.*, **834**, (2003).
- [67] I. Ando. Solid state NMR of polymers, (Studies in Physical and Theoretical Chemistry), T. Asakura (Ed), *Elsevier*, **84**, (1998).
- [68] M. Duer. Solid State NMR Spectroscopy, Principles and applications, *Blackwell Science*, (2002).
- [69] K. Brownstein y C. Tarr. Spin-lattice relaxation in a system governed by diffusion, *J. Magn. Reson.*, **26 (1)**, (1977), 17.

- [70] K. Brownstein y C. Tarr. Importance of classical diffusion in NMR studies of water in biological cells, *Phys. Rev. A*, **19 (6)**, (1979), 2446.
- [71] B. Davies. Integral transforms and their applications, *Springer-Verlag, Berlín*, New York, (2002).
- [72] Z. Liang, W. Chen, J. Liu, S. Wang, Z. Zhou, W. Li, G. Sun y Q. Xin. FT-IR study of the microstructure of Nafion membrane, *J. Membr. Sci.*, **233**, (2004) 39.
- [73] V. Rangasamy, S. Thayumanasundarama, J. Seob y J. Locquet. Vibrational spectroscopic study of pure and silica-doped sulfonated poly(ether ether ketone) membranes, *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.*, **138**, (2015), 693.
- [74] <https://triplenlace.com/2012/12/30/espectroscopia-infrarroja-ii-en-el-laboratorio/>.
- [75] J. González Dan. Introducción del factor humano al análisis de riesgo. Tesis doctoral, Departamento de ingeniería química, Centro de estudios del riesgo tecnológico (CERTEC), Universidad Politécnica de Cataluña, Barcelona, (2015).
- [76] S. Singh, M. Chopra y J. de Pablo. Density of states-based molecular simulations, *Rev. Chem. Bio. Eng.*, **3**, (2012), 364.
- [77] R. Salomon Ferrer, D. Case y R. Walker. An overview of the Amber biomolecular simulation package, *Comp. Mol. Sci.*, (2012), 1.
- [78] D. Frenkel y B. Smit. Understanding molecular simulation: From Algorithms to Applications, *Academic Press*, San Diego, (2002).
- [79] <http://lammps.sandia.gov/>.
- [80] W. Schmittinger y A. Vahidi. A review of the main parameters influencing long-term performance and durability of pem fuel cells, *J. Power Sources*, **180**, (2008), 1.
- [81] W. Dai, H. Wang, X. -Z. Yuan, J. J. Martin, D. Yang, J. Qiao y J. Ma. A review on water balance in the membrane electrode assembly of proton exchange membrane fuel cells, *Int. J. Hydrogen Energy*, **34 (23)**, (2009), 9461.
- [82] M. Vilfan, T. Apih, P. Sebastiao, G. Lahajnar y S. Zumer. Liquid crystal 8cb in random porous glass: Nmr relaxometry study of molecular diffusion and director fluctuations, *Phys. Rev. E*, **76 (5)**, (2007), 051708.
- [83] E. Silletta, M. Velasco, R. Acosta, M. Strumia y G. Monti. Evaporation kinetics in swollen porous polymeric networks, *Langmuir*, **30 (14)**, (2014), 4129.
- [84] E. Silletta, M. Velasco, C. Gomez, M. Strumia, S. Stapf, C. Mattea, G. Monti y R. Acosta. Enhanced surface interaction of water confined in hierarchical porous polymers induced by hydrogen bonding, *Langmuir*, **32 (29)**, (2016), 7427.

- [85] C. Martins, L. Neves, I. Coelho, F. Vaca Chávez, J. Crespo y P. Sebastião. Temperature effects on the molecular dynamics of modified Nafion membranes incorporating ionic liquids cations: A  $^1\text{H}$ -NMRD study, *Fuel Cells*, **13** (6), (2013), 1166.
- [86] L. Neves, P. Sebastião, I. Coelho y J. Crespo. Proton nmr relaxometry study of Nafion membranes modified with ionic liquid cations, *J. Phys. Chem. B*, **115** (27), (2011), 8713.
- [87] Y. Song. Magnetic resonance of porous media (mrpm): A perspective, *J. Magn. Reson.*, **229**, (2013), 12.
- [88] L. Venkataramanan, Y. Song y M. Hurlimann. Solving Fredholm integrals of the first kind with tensor product structure in 2 and 2.5 dimensions, *IEEE Transactions on Signal Processing*, **50** (5), (2002), 1017.
- [89] M. Raso, T. Leo, O. González Espasandín y E. Navarro. New expressions to determine the water diffusion coefficient in the membrane of pem fuel cells, *Int. J. Hydrogen Energy*, **41** (43), (2016), 19766.
- [90] S. Urata, J. Irisawa, A. Takada, W. Shinoda, S. Tsuzuki y M. Mikami. Molecular dynamics simulation of swollen membrane of perfluorinated ionomer, *J. Phys. Chem. B*, **109** (9), (2005), 4269.
- [91] F. Xu, S. Leclerc y D. Canet. Nmr relaxometry study of the interaction of water with a Nafion membrane under acid, sodium, and potassium forms. evidence of two types of bound water, *J. Phys. Chem. B*, **117** (21), (2013), 6534.
- [92] N. Bloembergen, E. M. Purcell y R. V. Pound. Relaxation effects in nuclear magnetic resonance absorption, *Phys. Rev.*, **73** (7), (1948), 679.
- [93] Y. Kim, L. Dong, M. Hickner, T. Glass, V. Webb y J. McGrath. State of water in disulfonated poly(arylene ether sulfone) copolymers and a perfluorosulfonic acid copolymer (Nafion) and its effect on physical and electrochemical properties, *Macromolecules*, **36** (17), (2003), 6281.
- [94] I. Nicotera, C. Simari, L. Boutsika, L. Coppola, K. Spyrou y A. Enotiadis. Nmr investigation on nanocomposite membranes based on organosilica layered materials bearing different functional groups for pemfcs, *Int. J. Hydrogen Energy*, **42** (46), (2017), 27940.
- [95] L. Greenspan. Humidity fixed points of binary saturated aqueous solutions, *J. Res. NBS A - Phys. Ch*, **81A** (1), (1977), 89.
- [96] S. Meiboom y D. Gill. Modified Spin-Echo Method for Measuring Nuclear Relaxation Times, *Rev. Sci. Instrum.*, **29** (8), (1958), 688.
- [97] P. Teal y C. Eccles. Adaptive truncation of matrix decompositions and efficient estimation of NMR relaxation distributions, *Inverse Problems*, **31** (4), (2015), 045010.

- [98] E. Silletta, M. Franzoni, G. Monti y R. Acosta. Probing numerical laplace inversion methods for two and three-site molecular exchange between interconnected pore structures, *J. Magn. Reson.*, **286**, (2018), 82.
- [99] R. Devanathan, A. Venkatnathan y M. Dupuis. Atomistic simulation of Nafion membrane I. effect of hydration on membrane nanostructure, *J. Phys. Chem. B*, **111 (28)**, (2007), 8069.
- [100] K. Kunimatsu, B. Bae, K. Miyatake, H. Uchida y M. Watanabe. ATR-FTIR study of water in Nafion membrane combined with proton conductivity measurements during hydration/dehydration cycle, *J. Phys. Chem. B*, **115 (15)**, (2011), 4315.
- [101] J. Perrin, S. Lyonnard, A. Guillermo y P. Levitz. Water dynamics in ionomer membranes by field-cycling nmr relaxometry, *Fuel Cells*, **6 (1)**, (2006), 5.
- [102] F. Xu, S. Leclerc, O. Lottin y D. Canet. Impact of chemical treatments on the behavior of water in Nafion NRE-212 by  $^1\text{H}$ -NMR: Self-diffusion measurements and proton quantization, *J. Membr. Sci.*, **371 (1)**, (2011), 148.
- [103] S. Ochi, O. Kamishima, J. Mizusaki y J. Kawamura. Investigation of proton diffusion in Nafion 117 membrane by electrical conductivity and NMR, *Solid State Ionics*, **180**, (2009), 580.
- [104] L. Boutsika, A. Enotiadis, I. Nicotera, C. Simari, G. Charalambopoulou, E. Giannelis y T. Steriotis. Nafion nanocomposite membranes with enhanced properties at high temperature and low humidity environments, *Int. J. Hydrogen Energy*, **41**, (2016), 22406.
- [105] L. Liu, W. Chen y Y. Li. An overview of the proton conductivity of Nafion membranes through a statistical analysis, *J. Membr. Sci.*, **504**, (2016), 1.
- [106] J. Malis, M. Paidar, T. Bystron, L. Brozova, A. Zhigunov y K. Bouzek. Changes in Nafion 117 internal structure and related properties during exposure to elevated temperature and pressure in an aqueous environment, *Electrochim. Acta*, **262**, (2018), 264.
- [107] K. Schmidt-Rohr y Q. Chen. Parallel cylindrical water nanochannels in Nafion fuel-cell membranes, *Nature Materials*, **7 (1)**, (2008), 75.
- [108] K. Kreuer y G. Portale. A critical revision of the nanomorphology of proton conducting ionomers and polyelectrolytes for fuel cell applications, *Adv. Funct. Mater.*, **23 (43)**, (2013), 5390.
- [109] A. Rollet, G. Gebel, J.-P. Simonin y P. Turq. A SANS determination of the influence of external conditions on the nanostructure of Nafion membrane, *J. Polymer Sci., Part B: Polymer Phys.*, **39 (5)**, (2001), 548.

- [110] J. Perrin, S. Lyonnard y F. Volino. Quasielastic neutron scattering study of water dynamics in hydrated Nafion membranes, *J. Phys. Chem. C*, **111** (8), (2007), 3393.
- [111] R. Moore y C. Martin. Chemical and morphological properties of solution-cast perfluorosulfonate ionomers, *Macromolecules*, **21** (5), (1988), 1334.
- [112] S. Lyonnard, Q. Berrod, B.-A. Brning, G. Gebel, A. Guillermo, H. Ftouni, J. Ollivier y B. Frick. Perfluorinated surfactants as model charged systems for understanding the effect of confinement on proton transport and water mobility in fuel cell membranes. A study by QENS, *The European Physical Journal Special Topics*, **189** (1), (2010), 205.
- [113] K. Schmidt-Rohr. Simulation of small-angle scattering curves by numerical Fourier transformation, *J. Applied Crystallography*, **40** (1), (2007), 16.
- [114] E. Roche, M. Pineri, R. Duplessix y A. Levelut. Small-angle scattering studies of Nafion membranes, *J. Polymer Sci. : Polymer Phys. Ed.*, **19** (1), (1981), 1.
- [115] P. Van der Heijden, L. Rubatat y O. Diat. Orientation of drawn Nafion at molecular and mesoscopic scales, *Macromolecules*, **37** (14), (2004), 5327.
- [116] M. Kim, C. Glinka, S. Grot y W. Grot. SANS study of the effects of water vapor sorption on the nanoscale structure of perfluorinated sulfonic acid (Nafion) membranes, *Macromolecules*, **39** (14), (2006), 4775.
- [117] L. Rubatat, A. Rollet, G. Gebel y O. Diat. Evidence of elongated polymeric aggregates in Nafion, *Macromolecules*, **35** (10), (2002), 4050.
- [118] G. Gebel y O. Diat. Neutron and x-ray scattering: Suitable tools for studying ionomer membranes, *Fuel Cells*, **5** (2), (2005), 261.
- [119] C. Knox y G. Voth. Probing selected morphological models of hydrated Nafion using large-scale molecular dynamics simulations, *J. Phys. Chem. B*, **114** (9), (2010), 3205.
- [120] R. Herrera Alonso, L. Estevez, H. Lian, A. Kelarakis y E. Giannelis. Nafion-clay nanocomposite membranes: Morphology and properties, *Polymer*, **50** (11), (2009), 2402.
- [121] X. Kong y K. Schmidt-Rohr. Water-polymer interfacial area in Nafion: Comparison with structural models, *Polymer*, **52** (9), (2011), 1971.
- [122] T. Zawodzinski, C. Derouin, S. Radzinski, R. Sherman, V. Smith, T. Springer y S. Gottesfeld. Water Uptake by and Transport Through Nafion 117 Membranes, *J. Electrochem. Soc.*, **140** (4), (1993), 1041.
- [123] Q. Duan, H. Wang y J. Benziger. Transport of liquid water through Nafion membranes, *J. Membr. Sci.*, **392-393**, (2012), 88.

- [124] V. Baglio, A. Stassi, O. Barbera, G. Giacoppo, D. Sebastian, C. D'Urso, M. Schuster, B. Bauer, J. Bonde y A. Arico. Direct methanol fuel cell stack for auxiliary power units applications based on Fumapem F-1850 membrane, *Int. J. Hydrogen Energy*, **43** (42), (2017), 1.
- [125] A. Arico, D. Sebastian, M. Schuster, B. Bauer, C. D'Urso, F. Lufrano y V. Baglio. Selectivity of Direct Methanol Fuel Cell Membranes, *Membranes*, **5**, (2015), 793.
- [126] Z. Siroma, R. Kakitsubo, N. Fujiwara, T. Ioroi, S. Yamazaki y K. Yasuda. *J. Power Sources*, **189**, (2009), 994.
- [127] P. Sayadi, S. Rowshanzamir y M. Parnian. Study of hydrogen crossover and proton conductivity of self-humidifying nanocomposite proton exchange membrane based on sulfonated poly (ether ether ketone), *Energy*, **94**, (2016), 292.
- [128] A. Affoune, A. Yamada y M. Umeda. Conductivity and surface morphology of Nafion membrane in water and alcohol environments, *J. Power Sources*, **148**, (2005), 9.
- [129] B. Jiang, L. Wu, L. Yu, X. Qiu y J. Xi. A comparative study of Nafion series membranes for vanadium redox flow batteries, *J. Membr. Sci.*, **510**, (2016), 18.
- [130] R. Kopitzke, C. Linkous, H. Anderson y G. Nelsonb. Conductivity and water uptake of aromatic-based proton exchange membrane electrolytes, *J. Electrochem. Soc.*, **147** (5), (2000), 1677.
- [131] J. Li, X. Yang, H. Tang y M. Pan. Durable and high performance Nafion membrane prepared through high-temperature annealing methodology, *J. Membr. Sci.*, **361**, (2010), 38.
- [132] H. Park, Y. Kim, W. Hong, Y. Suk Choi y H. Lee. Influence of morphology on the transport properties of perfluorosulfonate ionomers/polypyrrole composite membrane, *Macromolecules*, **38** (6), (2005), 2289.
- [133] J. Xi, Z. Wu, X. Qiu y L. Chen. Nafion/SiO<sub>2</sub> hybrid membrane for vanadium redox flow battery, *J. Power Sources*, **166**, (2007), 531.
- [134] T. Mahadevan y S. Garofalini. Dissociative water potential for molecular dynamics simulations, *J. Phys. Chem. B*, **111**, (2007), 8919.
- [135] A. Venkatnathan, R. Devanathan y M. Dupuis. Atomistic simulations of hydrated Nafion and temperature effects on hydronium ion mobility, *J. Phys. Chem. B*, **111**, (2007), 7234.
- [136] J. Bearden. X-ray wavelengths, *Rev. Mod. Phys.*, **39** (1), (1967), 78.
- [137] R. De Oliveira, D. Albuquerque, F. Leite, F. Yamaji y T. Cruz. Measurement of the nanoscale roughness by atomic force microscopy: basic principles and applications, *Intech Open*, (2012), 147.

- [138] Z. Zakaria, S. Kamarudin y S. Timmiati. Membranes for direct ethanol fuel cells: an overview. *Appl. Energy.*, **163**, (2016), 334.
- [139] L. An, T. Zhao, Q. Wu y L. Zeng. Comparison of different types of membrane in alkaline direct ethanol fuel cells, *Int. J. Hydrog. Energy*, **37**, (2012), 14536.
- [140] Y. Wang, Y. Kawano, S. Aubuchon y R. Palmer. TGA and time-dependent FTIR study of dehydrating Nafion-Na membrane, *Macromolecules*, **36**, (2003), 1138.
- [141] <http://www.fuelcellstore.com/spec-sheets/chemours-nafion-115-117-1110-spec-sheet.pdf>
- [142] <http://www.fuelcellstore.com/spec-sheets/fumasep-f-1850-technical-specifications.pdf>
- [143] <http://www.fuelcellstore.com/spec-sheets/fumapem-f-14100-technical-specifications.pdf>
- [144] <http://www.fuelcellstore.com/spec-sheets/fumapem-e-730-technical-specifications.pdf>
- [145] S. Hink, E. Aleksandrova y E. Roduner, Electrochemical AFM investigations of proton conducting membranes, *ECS Transactions*, **33 (1)**, (2010), 57.



# Índice de figuras

1.1. Esquema de la primer celda de combustible, creada por Christian Friedrich Schönbein en 1838. . . . .	20
1.2. Fotografía de una PEMFC fabricada por la empresa Electroc cell. . . . .	23
1.3. Esquema de los distintos componentes de una PEMFC. En esta figura se muestran los distintos componentes que presenta una celda de combustible de tipo PEM, entre ellos, las placas terminales, capas difusoras de gases, capas catalizadoras y la membrana de intercambio protónico o electrolito. . . . .	23
1.4. Esquema ilustrativo del funcionamiento de una PEMFC. El hidrógeno ingresa a la celda a través del ánodo y se transporta a través de la capa difusora de gases, para luego reaccionar sobre la capa catalizadora, en donde se produce la oxidación del hidrógeno, obteniendo como productos $2\text{H}^+$ y $2\text{e}^-$ . Los electrones viajan a través del circuito externo y los protones se transportan a través de la membrana de intercambio protónico, para posteriormente reaccionar con oxígeno el cual se hace ingresar a través del cátodo, formando finalmente $\text{H}_2\text{O}$ como producto. . . . .	24
1.5. Esquema de la capa catalizadora de una PEMFC. Se muestra en forma ilustrativa la reacción de reducción de oxígeno producida en el cátodo. . . . .	24
1.6. Esquema de la estructura química de membranas fluoradas utilizadas en PEMFCs. . . . .	26
1.7. Esquema ilustrativo del modelo cluster-channel propuesto por Gierke et al. [37]. . . . .	27
1.8. Esquema ilustrativo del modelo de esferas. En este modelo los canales hidrofílicos son esquematizados como esferas, en donde los grupos sulfonatos (carga negativa) se distribuyen en su superficie del lado interno, y los protones (contraiones, de carga positiva) se distribuyen de manera tal de neutralizar su carga. . . . .	27
1.9. Esquema ilustrativo del modelo de varillas. En este modelo las varillas representan la componente hidrofóbica del polímero, la cual presenta función estructural y la región entre las varillas representa la componente hidrofílica o dominios acuosos de la membrana. . . . .	28

1.10. Esquema ilustrativo del modelo de sandwich. Este modelo consiste en dos fases hidrofóbicas, ensambladas con una fase hidrofílica entre medio. Las fases hidrofóbicas están formadas por dos cadenas poliméricas fluorocarbonadas, con su grupo sulfonato orientado hacia la fase hidrofílica, la cual esta compuesta por un solvente, generalmente agua. . . . .	28
1.11. Esquema de la estructura química de membranas no fluoradas. a) Estructura de membrana E-750/E-730 (SPEEK, poli (éter éter cetona) sulfonada) y b) P-730 poli (éter-cetona ftalazinona) (SPPEK)) fabricadas por la empresa Fumatech. . . . .	30
1.12. Esquema ilustrativo de los distintos mecanismos de transporte de protones a través de la membrana. . . . .	32
1.13. Diagrama del método de cuatro puntas para medir conductividad. . .	34
1.14. Esquema ilustrativo de la difracción de rayos x. . . . .	35
1.15. Esquema ilustrativo de la dispersión de rayos x a bajo ángulo. . . .	36
1.16. Esquema de la división de niveles energéticos de los espines nucleares frente a un campo magnético externo $B_0$ . En ausencia de campo magnético, los núcleos atómicos presentan sus espines nucleares orientados al azar. Al aplicar un campo magnético estos espines se orientan en forma paralela y antiparalela al campo magnético aplicado, esto conduce a un desdoblamiento en los niveles de energía, en donde los espines orientados en forma paralela al campo magnético aplicado, presentan una energía menor que los espines orientados en forma antiparalela al campo. . . . .	37
1.17. Diagrama de bloques de un espectrómetro NMR. En este diagrama se muestran los distintos componentes de un espectrómetro NMR, entre ellos, el imán magneto superconductor, un tubo en donde se introducen las muestras a analizar, un generador de radio frecuencias, un detector y amplificador de la señal obtenida y un ordenador. . . .	38
1.18. Esquema de la secuencia de pulsos CPMG para la determinación de $T_2$ . . . . .	40
1.19. Esquema ilustrativo de un microscopio electrónico de barrido (SEM). (Fuente: ref [60]). . . . .	41
1.20. Esquema ilustrativo de la punta de un microscopio de fuerza atómica barriendo la superficie de una muestra para obtener una imagen topográfica. . . . .	43
1.21. Espectro infrarrojo típico de transmitancia en el que se muestran las bandas características de algunos grupos funcionales y regiones en que aparecen. (fuente: [74]) . . . . .	44
1.22. Esquema ilustrativo del equipamiento típico para análisis térmico diferencial. . . . .	46
2.1. (a) Esquema de las muestras preparadas para análisis por NMR. (b) Tabla con las sales utilizadas y sus correspondientes humedades relativas de acuerdo con Greenspan [95]. . . . .	51

2.2.	(a) Secuencia de pulsos usada para los experimentos de correlación $T_2$ - $T_2$ 2D. (b) Esquema de mapas de relajación 2D para el caso de dos poblaciones de espín con diferentes tiempos de relajación espín-espín, sin intercambio molecular (izquierda) y con intercambio molecular (derecha). . . . .	53
2.3.	Perfiles de distribución de $T_2$ de los protones de agua en Nafion 117 a diferentes humedades relativas, en el rango de humedades de 9 a 100 %.	54
2.4.	Esquema de la distribución de agua dentro del clúster polimérico. . .	55
2.5.	Diámetro del clúster en función de la humedad relativa, calculados por Gierke et al. [37], usando valores de $\lambda$ tomados del trabajo de Ochi et al. [103]. En el margen superior izquierdo, se muestra la distancia promedio entre el átomo de oxígeno del agua y el átomo de azufre más cercano ( $d_{O_w-S}$ ) en función de HR, determinada a partir de los resultados obtenidos por Devanathan et al. [99]. . . . .	57
2.6.	Diagramas de intercambio 2D $T_2$ - $T_2$ para todas las humedades relativas correspondientes a un tiempo de mezcla $t_m = 4$ ms. . . . .	58
2.7.	Mapas $T_2$ - $T_2$ 2D para 70 % de HR y tiempos de mezcla de: a) $t_m = 600\mu s$ y b) $t_m = 1$ ms. . . . .	59
3.1.	Modelo de canal hidrofílico de Nafion propuesto. a) Vista de frente, b) Vista lateral. . . . .	62
3.2.	Distribución de moléculas de agua para un grado de hidratación $\lambda = 1$ .	63
3.3.	Distribución de moléculas de agua para un grado de hidratación $\lambda = 2$ .	64
3.4.	Distribución de moléculas de agua para un grado de hidratación $\lambda = 3$ .	64
3.5.	Distribución de moléculas de agua para un grado de hidratación $\lambda = 4$ .	65
3.6.	Distribución de moléculas de agua para un grado de hidratación $\lambda = 5$ .	65
3.7.	Esquema de la estructura química de los cationes Eigen (a) y Zundel (b). . . . .	66
3.8.	Función de distribución radial para la distancia promedio $d_{O-H_w}$ entre átomos de oxígeno pertenecientes a grupos sulfonatos y átomos de hidrógeno pertenecientes a moléculas de agua, para distintos grados de hidratación. . . . .	67
3.9.	Función de distribución radial para la distancia promedio $d_{O-O_w}$ entre átomos de oxígeno pertenecientes a grupos sulfonatos y átomos de oxígeno pertenecientes a moléculas de agua, para distintos grados de hidratación. . . . .	68
3.10.	Función de distribución radial para la distancia promedio $d_{S-H_w}$ entre átomos de azufre pertenecientes a grupos sulfonatos y átomos de hidrógeno pertenecientes a moléculas de agua, para distintos grados de hidratación. . . . .	69
3.11.	Función de distribución radial para la distancia promedio $d_{S-O_w}$ , entre átomos de azufre pertenecientes a grupos sulfonatos y átomos de oxígeno pertenecientes a moléculas de agua, para distintos grados de hidratación. . . . .	70
3.12.	Esquema ilustrativo de la solvatación de los grupos sulfonatos. . . . .	71

3.13. Carga en función del tiempo en segundos, para un campo eléctrico aplicado de $1 \times 10^5$ V/cm. . . . .	72
3.14. Carga en función del tiempo en segundos, para un campo eléctrico aplicado de $1 \times 10^6$ V/cm. . . . .	73
3.15. Carga en función del tiempo en segundos, para un campo eléctrico aplicado de $1 \times 10^{6,5}$ V/cm. . . . .	74
3.16. Carga en función del tiempo en segundos, para un campo eléctrico aplicado de $1 \times 10^7$ V/cm. . . . .	74
3.17. Carga en función del tiempo en segundos, para un campo eléctrico aplicado de $1 \times 10^{7,5}$ V/cm. . . . .	75
3.18. Carga en función del tiempo en segundos, para un campo eléctrico aplicado de $1 \times 10^{8,5}$ V/cm. . . . .	75
3.19. Carga en función del tiempo en segundos, para un campo eléctrico aplicado de $1 \times 10^9$ V/cm. . . . .	76
3.20. Carga en función del tiempo en segundos, para un campo eléctrico aplicado de $1 \times 10^{9,5}$ V/cm. . . . .	76
3.21. Corriente en función del campo aplicado. . . . .	77
3.22. Corriente en función del campo eléctrico aplicado. En esta gráfica se muestra el ajuste lineal realizado de los datos en el rango de campos bajos aplicados desde $1 \times 10^5$ V/cm hasta $1 \times 10^{6,5}$ V/cm. . . . .	77
3.23. Corriente en función del campo eléctrico aplicado. En esta gráfica se muestra el ajuste lineal realizado de los datos en el rango de campos altos aplicados desde $1 \times 10^7$ V/cm hasta $1 \times 10^9$ V/cm. . . . .	78
3.24. Esquema ilustrativo del camino que debe recorrer un protón para transportarse a través de los canales hidrofílicos, al aplicarse un campo eléctrico externo. . . . .	78
4.1. Esquema del efecto del pre-tratamiento sobre membranas de Nafion. En este esquema se puede apreciar que el tratamiento ácido aplicado sobre la membrana, degrada partes del polímero pertenecientes a la fase hidrofóbica, y por consiguiente se logra una mejor conexión entre los dominios hidrofílicos, además de una mayor capacidad de absorción de agua, debido a que el espacio perteneciente a la fase hidrofóbica que fue degradado, pasa a formar parte del espacio de los dominios hidrofílicos en la membrana. . . . .	82
4.2. Esquema del proceso de hidratación en membranas de Nafion. En este esquema se puede apreciar que al aumentar el grado de hidratación se produce un hinchamiento de los canales hidrofílicos y una mejor conexión entre los mismos. . . . .	83
4.3. Fotografía del dispositivo desarrollado para mediciones de conductividad protónica en membranas. . . . .	84
4.4. Esquema del circuito de conexiones utilizado para la medición de conductividad en muestras de membranas. . . . .	85
4.5. Densidad de corriente en función del campo aplicado para la membrana de Nafion a humedad ambiente. . . . .	87

4.6.	Densidad de corriente en función del campo aplicado para la membrana F-14100 a humedad ambiente. . . . .	87
4.7.	Densidad de corriente en función del campo aplicado para la membrana F-1850 a humedad ambiente. . . . .	88
4.8.	Densidad de corriente en función del campo aplicado para la membrana de Nafion totalmente hidratada. . . . .	88
4.9.	Densidad de corriente en función del campo aplicado para la membrana F-14100 totalmente hidratada. . . . .	89
4.10.	Densidad de corriente en función del campo aplicado para la membrana F-1850 totalmente hidratada. . . . .	89
4.11.	Histograma de conductividad para membranas de Nafion, F-14100 y F-1850, tratadas y sin tratar a humedad ambiente y totalmente hidratadas. . . . .	90
4.12.	Evolución de la masa en función del tiempo para la membrana de Nafion. . . . .	93
4.13.	Evolución de la masa en función del tiempo para la membrana F-14100. . . . .	93
4.14.	Evolución de la masa en función del tiempo para la membrana F-1850. . . . .	94
4.15.	Histograma de capacidad de absorción de agua para muestras tratadas y sin tratar. . . . .	95
4.16.	Difractograma de rayos x completo de Nafion 117. . . . .	96
4.17.	Difractograma de rayos x, en el rango de $q$ entre 7 y 18 nm <sup>-1</sup> para la membrana de Nafion sin tratar. . . . .	97
4.18.	Difractograma de rayos x, en el rango de $q$ entre 7 y 18 nm <sup>-1</sup> para la membrana de Nafion tratada con HCl 1M. . . . .	97
4.19.	Difractograma de rayos x, en el rango de $q$ entre 7 y 18 nm <sup>-1</sup> para la membrana de Nafion tratada con HNO <sub>3</sub> 1M. . . . .	98
4.20.	Difractograma de rayos x, en el rango de $q$ entre 7 y 18 nm <sup>-1</sup> para la membrana de Nafion tratada con H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1M. . . . .	98
5.1.	Esquema de un clúster hexagonal. Los números indican el orden secuencial con el cual se generan. . . . .	104
5.2.	Perfiles experimentales de SAXS para la membrana de Nafion con diferentes grados de hidratación. . . . .	105
5.3.	Mapa simulado de densidad electrónica para la membrana de Nafion totalmente hidratada. . . . .	106
5.4.	Perfil SAXS experimental y simulado para Nafion totalmente hidratado (curva 1 de la fig 5.2). . . . .	107
5.5.	Perfil SAXS experimental y simulado para Nafion seco (curva 5 de la fig 5.2). . . . .	108
5.6.	Patrones de difracción de rayos x para una membrana de Nafion: (a) patrón completo antes del tratamiento de activación, (b) ajustes correspondientes al primer pico del patrón de difracción, el cual esta compuesto de un pico relacionado a la fase amorfa en $q = 11,64\text{nm}^{-1}$ y un pico relacionado a la fase cristalina en $q = 12,34\text{nm}^{-1}$ antes de tratar y (c) después de tratar. . . . .	109

5.7. Perfiles de SAXS para la membrana de Nafion a diferentes temperaturas. Líneas continuas: experimental; líneas discontinuas: simulado. Las simulaciones representan el modelo de canal colapsante y no colapsante. . . . .	110
5.8. Esquema ilustrativo del modelo de canal colapsante y no colapsante. .	111
6.1. Imagen obtenida mediante SEM para la membrana Nafion 117 a una magnificación de 100Kx. . . . .	117
6.2. Imagen obtenida mediante SEM para la membrana Nafion 117 a una magnificación de 200Kx. . . . .	117
6.3. Imagen obtenida mediante SEM para la membrana F-1850 a una magnificación de 200Kx. . . . .	118
6.4. Imagen obtenida mediante SEM para la membrana F-1850 a una magnificación de 100Kx. . . . .	118
6.5. Imagen obtenida mediante SEM para la membrana F-14100 a una magnificación de 100Kx. . . . .	119
6.6. Imagen obtenida mediante SEM para la membrana F-14100 a una magnificación de 200Kx. . . . .	119
6.7. Imagen obtenida mediante SEM para la membrana E-750 a una magnificación de 20Kx. . . . .	120
6.8. Imagen obtenida mediante SEM para la membrana E-750 a una magnificación de 30Kx. . . . .	120
6.9. Imagen obtenida mediante SEM para la membrana P-730 a una magnificación de 50Kx. . . . .	121
6.10. Imagen obtenida mediante SEM para la membrana P-730 a una magnificación de 100Kx. . . . .	121
6.11. Espectro de rayos x para la membrana Nafion 117. . . . .	122
6.12. Espectro de rayos x para la membrana F-1850. . . . .	123
6.13. Espectro de rayos x para la membrana F-14100. . . . .	123
6.14. Imagen obtenida mediante AFM para una muestra de membrana de Nafion 117. . . . .	124
6.15. Perfil de rugosidad para una muestra de membrana de Nafion 117. . .	124
6.16. Imagen obtenida mediante AFM para una muestra de membrana F-1850. . . . .	125
6.17. Perfil de rugosidad para una muestra de membrana F-1850. . . . .	125
6.18. Imagen obtenida mediante AFM para una muestra de membrana F-14100. . . . .	126
6.19. Perfil de rugosidad para una muestra de membrana F-14100. . . . .	126
6.20. Imagen obtenida mediante AFM para una muestra de membrana E-750.	127
6.21. Perfil de rugosidad para una muestra de membrana E-750. . . . .	127
6.22. Imagen obtenida mediante AFM para una muestra de membrana P-730.	128
6.23. Perfil de rugosidad para una muestra de membrana P-730. . . . .	128
6.24. Espectro infrarrojo con transformada de Fourier obtenido para la membrana Nafion 117. . . . .	130

6.25. Espectro infrarrojo con transformada de Fourier obtenido para la membrana F-1850. . . . .	131
6.26. Espectro infrarrojo con transformada de Fourier obtenido para la membrana F-14100. . . . .	131
6.27. Espectro infrarrojo con transformada de Fourier obtenido para la membrana E-750. . . . .	132
6.28. Espectro infrarrojo con transformada de Fourier obtenido para la membrana P-730. . . . .	132
6.29. Termograma para la membrana Nafion 117. . . . .	134
6.30. Termograma para la membrana F-1850. . . . .	135
6.31. Termograma para la membrana F-14100. . . . .	135
6.32. Termograma para la membrana E-750. . . . .	136
6.33. Termograma para la membrana P-730. . . . .	136



# Índice de cuadros

2.1. Porcentaje de poblaciones de moléculas de agua en función de la humedad relativa. . . . .	58
4.1. Etiquetado e identificación de muestras tratadas y sin tratar. . . . .	84
4.2. Conductividad protónica ( $\sigma$ ) en mS/cm para muestras de membranas a humedad ambiente y totalmente hidratadas. . . . .	90
4.3. Capacidad de absorción de agua ( $WU(\%)$ ). . . . .	92
4.4. Valores de cristalinidad $\chi_c$ . . . . .	96
5.1. Posición del pico de ionómero $q_p$ , distancia media equivalente $d_{10}$ en el espacio real, y ancho completo a la mitad del máximo (FWHM) para las curvas de SAXS mostradas en la fig. 5.2. . . . .	108
6.1. Capacidad de absorción de solventes ( $SU(\%)$ ). . . . .	116
6.2. Capacidad de intercambio iónico. . . . .	116
6.3. Diferencia entre la altura máxima y mínima de los perfiles de rugosidad $\Delta z$ y rugosidad media aritmética $R_a$ . . . . .	129
6.4. Asignaciones de bandas FTIR para membranas fluoradas. . . . .	130
6.5. Asignaciones de bandas FTIR para membranas no fluoradas. . . . .	133