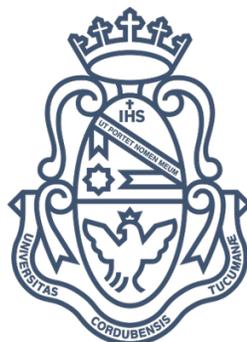


FACULTAD DE MATEMÁTICA, ASTRONOMÍA, FÍSICA  
Y COMPUTACIÓN  
UNIVERSIDAD NACIONAL DE CÓRDOBA



TRABAJO ESPECIAL DE LICENCIATURA

**EFFECTO DEL TRATAMIENTO DE  
ACTIVACIÓN SOBRE LAS PROPIEDADES  
FÍSICO-QUÍMICAS DE MEMBRANAS  
POLIMÉRICAS DE APLICACIÓN EN  
CELDA DE COMBUSTIBLE.**

*Delfina Iriarte*

Director: Dr. Alejo Carreras

Marzo de 2019



Esta obra está bajo una Licencia Creative Commons.



# Resumen

Una celda de combustible es un dispositivo electroquímico que convierte energía química en eléctrica, generando como subproductos agua y calor. Las celdas de combustible con membrana de intercambio protónico (PEMFC) son un tipo de celda de combustible que opera a baja temperatura y posee alta eficiencia y alta densidad de corriente.

La membrana polimérica es una de las principales componentes de una celda de combustible del tipo PEM. La misma actúa como electrolito sólido y permite el transporte de protones a través de ella. En general, se suele utilizar al Nafion, que es un polímero sulfonado de politetrafluoroetileno que separa la parte anódica de la catódica en una celda. El Nafion se ha destacado por presentar niveles altos de conductividad protónica y poseer una buena estabilidad mecánica y térmica.

En el presente trabajo se estudió el efecto de un tratamiento de activación sobre las propiedades físico-químicas de membranas de Nafion, de aplicación en celdas de combustible. Para este propósito se sometieron distintas muestras de membranas de Nafion 117 de Dupont a diversos tratamientos químicos utilizando tres diferentes soluciones ácidas, HCl, HNO<sub>3</sub> y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, en concentración 1M.

Se caracterizaron las diferentes muestras tratadas y sin tratar analizando la conductividad protónica, la cristalinidad, la capacidad de absorción de agua, la composición química y la dinámica molecular del agua, utilizando Difracción de Rayos X, Microanálisis con Sonda de Electrones y Resonancia Magnética Nuclear.

En general, se observó una mejora de las propiedades para todas las membranas tratadas, respecto de la membrana sin tratar, en relación a su performance en celdas de combustible.



*A toda mi familia,  
a José María.*



# Agradecimientos

Este espacio lo quiero aprovechar para agradecer a todas a aquellas personas que creyeron en mí y han estado conmigo siempre.

Principalmente, a mi director, el Dr. Alejo Carreras, por motivarme a realizar este trabajo y por su gran dedicación hacia mí en todo este tiempo.

A los Dres. Heber Andrada y Fabián Vaca Chávez por su ayuda y por todo lo que aprendí de ellos.

Al Dr. Rodolfo Acosta por todo su apoyo durante todo este tiempo.

A mis amigos y compañeros que me apoyaron en todo el trascurso de mi carrera, en especial a Juli.

A mis padres por su apoyo incondicional, sus consejos y estar siempre.

A mis hermanos, Fran y Tino, que siempre me llenaron de alegría.

Al Zurdo, por acompañarme en todos los pasos que hice y siempre estar conmigo.

Córdoba, Marzo de 2019.



# Índice general

<b>1. Introducción</b>	<b>15</b>
<b>2. Desarrollo experimental</b>	<b>23</b>
2.1. Tratamiento de activación . . . . .	23
2.2. Técnicas de caracterización . . . . .	23
2.2.1. Difracción de rayos X . . . . .	23
2.2.2. Microanálisis con sonda de electrones . . . . .	25
2.2.3. Resonancia Magnética Nuclear . . . . .	27
2.3. Mediciones realizadas . . . . .	32
2.3.1. Conductividad protónica . . . . .	32
2.3.2. Cristalinidad . . . . .	33
2.3.3. Capacidad de absorción de agua . . . . .	33
2.3.4. Composición química . . . . .	34
2.3.5. Dinámica molecular del agua . . . . .	34
<b>3. Resultados y discusión</b>	<b>35</b>
3.1. Conductividad protónica . . . . .	35
3.2. Cristalinidad . . . . .	39
3.3. Capacidad de absorción de agua . . . . .	42
3.4. Composición química . . . . .	45
3.5. Dinámica molecular del agua . . . . .	48
<b>4. Conclusiones</b>	<b>51</b>



# Prólogo

Actualmente el calentamiento global es una de las principales preocupaciones a nivel mundial. Esto ha ocasionado que investigadores y científicos busquen nuevas fuentes de energías limpias. Las celdas de combustibles son un candidato alternativo a las energías convencionales, debido a su buen rendimiento y a que no contaminan el medio ambiente.

Una celda de combustible es un dispositivo electroquímico que convierte energía química directamente en energía eléctrica. Existen varios tipos de celdas de combustibles, entre ellas se destacan las celdas de combustible con membranas de intercambio protónico (PEMFC) ya que operan a temperaturas bajas y poseen una alta eficiencia.

Como su nombre lo indica, la membrana polimérica es una de las componentes principales en una celda de combustible tipo PEM. En general, se suele utilizar como electrolito al Nafion ya que posee alta conductividad protónica, buena estabilidad mecánica y térmica, y es muy buen aislante eléctrico, lo que impacta positivamente sobre la *performance* de una celda de combustible. Las membranas de Nafion están constituidas por dos fases: una fase polimérica hidrofóbica y una fase hidrofílica que transporta a los protones.

Se sabe que un tratamiento ácido realizado sobre las membranas genera microdegradaciones dentro del polímero, por lo cual se obtiene una mejor conexión entre los dominios hidrofílicos y por lo tanto un mejor transporte de protones. En este contexto, en el presente trabajo se estudió el efecto del tratamiento de activación sobre las propiedades físico-químicas de membranas de Nafion, de aplicación en celdas de combustible. Para ello, se sometieron las mismas a diferentes tratamientos utilizando soluciones de HCl, HNO<sub>3</sub> y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, en concentración 1M, y se caracterizaron las membranas tratadas y sin tratar mediante diversas técnicas analíticas.

Se midió la conductividad protónica, utilizando un sistema de cuatro puntas, a diferentes humedades y se caracterizó la cristalinidad a partir de patrones de difracción de rayos X. Por otro lado, como la performance de la membrana depende del contenido de agua dentro de la misma, se midió la capacidad de absorción de agua. A su vez, se caracterizó la composición química a partir de espectros de emisión de rayos X. Finalmente, se estudió la dinámica molecular del agua dentro de los canales hidrofílicos utilizando Resonancia Magnética Nuclear.

El objetivo principal de este trabajo es determinar si las propiedades mencionadas anteriormente mejoran bajo el tratamiento realizado y entender el efecto de dicho tratamiento sobre la estructura polimérica de las membranas.

La presente tesis está organizada en la siguiente manera:

En el capítulo 1, se presenta una introducción de los conceptos teóricos sobre las celdas de combustibles y las membranas de intercambio protónico. Se describen las pro-

piedades estructurales más importantes de una membrana de Nafion.

En el capítulo 2, se explica brevemente el tratamiento realizado a las membranas, las técnicas de caracterización utilizadas y las mediciones realizadas para estudiar la conductividad protónica, la cristalinidad, la capacidad de absorción de agua, la composición química y la dinámica molecular.

En el capítulo 3, se presentan y se discuten los resultados obtenidos.

Finalmente, en el capítulo 4 se exponen las principales conclusiones del trabajo.

# Capítulo 1

## Introducción

La contaminación ambiental debida a la combustión de los vehículos es un tema de mucha importancia el día de hoy. La creciente preocupación por el calentamiento global ha incentivado a científicos e investigadores en la búsqueda de fuentes de energía que sean sustentables, con un mínimo impacto ambiental, de bajo costo y energéticamente eficientes.

Hoy en día se sabe que las fuentes de suministro de combustible fósiles son limitadas y se agotan. Uno de los recursos de energía más prometedores como alternativa al uso de los mismos son las celdas de combustible.

Una celda de combustible es un dispositivo electroquímico que convierte energía química en eléctrica, generando como subproductos agua y calor. Se diferencia de las baterías en que la misma está diseñada para permitir el abastecimiento continuo de los reactivos consumidos [1].

El hidrógeno es uno de los candidatos de fuente de energía más atractivos ya que es el elemento más abundante en el Universo y tiene un alto contenido energético. Las celdas de combustible necesitan un suministro de hidrógeno y de aire para producir electricidad.

La combinación del hidrógeno con el oxígeno produce agua que se libera, por lo cual esta tecnología se puede considerar una fuente de energía viable, que no contamina el planeta como lo hacen los combustibles fósiles y la biomasa.

El empleo del hidrógeno en las celdas de combustible puede reducir la emisión de  $\text{CO}_2$  a la atmósfera y eliminar la dependencia de combustibles fósiles, reduciendo el impacto de la contaminación global.

Existen diferentes clases de celdas de combustible, que se clasifican según el tipo de electrolito utilizado, que puede ser sólido o líquido. El electrolito a utilizarse depende de la temperatura de operación, de los gases reactantes y de los materiales utilizados para su construcción. Los combustibles que se utilizan más comúnmente son hidrógeno puro o gases saturados [1, 2].

Existen celdas de baja y de alta temperatura. Las de baja temperatura son: la celda de combustible alcalina (AFC), la celda de combustible con membrana de intercambio de protones (PEMFC), la celda de combustible de metanol directo (DMFC) y la celda de combustible de ácido fosfórico (PAFC). Las de alta temperatura son: la celda de combustible de carbón fundido (MCFC) y la celda de combustible de óxido sólido (SOFC), y operan

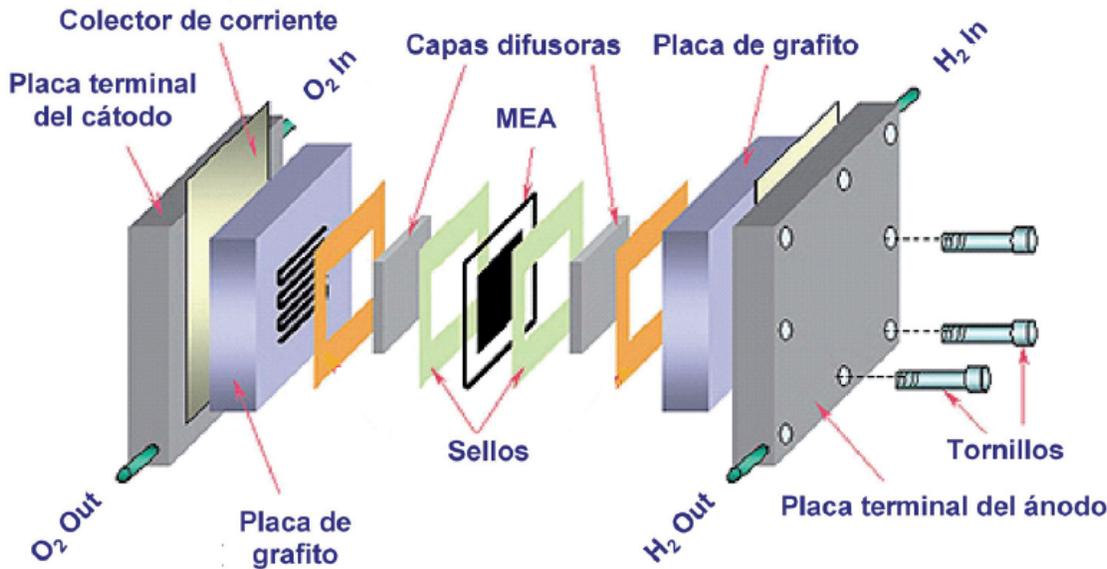


Figura 1.1: Elementos que componen una celda de combustible tipo PEM (extraído de [3]).

aproximadamente entre 600 y 1000°C [1, 2].

Las celdas de combustible con membrana de intercambio de protones son actualmente la opción más prometedora para las aplicaciones móviles debido a su alta eficiencia, alta densidad de corriente y baja temperatura de operación. En este tipo de pilas se suele utilizar hidrógeno como agente reductor y oxígeno como oxidante. La temperatura de operación del sistema se considera baja, debido a que se encuentra entre 85 y 105°C. Al operar a baja temperatura, permite rápidos arranques y respuestas inmediatas a los cambios de demanda de potencia.

Los principios básicos de una celda de combustible fueron descritos por primera vez por *Christian Friedrich Schönbein* en 1838, por el proceso de electrólisis inversa. En la figura 1.1 se muestran las componentes de una celda de combustible del tipo PEM. Los elementos que la componen deben estar diseñados y optimizados para que se favorezcan los fenómenos físicos y químicos del sistema [1].

Las celdas de combustible de tipo PEM están constituidas básicamente por una membrana sólida, ensamblada entre dos electrodos, dos capas difusoras de gases y dos placas bipolares.

La membrana está compuesta por un polímero sulfonado de politetrafluoroetileno que separa la parte anódica y de la catódica. Las membranas de intercambio protónico consisten en un esqueleto de polímeros con grupos funcionales ácidos (grupos sulfónicos) adjuntos a la cadena del polímero. Se suele utilizar como electrolito al Nafion que presenta niveles altos de conductividad protónica, es impermeable a gases y se comporta como aislante de electrones.

Los electrodos son las capas catalíticas donde se producen la oxidación del hidrógeno (en el ánodo) y la reducción del oxígeno (en el cátodo). Están formados por nanopartículas de platino (o aleaciones de platino) soportadas sobre nanopartículas de carbón.

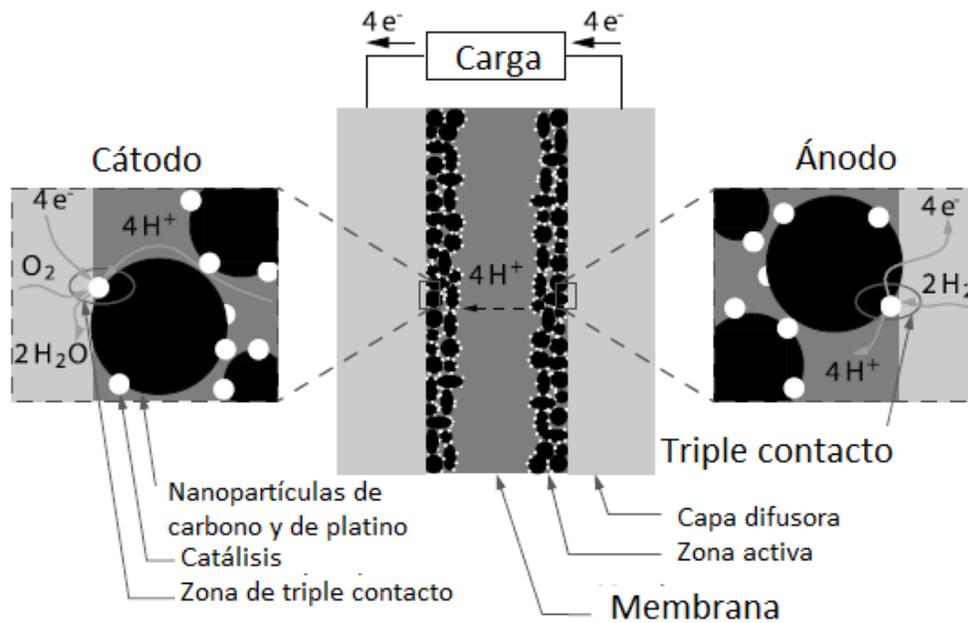


Figura 1.2: Ensamblaje membrana–electrodo (extraído de [4]).

Las capas difusoras de gases están formadas por un material carbonoso altamente poroso que permite el ingreso del hidrógeno y del oxígeno a las zonas activas de los electrodos [3, 2]. Las mismas favorecen la distribución de los gases, la extracción del agua líquida y sirven de soporte y conexión eléctrica para las capas catalíticas [2].

Las placas bipolares y monopolares cumplen principalmente las funciones de conectar eléctricamente las celdas adyacentes, distribuir eficientemente los gases sobre los electrodos, favorecer la evacuación del agua y extraer el calor generado en las áreas activas.

Se denomina *ensamblaje membrana–electrodo* (MEA, por sus siglas en inglés, “membrane electrode assembly”) al conjunto de la membrana polimérica, las dos capas catalíticas y las dos capas difusoras (figura 1.2). Es el que aporta el mayor costo de una celda de combustible tipo PEM y es el encargado de:

- La llegada de los gases a la zona activa de los electrodos.
- Las reacciones electroquímicas que ocurren en el catalizador.
- La conducción protónica en la membrana.
- La conducción electrónica hacia las placas bipolares.

Para formar una pila se utiliza un proceso denominado *stack* o apilamiento, el cual se muestra en la figura 1.3, y consiste en una sucesión de celdas individuales formadas por las placas bipolares y por la unidad MEA.

En la figura 1.4 se puede observar el funcionamiento básico de una celda de combustible del tipo PEM. El combustible, en este caso hidrógeno  $H_2$ , es introducido por los canales calados en la placa bipolar del ánodo, y fluye uniformemente a través de la capa difusora hasta la capa catalítica, donde se separa en protones y electrones. Esta reacción se conoce como oxidación del hidrógeno y está dada por la siguiente expresión:

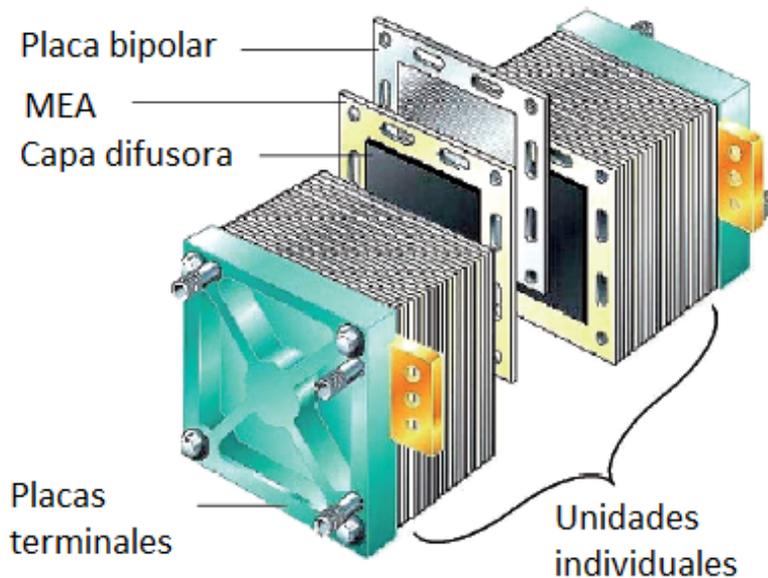


Figura 1.3: Apilamiento de varias celdas individuales en serie formando una pila.



Los protones generados atraviesan la membrana polimérica y los electrones buscan salida a través de un circuito alternativo, produciendo corriente eléctrica, ya que la membrana es aislante de electrones.

En la otra cara, el aire entra a través de los canales de la placa bipolar y atraviesa la capa difusora. En la capa catalítica, el oxígeno se reduce electroquímicamente y se combina con los protones que pasan a través de la membrana y los electrones del circuito exterior, produciendo agua y calor que luego son evacuados en el cátodo.



La reacción general obtenida es:



Para entender el funcionamiento de una celda de combustible del tipo PEM hay que destacar la importancia de la membrana polimérica. En general, para que una membrana de intercambio protónico sea efectiva, la misma debe:

- Poseer alta conductividad protónica.
- Ser impermeable a gases.
- Tener una buena capacidad de absorción de agua.
- Poseer estabilidad térmica y química bajo las condiciones habituales de operación de una celda.
- Ser un aislante de electrones.

La mayor desventaja que tienen las celdas de combustible es su precio, siendo muy costosos la producción de hidrógeno y su almacenamiento, como también varios elementos que componen a las mismas. Por otro lado, la gestión del agua y del calor son

actualmente los principales problemas que presentan estos dispositivos. Tanto un exceso como un defecto de agua o calor perjudican las propiedades de la membrana, afectando directamente el correcto funcionamiento de la pila [1, 2].

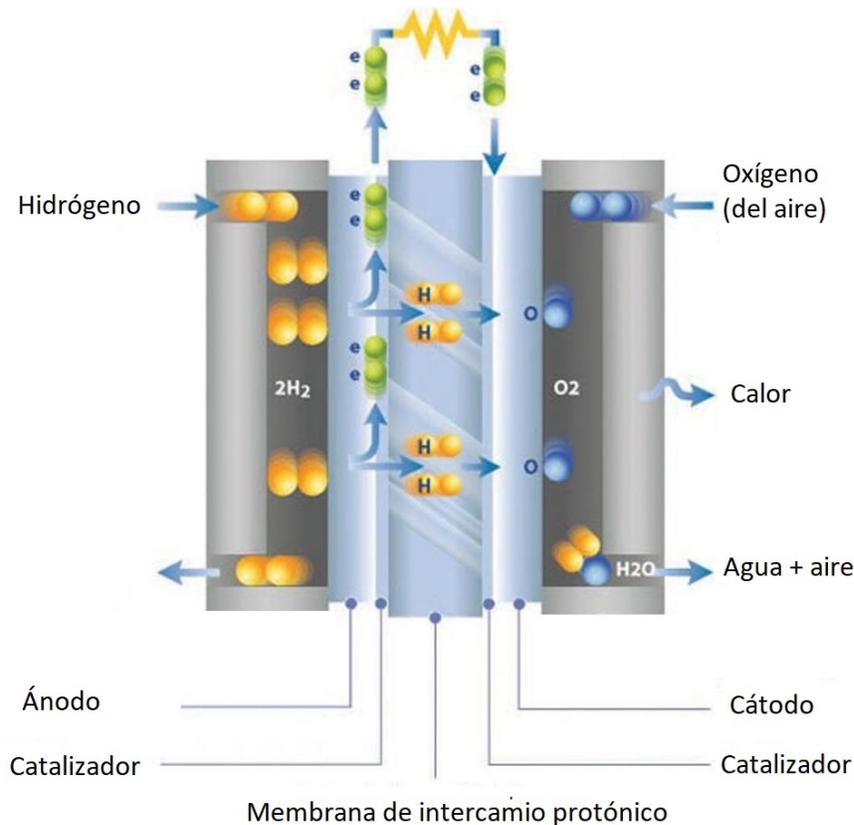


Figura 1.4: Funcionamiento de una celda de combustible del tipo PEM.

Las membranas son una parte esencial de las celdas de combustible del tipo PEM. No solo sirven como electrolito que conduce protones sino que también sirven para separar el ánodo y el cátodo. Las membranas de Nafion son membranas poliméricas de ácidos sulfónicos perfluorados. Suelen ser las membranas más prácticas bajo las condiciones de operación de una celda tipo PEM ya que poseen mucha estabilidad mecánica y térmica, buena conductividad protónica y son excelentes aislantes de electrones[5].

Existen diversos modelos de la estructura de Nafion que sirven para explicar ciertas propiedades de las membranas. La figura 1.5 presenta el primer modelo propuesto por Gierke [3]. El mismo consiste en clusters interconectados por canales hidrofílicos. Cuando las moléculas de agua son absorbidas, los dominios hidrofílicos se hinchan proporcionando caminos para el transporte de protones y la difusión de agua entre dominios hidrofóbicos [6].

Una de las propiedades claves de las membranas es la habilidad de conducir protones a través de la misma. Esta característica está fuertemente relacionada con el contenido de agua y de ácido, que influyen en su estructura química y morfológica. Es importante

mencionar que, para que los protones puedan atravesar la membrana, ésta debe estar convenientemente humidificada, ya que la conductividad protónica de las mismas depende fuertemente del contenido de agua.

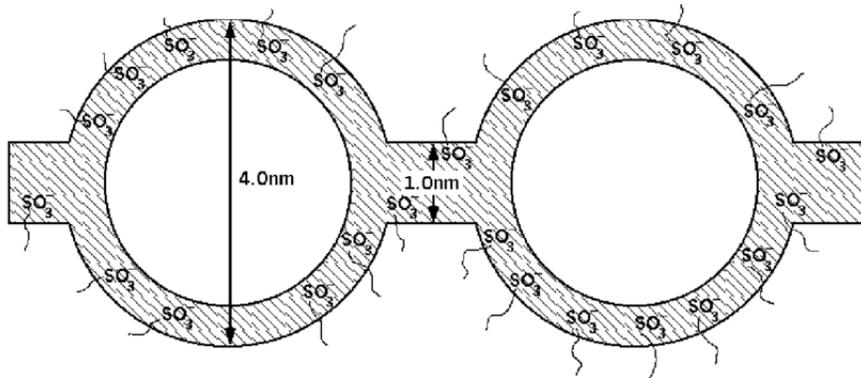


Figura 1.5: Modelo de Gierke de la membrana de Nafion[3].

Las membranas de Nafion están constituidas por dos fases: una fase polimérica hidrofóbica y una fase hidrofílica que transporta a los protones[7]. La movilidad de los protones dentro de las membranas de Nafion se debe principalmente a tres mecanismos (figura 1.6):

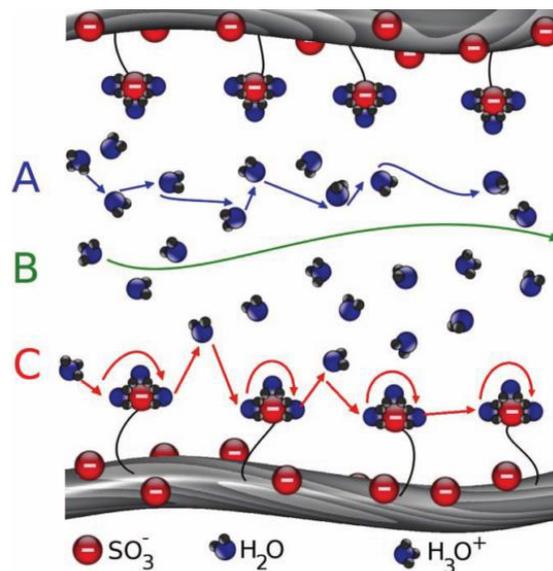


Figura 1.6: Esquema de los distintos mecanismos de transporte que ocurren en un electrolito de polímero sólido para su conducción protónica. (A) Mecanismo de Grotthuss, (B) Mecanismo vehicular y (C) Mecanismo de superficie (extraído de [9]).

- *Mecanismo de Grotthuss*: Los protones se transportan a partir de una sucesión de saltos entre los puentes de hidrógeno de las moléculas del agua, es decir, un protón es

liberado por una molécula de agua inicial, e hidratado inmediatamente por una nueva molécula de agua mediante un puente de hidrógeno. La figura 1.7 presenta un esquema de este mecanismo.

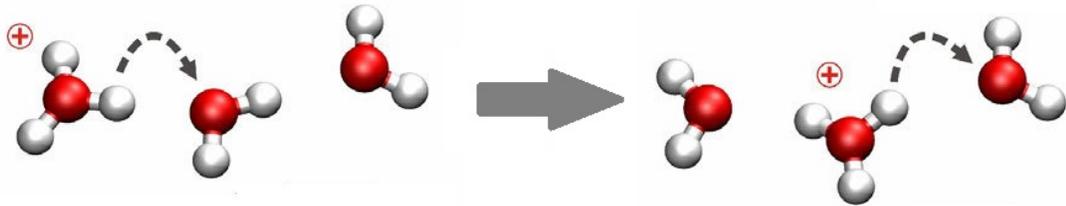


Figura 1.7: Mecanismo de Grotthius para el transporte de protones.

- *Mecanismo de transporte vehicular*: El movimiento de las cargas se produce por medio de protones solvatados, a través de las moléculas de agua presentes en el medio.
- *Mecanismo de superficie*: Los protones se conducen a través de los grupos funcionales  $-\text{SO}_3^-$ . Este mecanismo se origina cuando la humedad en el interior de los canales del polímero es baja. Sin embargo, cuando la humedad en su interior es alta, predominan los mecanismos mencionados anteriormente.

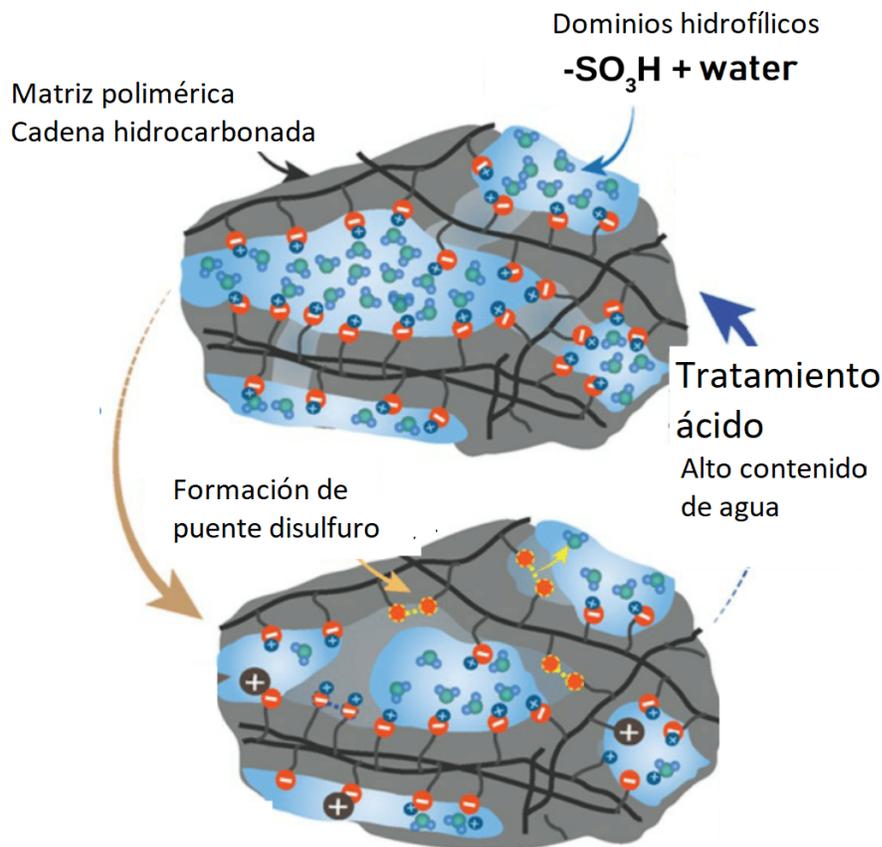


Figura 1.8: Esquema del efecto del tratamiento sobre las membranas.

Típicamente se suele hacer un tratamiento de la membrana utilizando una solución

ácida con el objetivo de expandir los dominios hidrofílicos y facilitar la interconexión entre ellos, para aumentar la capacidad de absorción de agua y por lo tanto facilitar el transporte de los protones. También sirve para remover los residuos de la misma.

La figura 1.8 muestra un esquema del efecto del tratamiento de activación sobre la estructura de las membranas. Se ha observado que el tratamiento protona los grupos sulfonados y degrada partes del polímero pertenecientes a la fase hidrofóbica lográndose así una mejor conexión entre los dominios hidrofílicos [8]. En este contexto es interesante estudiar el efecto del tratamiento de activación sobre las propiedades de las membranas para diferentes ácidos.

En este trabajo se estudió el efecto del tratamiento de activación sobre las propiedades físico-químicas de membranas poliméricas de aplicación en celdas de combustible. Para ello, se realizó un tratamiento de activación de muestras de membranas de Nafion, utilizando tres diferentes ácidos,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  y  $\text{HCl}$ , en concentración 1M, y se caracterizaron las membranas tratadas y sin tratar mediante diferentes técnicas analíticas. Se midió la conductividad protónica, utilizando un sistema de cuatro puntas, y la capacidad de absorción de agua. También se caracterizó la cristalinidad a partir de patrones de difracción de rayos X y la composición química a partir de espectros de emisión de rayos X. Por último se estudió la dinámica molecular del agua dentro de los canales hidrofílicos utilizando Resonancia Magnética Nuclear.

En el capítulo 2 se explican detalladamente las técnicas y los métodos experimentales utilizados para la realización del trabajo. En el capítulo 3, se presentan y se discuten los resultados obtenidos. Finalmente, en el capítulo 4 se presentan las conclusiones generales.

# Capítulo 2

## Desarrollo experimental

En este capítulo se explica el tratamiento de activación realizado sobre las membranas con los diferentes ácidos y, de manera breve, las técnicas de caracterización utilizadas: Difracción de Rayos X, microanálisis con sonda de electrones y Resonancia Magnética Nuclear. A su vez, se explican las mediciones realizadas para la obtención de las siguientes propiedades: conductividad protónica, cristalinidad, capacidad de absorción de agua, composición química y dinámica molecular del agua.

### 2.1. Tratamiento de activación

En este trabajo se utilizaron muestras de membranas de Nafion 117 de Dupont. Se realizaron tres tratamientos diferentes con los siguientes ácidos: HCl (ácido clorhídrico), HNO<sub>3</sub> (ácido nítrico) y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (ácido sulfúrico) en concentración 1M. El tratamiento consistió en los siguientes pasos:

Inicialmente, se limpiaron las muestras de membranas con peróxido de hidrógeno, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, y se sumergieron en tubos de ensayo con las diferentes soluciones ácidas. Posteriormente, se colocaron las mismas en una incubadora de baño de agua, marca *Yamanto* serie BT25, a una temperatura de 80°C durante 12 horas. Finalmente, las muestras fueron lavadas con agua milli-Q para quitar los restos de ácidos y permanecieron remojadas en agua hasta su posterior caracterización.

### 2.2. Técnicas de caracterización

#### 2.2.1. Difracción de rayos X

La difracción de rayos X es el fenómeno físico que se manifiesta por la interacción de un haz incidente con el arreglo periódico de la estructura cristalina de un sólido.

Los rayos X fueron descubiertos en 1895 por el físico alemán Wilhelm Roentgen. Los mismos se producen en un tubo de rayos X que consiste en dos electrodos encerrados en una cámara de vacío (figura 2.1). Los rayos X son emitidos mediante la colisión de los electrones producidos en el cátodo contra los átomos del ánodo. El espectro de rayos X de un átomo polielectrónico está formado por radiación continua o de frenado

(*Bremsstrahlung*) y por picos característicos del átomo.

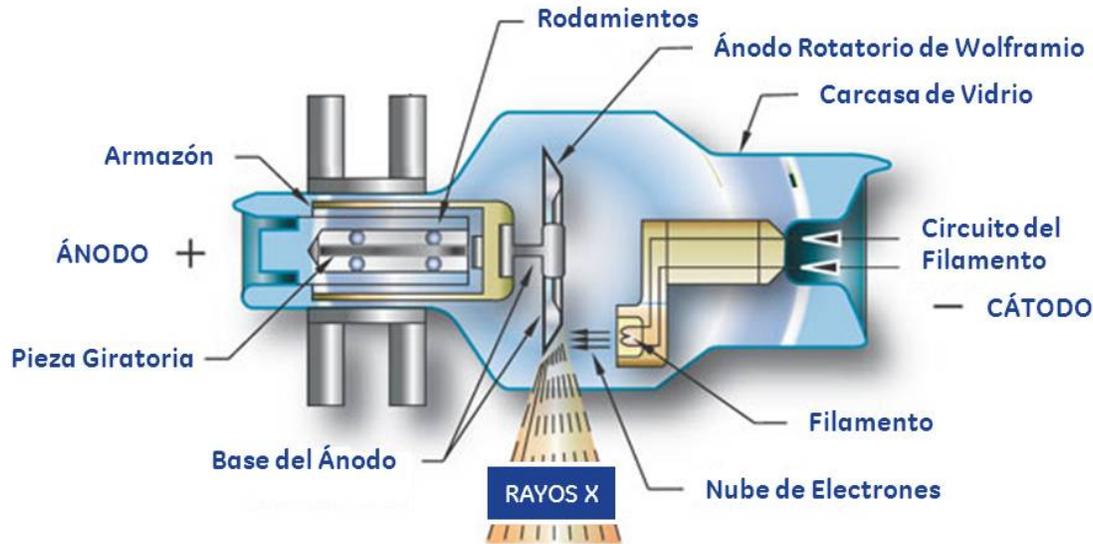


Figura 2.1: Esquema representativo de un tubo de rayos X con sus componentes principales.

En la figura 2.2 se presenta un esquema ilustrativo de la difracción de rayos X en un cristal. En 1912, W. L. Bragg propuso una manera simple y conveniente de analizar este fenómeno. En su modelo, la longitud de onda  $\lambda$  no cambia con respecto a la onda incidente y, además, los rayos incidentes, que son perpendiculares al frente de onda, obedecen la *ley de reflexión* (ángulo de incidencia = ángulo de reflexión).

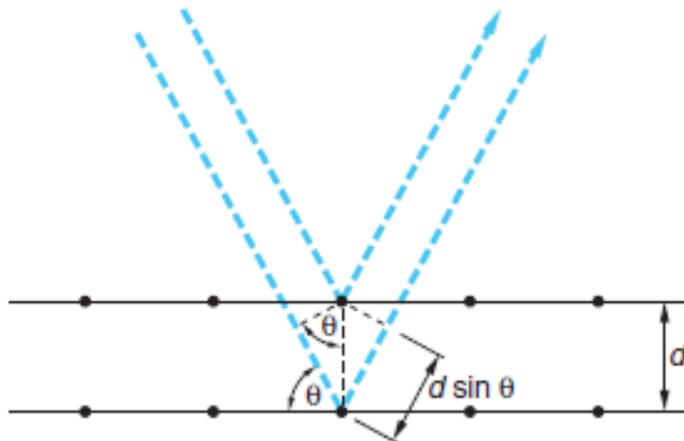


Figura 2.2: Esquema ilustrativo de la difracción de rayos X en un cristal.

Cuando un haz de rayos X incide sobre un cristal, cada elemento de la red actúa como un *punto de scattering* en el cual se forma un frente de onda esférico. De acuerdo al principio de Huygens, estos frentes esféricos se superponen para crear un frente reflejado. La

interferencia entre las ondas reflejadas en los distintos planos de la red será constructiva si la diferencia de camino óptico entre una y otra es un múltiplo entero de la longitud de onda y será destructiva en caso contrario. Este resultado se resume adecuadamente en la ecuación de Bragg:

$$2d \operatorname{sen}(\theta) = n\lambda \quad (2.1)$$

donde  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X,  $d$  la distancia interplanar,  $n$  el orden de difracción y  $\theta$  el ángulo de scattering (el ángulo formado por el haz incidente y la superficie del cristal).

### 2.2.2. Microanálisis con sonda de electrones

El microanálisis con sonda de electrones EPMA (por sus siglas en inglés, Electron Probe Micro Analysis), es una técnica utilizada para analizar químicamente pequeños volúmenes de muestras sólidas. Su funcionamiento consiste en barrer un haz de electrones muy concentrado sobre un área del tamaño que se desee. Una vez que el haz alcanza la superficie de la muestra, se producen diversas interacciones entre los electrones incidentes y los átomos presentes en la muestra emitiendo principalmente electrones (secundarios y retrodispersados) y rayos X.

La figura 2.3 presenta la distribución de energía de los electrones secundarios y retrodispersados. Se puede observar que la energía de los electrones secundarios es muy pequeña ( $< 5$  eV). Los mismos se generan muy cerca de la superficie de la muestra, y por lo tanto contienen información topográfica de la misma. Por otro lado, los electrones retrodispersados se producen cuando un electrón del haz choca frontalmente con el núcleo de un átomo de la muestra, siendo repelido en sentido contrario fuera de la misma. Este efecto depende del número atómico, por lo cual se utiliza para obtener un mapa con información sobre la composición superficial de la muestra.

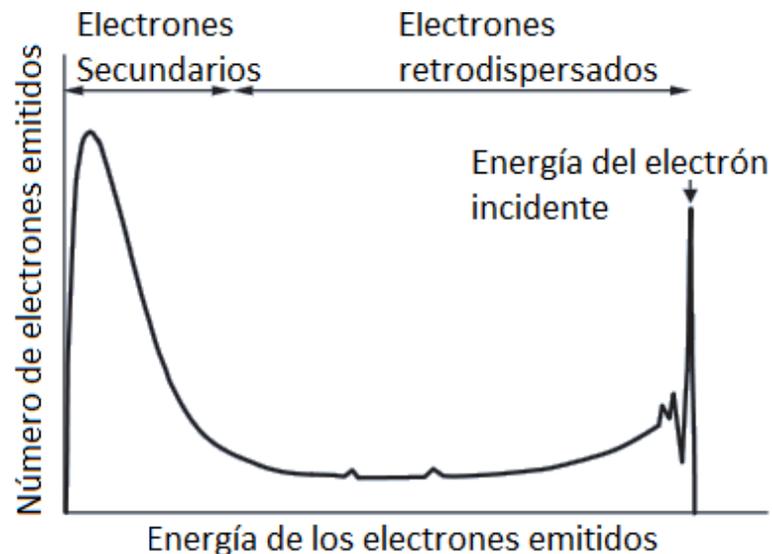


Figura 2.3: Distribución de energías de electrones secundarios y retrodispersados emitidos por la muestra.

Los rayos X se producen por colisiones inelásticas de los electrones incidentes con los electrones de los orbitales atómicos de la muestra. Estos rayos X son característicos de cada elemento por lo cual contienen información sobre la composición química de la muestra.

En la figura 2.4 se muestran los componentes básicos de una microsonda de electrones. La misma está compuesta por:

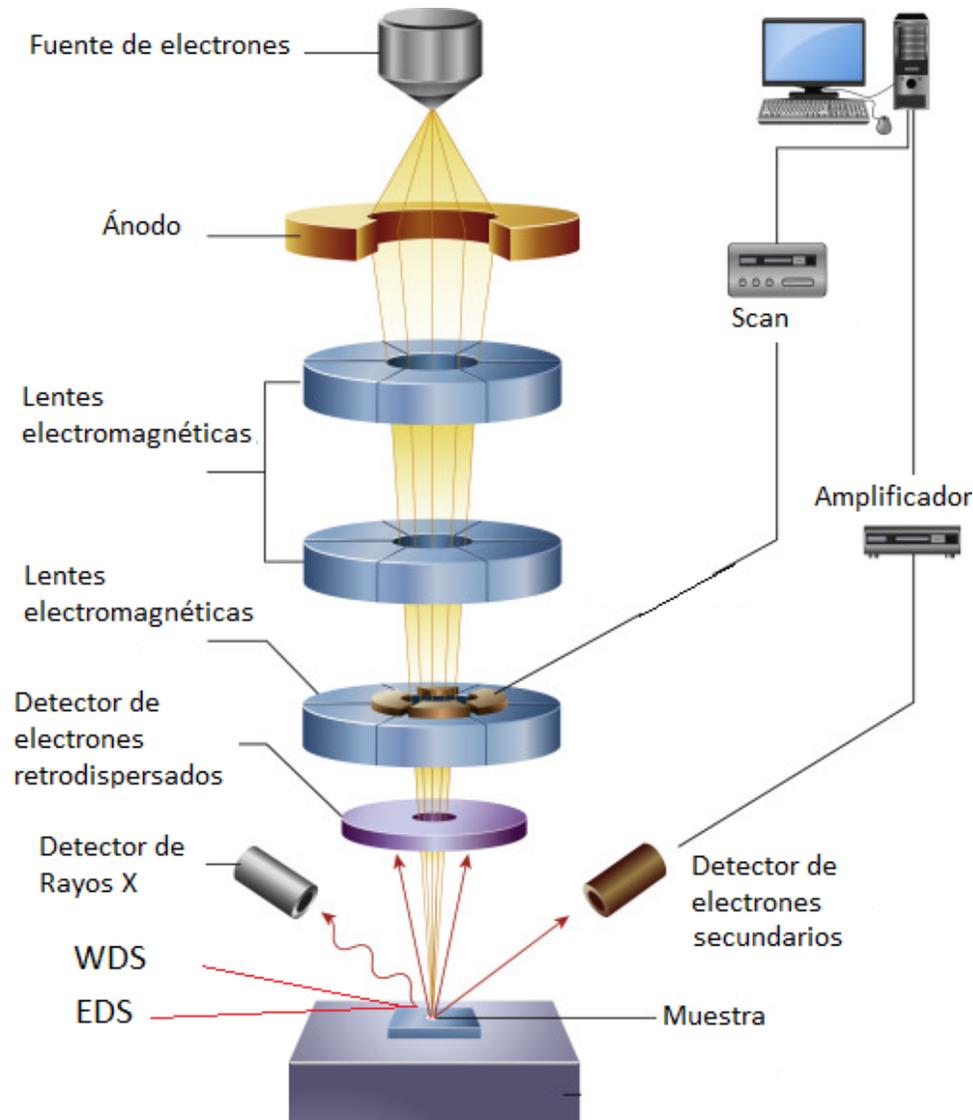


Figura 2.4: Esquema de los componentes básicos de la microsonda de electrones.

- Una fuente de electrones: aquí los electrones se producen mediante emisión termoiónica de un filamento de tungsteno (o también puede ser de hexaboruro de lantano).
- Lentes magnéticas: sirven para enfocar el haz de electrones. En general, un sistema de lentes condensadoras forma primero una imagen reducida del filamento de alrededor de  $1\mu\text{m}$ , y luego una lente objetivo reduce esta imagen a unas decenas de ángstroms.

- Una cámara de la muestra: se encuentra al vacío y permite la movilidad de la muestra en las direcciones X-Y-Z.
- Un detector de electrones secundarios, que sirve para obtener imágenes de alta resolución, y un detector de electrones retrodispersados, que permite obtener imágenes de composición y topografía de la superficie.
- Un espectrómetro dispersivo de longitudes de onda (WDS) y un espectrómetro dispersivo en energías (EDS), mediante los cuales se realizan los análisis químicos.

### 2.2.3. Resonancia Magnética Nuclear

La Resonancia Magnética Nuclear (RMN) es un fenómeno físico observado en sistemas que poseen momento magnético intrínseco del núcleo y momento angular de espín. Este fenómeno se destaca por brindar información sobre procesos a niveles atómicos por lo que se puede emplear para determinar estructuras moleculares [10].

El principio detrás de la RMN se debe a la interacción entre el momento magnético nuclear  $\mu$  con un campo magnético  $H_0$ . El momento magnético se ve obligado a alinearse con el campo externo y se produce una división de sus niveles de energías. Este proceso permite que los núcleos puedan absorber o emitir energías, al ser sometidos a una perturbación. La frecuencia de precesión, denominada frecuencia de Larmor  $\omega_0$ , es proporcional a la intensidad del campo  $H_0$  ( $\omega_0 = \gamma H_0$ ) donde  $\gamma$  es la denominada razón giromagnética. En el caso de núcleos con espín 1/2 (como los protones), se tienen dos niveles de energía permitidos, con una diferencia de energía  $\Delta E = h\omega_0$  [11].

Para producir transiciones de algún estado inicial a otro final se aplica un campo de radiofrecuencia que consiste en un campo magnético alterno en el tiempo mediante una bobina durante un tiempo  $t_p$ . Cuando se aplica el mismo en dirección perpendicular al campo estático  $H_0$  (en general  $\vec{H} = H_0 \hat{z}$ ) y sintonizado a la frecuencia de resonancia  $\omega_0$  puede ocasionar que la magnetización cambie su orientación y ocurra una transición entre los niveles de energía.

Si  $t_p$  es tal que la magnetización es perpendicular al campo estático, se dice que se aplica un pulso de  $\pi/2$ . Luego de aplicar ese pulso, la magnetización  $\vec{M}$  comienza a realizar un movimiento de precesión alrededor del eje Z lo que induce una fuerza electromotriz en la bobina que puede ser detectada por el espectrómetro (figura 2.5). A esta señal observable, que oscila con la frecuencia de Larmor, se denomina señal de decaimiento inducido (FID por sus siglas en inglés, free induction decay). La magnetización transversal al campo externo decae debido a la interacción espín-espín y a las inhomogeneidades del campo magnético [10, 12]. Realizando una transformada de Fourier a la FID se puede obtener el espectro de absorción en función de la frecuencia como se muestra en la figura 2.6.

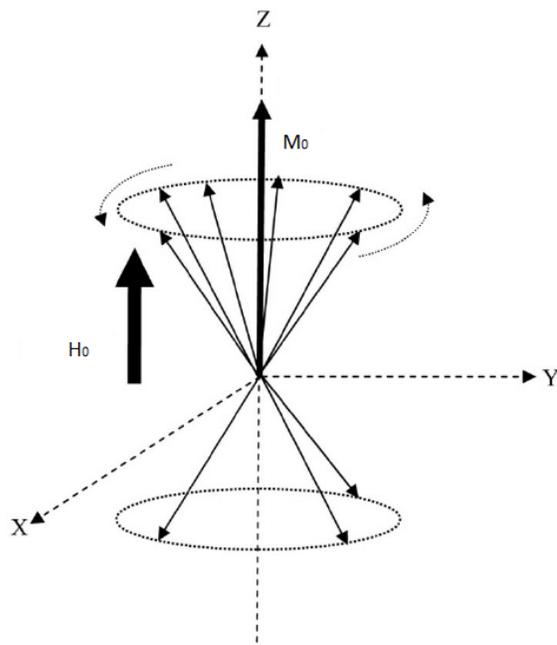


Figura 2.5: Precesión del momento magnético del núcleo al aplicar un pulso  $\pi/2$ .

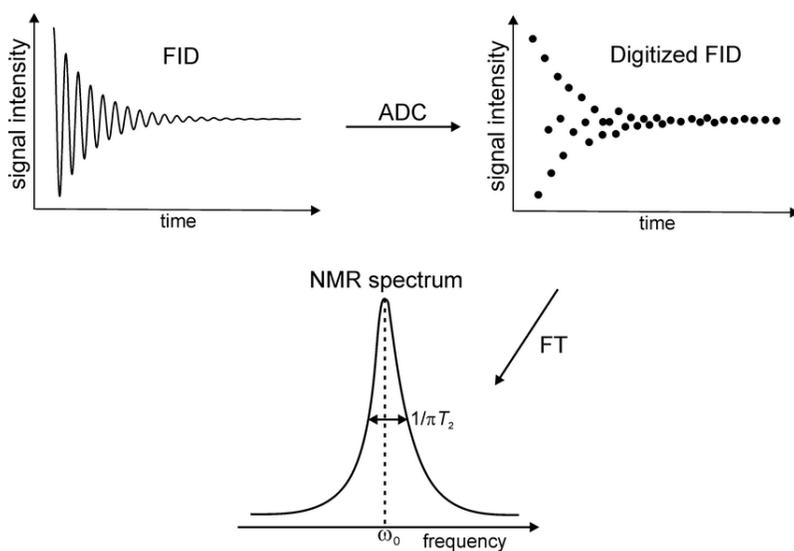


Figura 2.6: FID y la Transformada de Fourier que muestra el espectro de frecuencias.

### Mecanismos de relajación

Al aplicar un campo de radiofrecuencia la magnetización es sacada de su estado de equilibrio. Se denomina relajación al conjunto de procesos mediante los cuales la magnetización nuclear recupera el equilibrio tras una perturbación del sistema. El equilibrio no se alcanza instantáneamente, sino que lleva un tiempo que depende de las propiedades físicas de la muestra estudiadas.

*Relajación longitudinal o espín-red:*

Cuando se perturba un sistema, las poblaciones de equilibrio de Boltzmann se desequilibran. El sistema de espines debe entregar energía a sus alrededores hasta alcanzar dicho equilibrio. Al tiempo que toma la evolución al estado de equilibrio se lo denomina tiempo de relajación espín-red o longitudinal  $T_1$ , ya que este proceso involucra un intercambio de energía entre el sistema de espines y la red. El término longitudinal simplemente indica que la magnetización se genera en la misma dirección que el campo magnético aplicado [13].

Cuantitativamente, si se integran las ecuaciones de Bloch [10] se obtiene el término del campo magnético longitudinal en función del tiempo, luego de un pulso  $\pi/2$ :

$$M_z(t) = M_0(1 - \exp(-t/T_1)) \quad (2.2)$$

donde  $M_0$  corresponde a la magnetización en estado de equilibrio.

*Relajación transversal o espín-espín:*

Éste es un proceso de relajación en el cual las componentes de la magnetización transversal decaen. Al tiempo de relajación  $T_2$  se lo suele denominar espín-espín ya que este decaimiento se debe a la pérdida de coherencia en las fases de los espines debido a las interacciones entre ellos mismos.

Los tiempos de relajación  $T_2$  sirven para determinar propiedades tanto estructurales como funcionales de los sistemas bajo estudio, ya que la relajación es influenciada por la difusión y la movilidad dentro de los poros.

La pérdida de la magnetización transversal en función del tiempo viene dada por:

$$M_{xy}(t) = M_0 e^{-t/T_2} \quad (2.3)$$

donde  $M_0$  corresponde a la magnetización en estado de equilibrio.

**Eco de espín**

En la figura 2.7 se muestra la secuencia de pulsos de Hahn 2.5. La misma se suele utilizar para medir el tiempo de relajación  $T_2$ . Inicialmente se genera un pulso de  $(\pi/2)_x$  que rota la magnetización al eje Y, y luego la magnetización transversal se desfasa y pierde coherencia, originando una FID. Si luego de un tiempo  $\tau$  se aplica un pulso  $\pi$  que invierte las fases de los espines, se genera un eco de la señal al tiempo  $2\tau$  que revierte la precesión de los espines. Por lo tanto, una inversión de las fases de los espines a un tipo  $\tau$  lleva a una reaparición de la señal al tiempo  $2\tau$ . Esta refocalización se conoce como eco de espín.

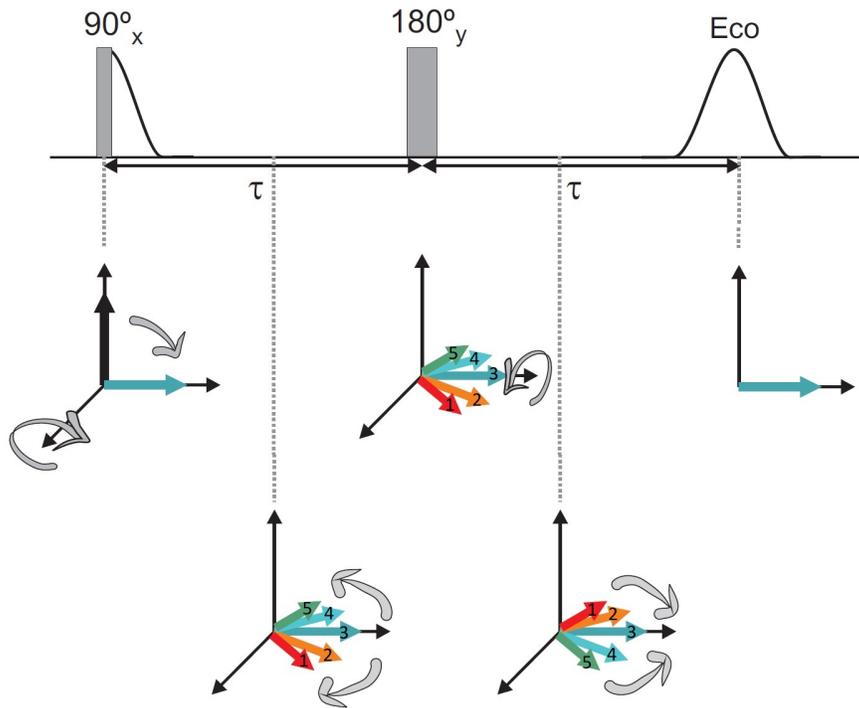


Figura 2.7: Secuencia de pulsos Hahn.

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

Se utilizan distintas secuencias de pulsos según el parámetro que se desee determinar. Para el estudio y caracterización de sistemas porosos, se suele utilizar la secuencia de pulsos de radiofrecuencia Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG), que se esquematiza en la figura 2.8. La misma combina pulsos  $\pi$  y  $\pi/2$  para medir el tiempo de relajación transversal  $T_2$  a partir de un único tren de pulsos.

Inicialmente, la secuencia consiste en aplicar un pulso de  $(\pi/2)_x$  que origina una magnetización en  $+Y$ . Al tiempo  $\tau$  se da un pulso de  $\pi_x$  y se tendrá un eco formado en el tiempo  $t = 2\tau$  con la magnetización en el eje  $-Y$ . Si se aplica un pulso  $\pi_x$  al tiempo  $t = 3\tau$ , se tendrá un nuevo eco en  $t = 4\tau$  con la magnetización en el eje  $Y$ , ya que los núcleos vuelven a estar en fase. De esta forma se continúa aplicando pulsos de  $\pi_x$  y se formarán ecos con la magnetización en los ejes  $+Y$  y  $-Y$ . Como las componentes de la magnetización en el plano  $XY$  decaen exponencialmente con constante temporal  $T_2$ , de la misma forma va a decaer esta secuencia de ecos.

El experimento de CPMG produce un tren de ecos cuya amplitud decae debida a la relajación  $T_2$ . Cuando un experimento arroja como resultado un decaimiento multiexponencial es necesario utilizar una herramienta matemática para poder discriminar las distribuciones de tiempos característicos. La herramienta matemática que se usa es la Transformada Inversa de Laplace (TIL) (figura 2.9). Una habilidad de convertir los decaimientos medidos en una distribución de tiempo es crucial, ya que los diferentes tiempos de decaimiento característicos reflejan los diferentes tamaños de poro de una muestra.

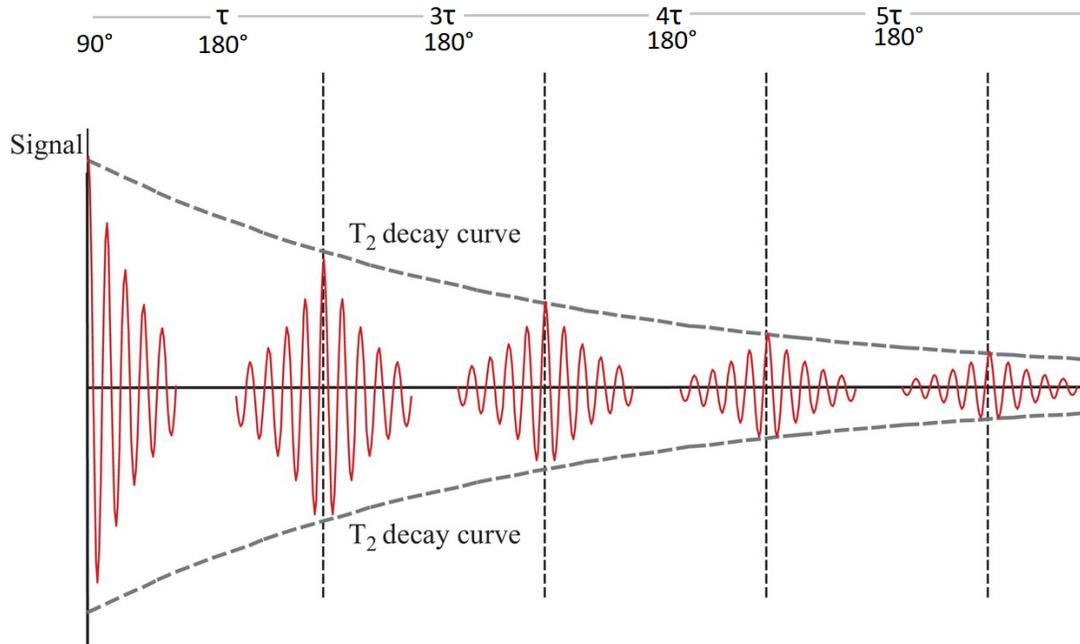


Figura 2.8: Secuencia de Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG).

La forma analítica de la TIL es una integral de contorno en el plano complejo:

$$f(R) = \mathcal{L}(S(t)) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\alpha-i\infty}^{\alpha+i\infty} S(t)e^{Rt} dt \quad (2.4)$$

donde  $\alpha$  es un contorno posicionado fuera de las singularidades. Esta integral es un problema mal condicionado debido a que tiene un término exponencial creciente y puede llevar a soluciones numéricas divergentes. A pesar de esto, se suelen realizar aproximaciones que permiten encontrar cómo es la forma de la distribución de tiempos de relajación  $f(R)$  conociendo la señal  $S(t)$ .

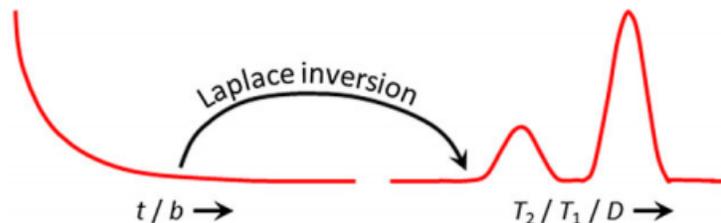


Figura 2.9: Transformada inversa de Laplace aplicada a un decaimiento exponencial y su distribución de tiempos de relajación o coeficientes de difusión.

En general, se suele utilizar campos magnéticos medios o bajos para el estudio de sistemas porosos. Los experimentos de relajación fueron llevados a cabo utilizando un imán de 1,4 T.

## 2.3. Mediciones realizadas

### 2.3.1. Conductividad protónica

Se realizaron mediciones de conductividad protónica de muestras de membranas tratadas y sin tratar de aproximadamente  $1 \times 5 \text{ cm}^2$ , a humedad ambiente (50 % de  $RH$ ) y totalmente hidratadas (100 % de  $RH$ ). Para ello, se utilizó una fuente variable de corriente directa (HY3005D) y un dispositivo basado en un sistema de ‘cuatro puntas’ que contiene cuatro terminales en las cuales se puede medir la corriente  $I$  y el voltaje  $V$ . La figura 2.10 muestra un esquema del sistema de cuatro puntas. Se utilizaron dos multímetros Zurich ZR-161 para medir la corriente y el voltaje.

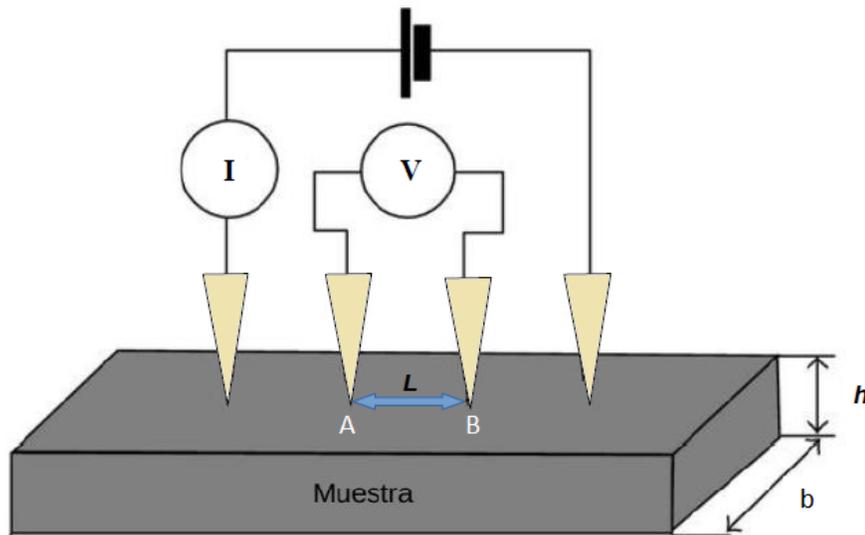


Figura 2.10: Esquema del sistema de cuatro puntas.

El experimento consistió en aplicar un voltaje al circuito utilizando la fuente externa y registrar los valores de corriente y caída de potencial entre las terminales A y B. Variando el voltaje externo aplicado se registraron muchos pares corriente-voltaje, que fueron ajustados con una recta para determinar luego la conductividad.

Por otro lado, se registraron los valores de temperatura y humedad del laboratorio utilizando un termómetro de Hg de  $0,2^\circ\text{C}$  de apreciación y un sensor de humedad marca Pasco con una apreciación  $\pm 2\%$ .

Para calcular la conductividad protónica es necesario conocer la geometría del sistema, es por tal motivo que se midieron los valores correspondientes a: la separación  $L$  entre las dos terminales A y B (que se muestra en la figura 2.10) y el ancho  $b$  de cada membrana, utilizando un calibre de apreciación  $0,02 \text{ mm}$ . Se realizaron varias mediciones de la separación  $L$  y del ancho  $b$  y luego se promediaron los resultados.

### 2.3.2. Cristalinidad

La estructura cristalina de las muestras fue estudiada mediante la técnica de difracción de rayos X. Para ello se midieron difractogramas de rayos X de muestras de membranas tratadas y sin tratar, de alrededor  $1\text{cm}^2$ , en el difractómetro Philips PW1800/10 (figura 2.11) perteneciente al Laboratorio de Microscopía Electrónica y Análisis por Rayos X (LAMARX) de la FaMAF-UNC.

Se utilizó un tubo de rayos X con ánodo de  $\text{Cu-K}\alpha$  operado a  $40\text{kV}$  y  $40\text{mA}$ . Las condiciones de medición fueron las siguientes:

- El tiempo de medición por paso fue de  $10\text{ seg/paso}$ .
- El tamaño del paso fue de  $0,1\text{ grados}$ .

Primero, se midió un difractograma completo de la muestra de membrana sin tratar, en el rango de  $2\theta$  entre  $10^\circ$  y  $120^\circ$ . A partir del mismo, se determinó el rango de interés para todas las muestras. El pico de interés se encontró entre los  $10^\circ$  y  $25^\circ$  y corresponde a una superposición de fase cristalina y amorfa de la muestra.

Finalmente, se midieron los difractogramas de todas las muestras tratada y sin tratar en el rango de interés.



Figura 2.11: Difractómetro Philips PW1800/10 del LAMARX.

### 2.3.3. Capacidad de absorción de agua

La medición de la capacidad de absorción de agua consistió básicamente en registrar la evolución del peso de las membranas completamente hidratadas al evaporar el agua.

Antes de realizar dichas mediciones se lavaron las membranas con agua milli-Q, para remover los restos de ácido, y se dejaron en agua durante una semana, para asegurar que se encontraban totalmente hidratadas.

La medición consistió en: retirar la muestra del tubo con agua milli-Q, remover el excedente de agua con una servilleta de papel y pesarla inmediatamente.

Luego, se fue registrando el peso de cada membrana en función del tiempo hasta alcanzar un valor estable. Finalmente, se secaron las mismas utilizando un horno marca Dalvo a 70°C durante 12 horas, y se pesaron nuevamente.

Para medir los pesos se utilizó una balanza analítica marca Sartorius de apreciación 0,1 mg.

#### 2.3.4. Composición química

La composición química de las muestras fue estudiada con el microscopio electrónico de barrido FE-SEM Sigma, perteneciente al LAMARX, que tiene un espectrómetro dispersivo en energías Oxford.

Para ello se prepararon muestras de aproximadamente 0,5 cm × 0,5 cm de todas las membranas.

Se midieron espectros de rayos X de las mismas utilizando un haz incidente de electrones de 20 keV y un tiempo vivo de adquisición de aproximadamente 10 min.

#### 2.3.5. Dinámica molecular del agua

La dinámica de las moléculas de agua se estudió mediante Resonancia Magnética Nuclear. Para ello, se prepararon muestras de las membranas de Nafion tratadas y sin tratar, de aproximadamente 0,4 cm × 5 cm.

Los experimentos se realizaron en un imán permanente de 1,4T (Varian EM360) utilizando un espectrómetro Kea2 de Magritek operando a 60 MHz.

Las mediciones del tiempo de relajación espín-espín  $T_2$  se realizaron utilizando la secuencia de pulsos Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG). La duración de los pulsos utilizados en este trabajo fue  $t_p = 16\mu s$ , el tiempo del eco fue  $\tau = 100\mu s$  y el número de ecos se varió entre 8000 y 12000.

# Capítulo 3

## Resultados y discusión

En este capítulo se muestran los resultados obtenidos del efecto del tratamiento sobre las propiedades fisico-químicas en las diferentes muestras de membranas de Nafion. Se reportan los valores de conductividad protónica, cristalinidad, capacidad de absorción de agua, composición química y dinámica molecular del agua, y se discuten los mismos.

### 3.1. Conductividad protónica

La ley de Ohm establece que la diferencia de potencial  $V$  aplicada a los extremos de un conductor es proporcional a la corriente  $I$  que circula por el mismo, siendo la constante de proporcionalidad la resistencia  $R$  del material.

$$V = IR \quad (3.1)$$

Para un dado conductor a una dada temperatura la resistencia se puede expresar de la siguiente forma:

$$R = \rho \frac{l}{a} \quad (3.2)$$

donde  $\rho$  representa la resistividad,  $l$  es la longitud del material y  $a$  la sección transversal.

A partir de las ecuaciones 3.1 y 3.2 se puede escribir:

$$V = I\rho \frac{l}{a} \quad (3.3)$$

Por otro lado, la resistividad es la inversa de la conductividad eléctrica  $\sigma$ , es decir:

$$\rho = \frac{1}{\sigma}, \quad (3.4)$$

por lo que la ecuación 3.3 toma la forma:

$$V = I \frac{1}{\sigma} \frac{l}{a} \quad (3.5)$$

o bien:

$$\frac{V}{l} = \frac{1}{\sigma} \frac{I}{a} \quad (3.6)$$

La ecuación 3.6 puede escribirse también como:

$$E = \frac{1}{\sigma} J, \quad (3.7)$$

donde  $J = I/a$  es la densidad de corriente y  $E = V/l$  es el campo eléctrico.

El valor del espesor de la membrana  $h = 174 \mu\text{m}$  fue proporcionado por el fabricante. El valor obtenido para la longitud, es decir, la separación de las dos terminales del dispositivo de cuatro puntas, fue  $l = (11,90 \pm 0,05)\text{mm}$ . En la tabla 3.1 se presentan los resultados de las mediciones de los anchos  $b$  de las muestras de las membranas, donde se puede apreciar un incremento en el ancho de la membrana al ser hidratada.

Tabla 3.1: Anchos  $b$  de las muestras de membranas a 50 % y 100 % de  $HR$ .

Tratamiento	$b$ a 50 % de $HR$ (mm)	$b$ a 100 % de $HR$ (mm)
Sin tratar	$4,7 \pm 0,1$	$5,3 \pm 0,1$
$\text{HNO}_3$	$10,1 \pm 0,1$	$11,2 \pm 0,1$
$\text{H}_2\text{SO}_4$	$10,8 \pm 0,1$	$11,6 \pm 0,1$
$\text{HCl}$	$9,2 \pm 0,1$	$10,2 \pm 0,1$

En la figura 3.1 se muestran los resultados de las mediciones del campo eléctrico aplicado en función de la densidad de corriente para las membranas a humedad ambiente (50 % de  $HR$ ) y totalmente hidratada (100 % de  $HR$ ). Se puede observar una dependencia lineal dada por la ecuación 3.7, donde la conductividad está dada por la inversa de la pendiente.

Realizando un ajuste lineal a los datos obtenidos y utilizando la ecuación 3.7 se calcularon las conductividades  $\sigma$ . La tabla 3.2 muestra los resultados obtenidos con sus respectivas incertezas. Se obtuvieron coeficientes de regresión lineal  $r \simeq 0,99$  lo cual confirma el comportamiento lineal.

Para obtener las incertidumbres de  $E$  y  $J$  se realizó propagación de errores en las expresiones  $E = \frac{V}{l}$  y  $J = \frac{I}{hb}$ :

$$\Delta E = E \left\{ \frac{\Delta V}{V} + \frac{\Delta l}{l} \right\} \quad (3.8)$$

$$\Delta J = J \left\{ \frac{\Delta I}{I} + \frac{\Delta b}{b} \right\} \quad (3.9)$$

Durante la medición, se observó que los valores de corriente correspondían a valores fijos y estables, a diferencia de los valores de voltaje que fluctuaban. A partir de esto, se asignó el valor del error instrumental  $\Delta I = 1\mu\text{A}$  a la variable corriente y a la variable voltaje se asignó  $\Delta V = 10\text{mV}$ .

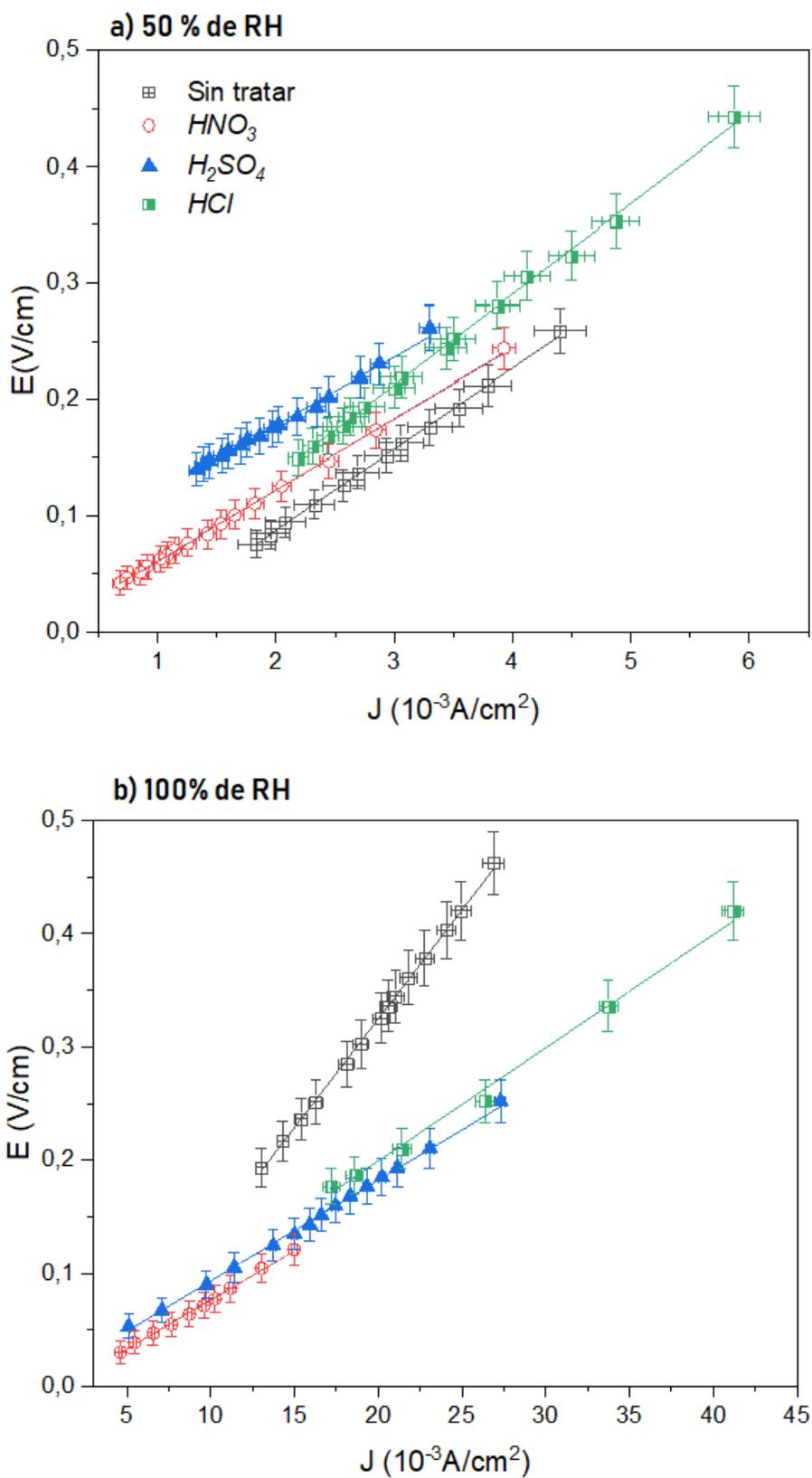


Figura 3.1: Campo eléctrico aplicado en función de la densidad de corriente. a) A 50 % de HR. b) A 100 % de HR.

Sea  $y = \tilde{a}x + \tilde{b}$  la recta dada por la ecuación 3.7, los valores de la conductividad  $\sigma$  se calcularon como la inversa de la pendiente, es decir  $\frac{1}{\tilde{a}}$  y su incerteza por propagación de errores ( $\frac{\Delta\tilde{a}}{\tilde{a}^2}$ ).

Tabla 3.2: Conductividades eléctricas  $\sigma$  obtenidas para las membranas con diferentes tratamientos.

Tratamiento	$\sigma$ a 50 % de $HR$ (mS/cm)	$\sigma$ a 100 % de $HR$ (mS/cm)
Sin tratar	$14,3 \pm 0,2$	$52,0 \pm 0,4$
HNO <sub>3</sub>	$16,3 \pm 0,2$	$116 \pm 2$
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$16,9 \pm 0,4$	$112 \pm 1$
HCl	$12,9 \pm 0,2$	$100 \pm 4$

Comparando los resultados de la tabla 3.2 se puede observar que a 50 % de  $HR$  la conductividad aumentó para las membranas tratadas con HNO<sub>3</sub> y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mientras que disminuyó para la tratada con HCl. Por otro lado, se puede ver que a 100 % de  $HR$  todas las membranas aumentaron su conductividad notablemente, debido a que el tratamiento produce mejor conexión ente los dominios hidrofílicos.

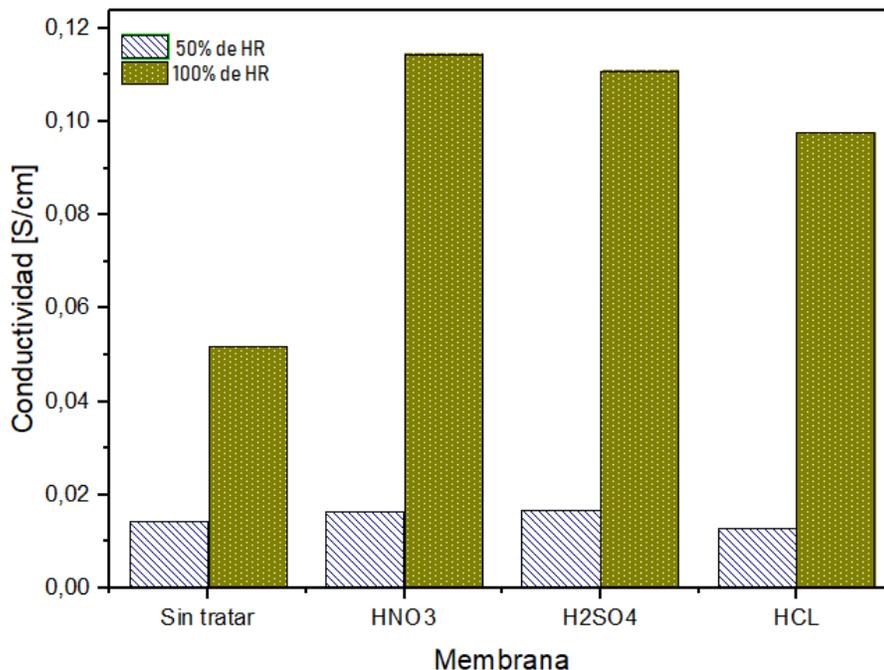


Figura 3.2: Histograma de conductividades de las membranas a 50 % y 100 % de  $HR$

La figura 3.2 muestra un histograma comparativo de las conductividades obtenidas. Se puede ver claramente que la conductividad es notablemente mayor para la membrana completamente hidratada en todos los casos. Esto era de esperar, ya que la conductividad protónica depende fuertemente del contenido de agua.

## 3.2. Cristalinidad

Las mediciones de difracción de rayos X fueron realizadas con una fuente de cobre, cuya línea principal  $\text{CuK}\alpha$  tiene una longitud de onda  $\lambda = 0,1544 \text{ nm}$ .

En la figura 3.3 se presenta el difractograma de rayos X completo, para la membrana de Nafion sin tratar, en función del vector de onda  $q$ , para lo cual se ha realizado un cambio de variable ( $\theta$  por  $q$ ) mediante la ecuación:

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)$$

En la figura 3.3 se puede observar un pico que se encuentra alrededor de  $q = 10 - 15 \text{ nm}^{-1}$  y otro cerca de los  $27 \text{ nm}^{-1}$ . En este trabajo se estudió el primer pico, que es una superposición de dos picos que se encuentran en  $q = 11,61 \text{ nm}^{-1}$  y  $q = 12,41 \text{ nm}^{-1}$ , y corresponden a las fases *amorfa* y *crystalina*, respectivamente [?].

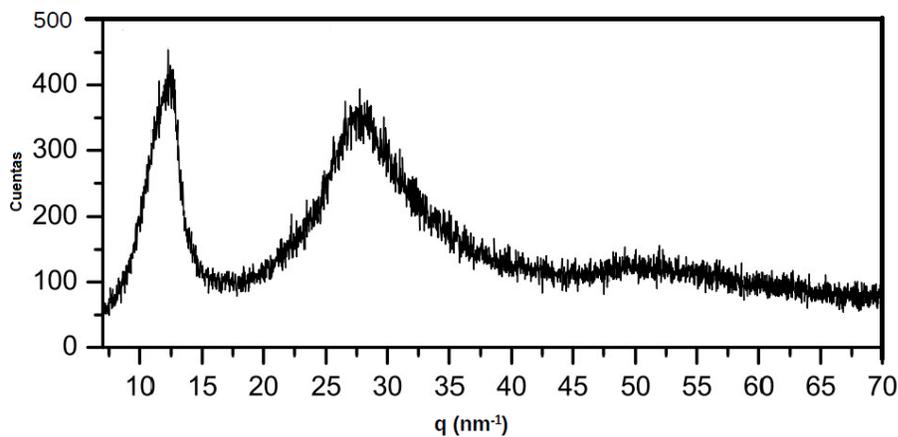


Figura 3.3: Diffractograma de rayos X de la muestra Nafion sin tratar.

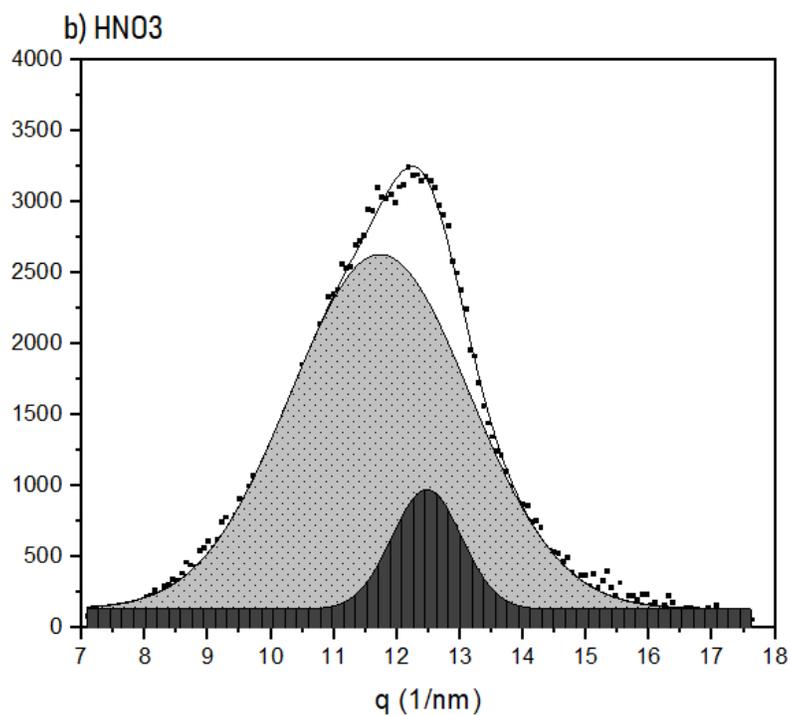
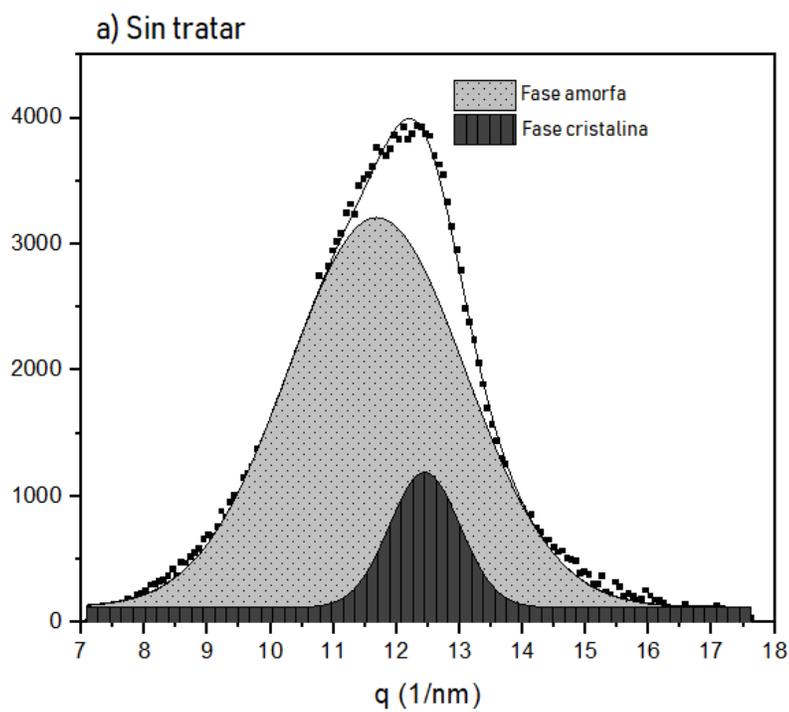
A los difractogramas se les ha restado el fondo alrededor del pico de interés, trazando una recta que intersecta en cada lado del pico.

Luego se realizó un ajuste del pico total como una superposición de dos gaussianas centradas en  $q = 11,61 \text{ nm}^{-1}$  y  $q = 12,41 \text{ nm}^{-1}$  correspondientes a la fases amorfa y cristalina de cada muestra. La figura 3.4 presenta los ajustes realizados.

A partir de los ajustes gaussianos mostrados en la figura 3.4 se calculó la cristalinidad de cada muestra mediante la expresión

$$X_c = \frac{\int q^2 I_c(q) dq}{\int q^2 I_t(q) dq} \quad (3.10)$$

donde  $I_c$  e  $I_t$  representan la intensidad de la componente cristalina y la intensidad total, respectivamente. En la tabla 3.3 se presentan los resultados de cristalinidad obtenidos de esta forma.



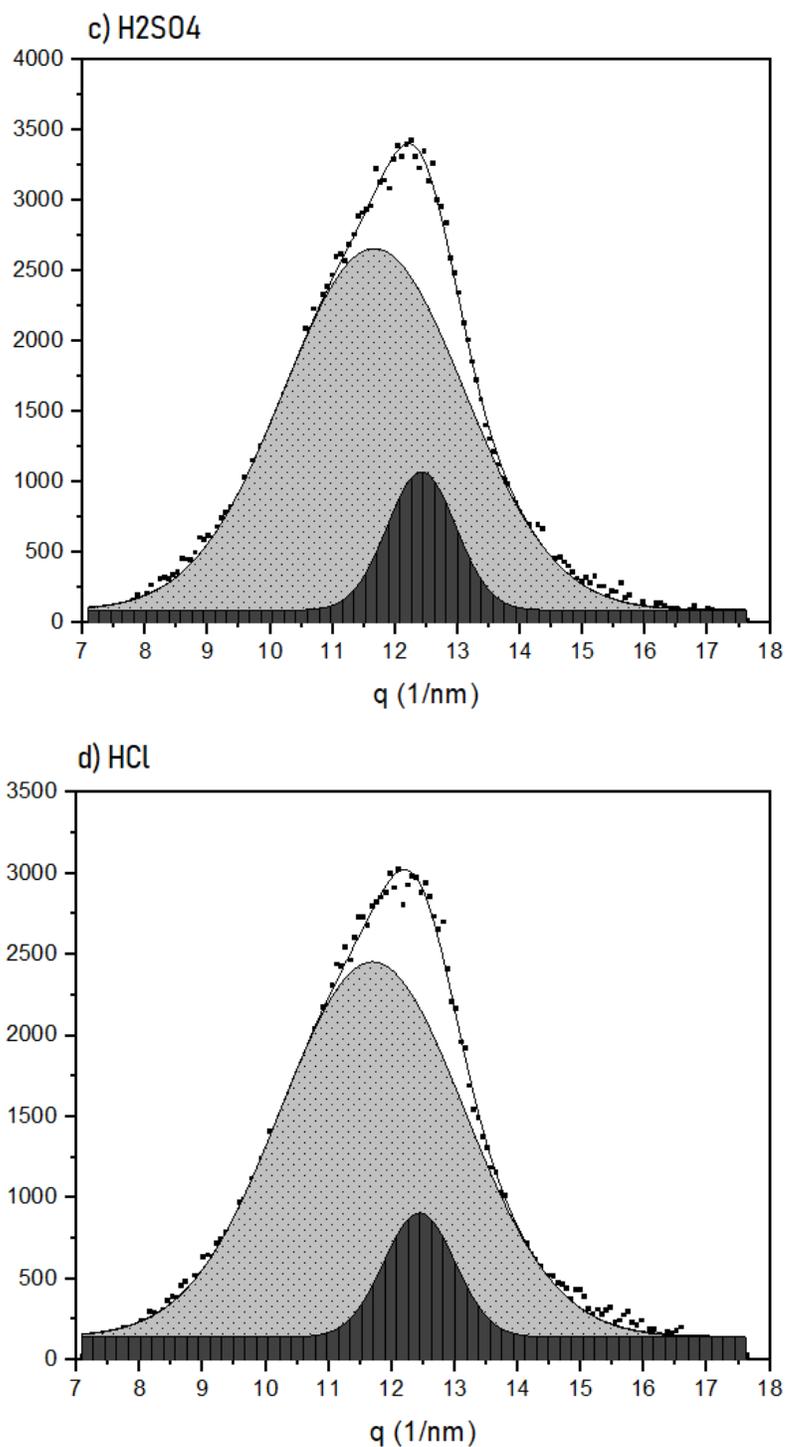


Figura 3.4: Ajustes gaussianos de los difractogramas de rayos X de las membranas, en la región del pico de interés, para la muestra sin tratar (a), y las tratadas con HNO<sub>3</sub> (b), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (c) y HCl (d).

Tabla 3.3: Cristalinidad  $X_c$  de las membranas tratadas y sin tratar.

Tratamiento	Cristalinidad $X_c$
Sin tratar	0,177
HNO <sub>3</sub>	0,137
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,154
HCl	0,161

De la tabla 3.3 se puede observar que la cristalinidad disminuye con el tratamiento en todos los casos. Esto se debe a que el tratamiento químico degrada los cristalitas del polímero. Se puede apreciar que la pérdida de cristalinidad fue de aproximadamente un 23 % bajo el tratamiento con HNO<sub>3</sub>, un 13 % bajo el tratamiento de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y un 9 % para la muestra tratada con HCL.

### 3.3. Capacidad de absorción de agua

La figura 3.5 muestra la evolución del peso en función del tiempo de las muestras de membranas.

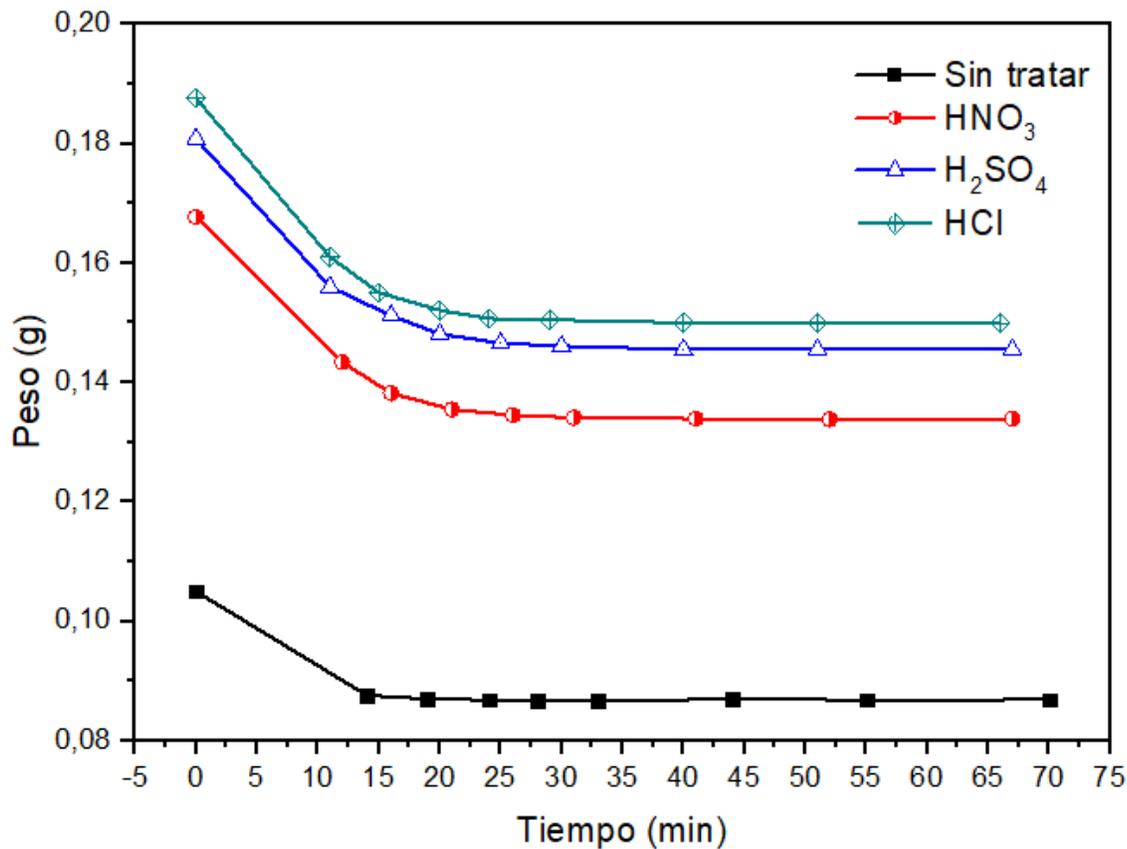


Figura 3.5: Evolución del peso en función del tiempo.

La capacidad de absorción de agua (o *Water Uptake*,  $W_U$ ) se define como la ganancia porcentual en peso, debida al contenido de agua, y puede calcularse mediante la expresión:

$$W_U = \frac{\text{Peso}_{\text{humedo}} - \text{Peso}_{\text{seco}}}{\text{Peso}_{\text{seco}}} \times 100 \% \quad (3.11)$$

En la tabla 3.4 se presentan los resultados obtenidos para la capacidad de absorción de agua de las muestras de membranas. Para el cálculo de las incertezas se realizó propagación de errores de la ecuación 3.11. Debido a las fluctuaciones iniciales ocasionadas por la pérdida de agua de las muestras, se consideró la incerteza correspondiente al ‘peso húmedo’ como 0,0005g, mientras que para la variable ‘peso seco’, se asignó el error instrumental (0,0001g), al ser una magnitud más estable.

Tabla 3.4: Capacidad de absorción de agua para cada una de las membranas.

Tratamiento	$W_U$ (%)
Sin tratar	$19,0 \pm 0,4$
HNO <sub>3</sub>	$22,1 \pm 0,2$
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$21,6 \pm 0,2$
HCl	$21,9 \pm 0,2$

De la tabla 3.4 se puede observar que la capacidad de absorción de agua aumentó considerablemente para todas las muestras de membranas tratadas. Esto se debe a que el tratamiento degrada al polímero expandiendo los dominios hidrofílicos y aumentando así la capacidad de contener agua en los mismos.

En la figura 3.6 se comparan los resultados obtenidos de conductividad (a 100 % de *HR*), cristalinidad y capacidad de absorción de agua. Se puede observar que el tratamiento aumentó la conductividad protónica y la capacidad de absorción de agua, en todos los casos. Esto se debe a las microdegradaciones que sufren los dominios hidrofílicos al realizar el tratamiento, lo cual permite una mayor expansión de los mismos al incorporar agua, aumentando así las conexiones entre los canales hidrofílicos, facilitando el transporte de protones a través de los mismos. El tratamiento con HNO<sub>3</sub> fue el que condujo a una mayor conductividad protónica, una mayor capacidad de absorción de agua, y una menor cristalinidad.

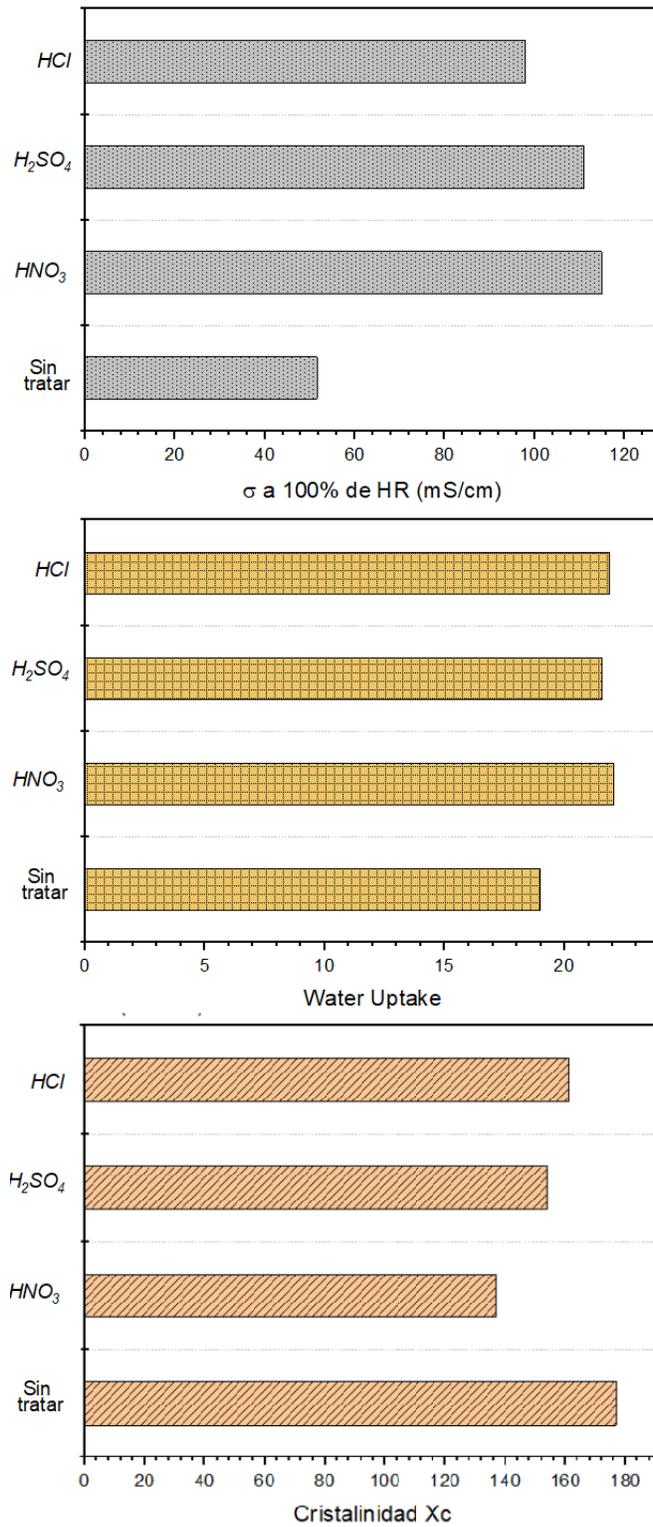


Figura 3.6: Conductividad (a 100 % de *HR*), cristalinidad y capacidad de absorción de agua para las diferentes membranas.

### 3.4. Composición química

En la figura 3.7 se muestra la estructura molecular del Nafion, que es un polímero sulfonado a base de tetrafluoroetileno. Dicho polímero se caracteriza por tener un esqueleto perfluorado, con cadenas laterales perfluoradas unidas a la cadena principal mediante enlaces éter y un grupo sulfónico ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ) en la parte final de la cadena.

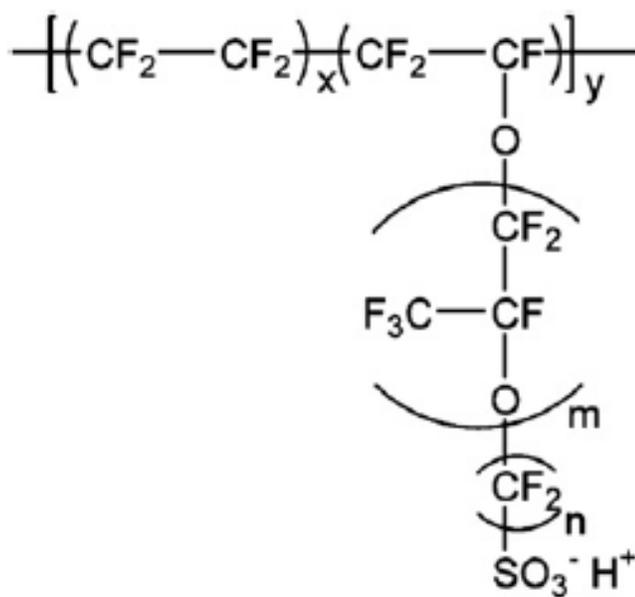
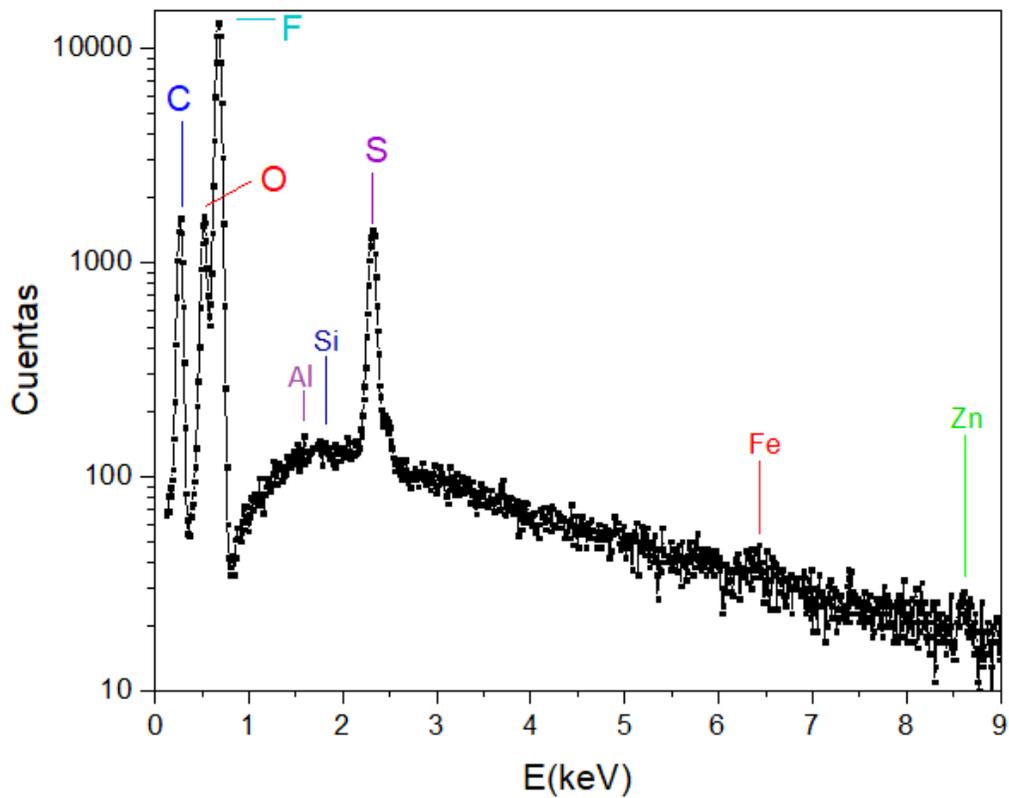
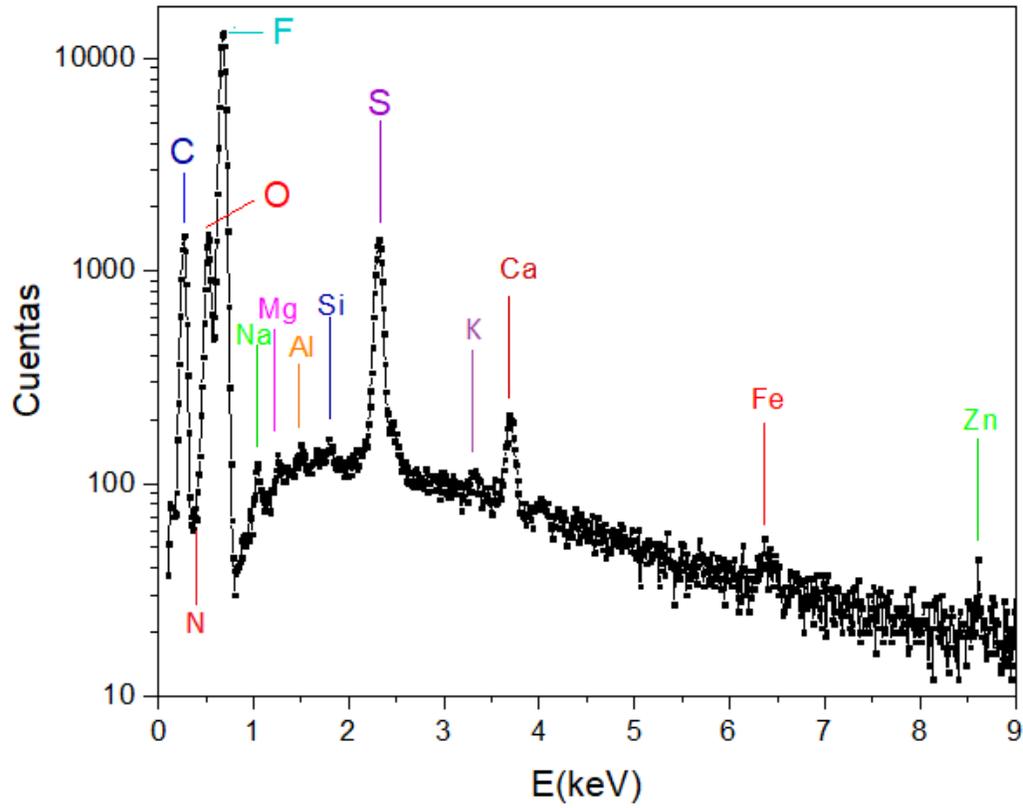


Figura 3.7: Estructura molecular del Nafion

En la figura 3.8 se presenta los espectros de las muestras de membranas tratadas y sin tratar, en las cuales se indican las líneas principales ( $K\alpha$ ) de los elementos detectados. Se puede observar que todas las muestras están compuestas principalmente por carbono, flúor, oxígeno y azufre, lo cual concuerda con la estructura molecular del Nafion mostrada en la figura 3.7.

Además, en el espectro de la muestra sin tratar se pueden apreciar líneas débiles de nitrógeno, sodio, magnesio, aluminio, silicio, potasio, calcio, hierro y zinc (ver figura 3.8 (a)), que corresponden a impurezas que están presentes en las membranas, tal como se obtienen de fábrica.

En los espectros de las muestras tratadas (figura 3.8 (b), 3.8 (c) y 3.8(d)) se puede ver que en general desaparecen o disminuyen de intensidad los picos correspondientes a las impurezas, lo cual demuestra la eficacia de los diferentes tratamientos para remover las impurezas de las membranas.



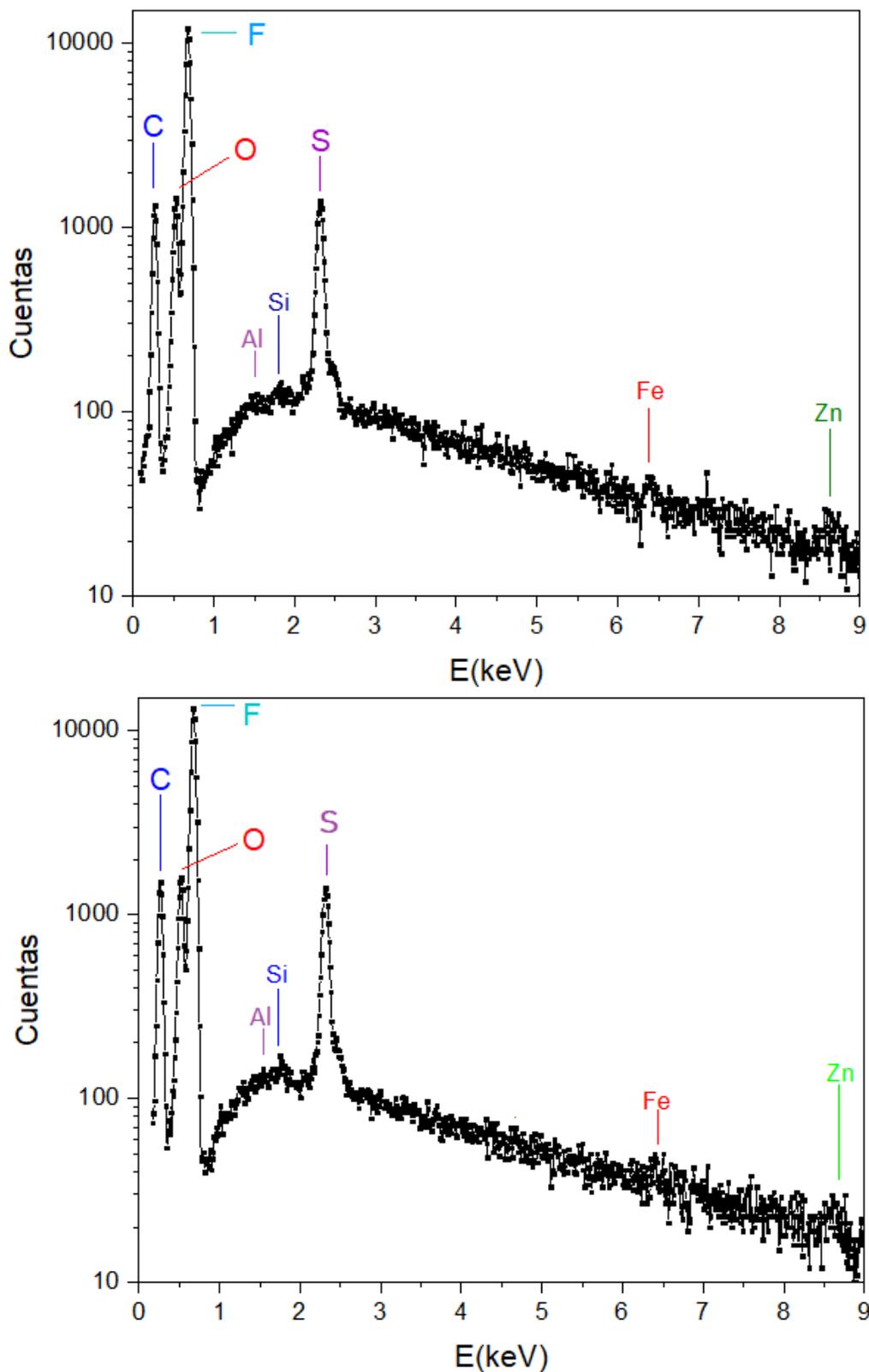


Figura 3.8: Espectros de rayos X de las muestras de membrana sin tratar (a) y las tratadas con HNO<sub>3</sub> (b), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (c) y HCl (d).

### 3.5. Dinámica molecular del agua

La figura 3.9 muestra un esquema de la distribución espacial de moléculas de agua dentro del clúster polimérico del Nafion, de acuerdo a un modelo propuesto por Andrada y colaboradores [14].

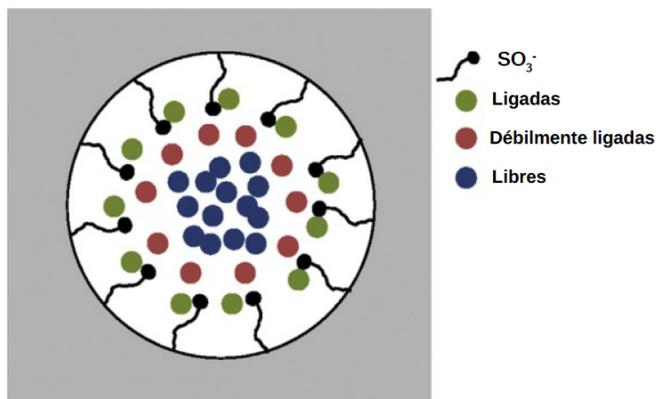


Figura 3.9: Esquema de distribución espacial de moléculas de agua dentro del cluster polimérico [14].

En este modelo, se clasifican las moléculas de agua en tres grupos, según su grado de movilidad. Las moléculas *ligadas* son aquéllas que interactúan fuertemente con los grupos sulfónicos y por lo tanto poseen muy poca movilidad. Las moléculas *débilmente ligadas* interactúan con los grupos sulfónicos pero más débilmente, por lo cual son más libres. Por último, las moléculas *libres* son aquéllas que poseen mayor movilidad ya que se encuentran en el bulk y no están ligadas a ningún grupo sulfónico.

La figura 3.10 muestra el decaimiento de la señal CPMG de las membranas tratadas y sin tratar, obtenido mediante Resonancia Magnética Nuclear. Se puede observar que la membrana tratada con HCl y la membrana sin tratar no presentan diferencias, lo que evidencia que ambas poseen movilidades de las moléculas de agua similares. Por otro lado, se puede ver que la señal decae más lentamente para las membranas tratadas con  $\text{HNO}_3$  y  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , lo que demuestra que las moléculas de agua en dichas membranas poseen mayor movilidad.

Realizando la Transformada Inversa de Laplace de los datos mostrados en la figura 3.10 se obtuvieron los perfiles de distribución de los tiempos de relajación  $T_2$ , que se presentan en la figura 3.11. Se puede observar que, en la membrana sin tratar, las moléculas de agua se encuentran localizadas en un entorno heterogéneo, lo cual puede deberse a una posible distribución no uniforme de los tamaños de canales.

Para las membranas tratadas (figura 3.11 (b), (c) y (d)), se pueden observar dos entornos. El primer entorno, a  $T_2$  más cortos, corresponde a moléculas con menor movilidad debido a que están más cercanas a los grupos sulfónicos de las cadenas del polímero, es decir, son moléculas *ligadas* o *débilmente ligadas*. Por el contrario, el entorno predominante corresponde a moléculas de agua con mayor movilidad que están ubicadas lejos de los grupos sulfónicos, es decir corresponden a moléculas *libres*.

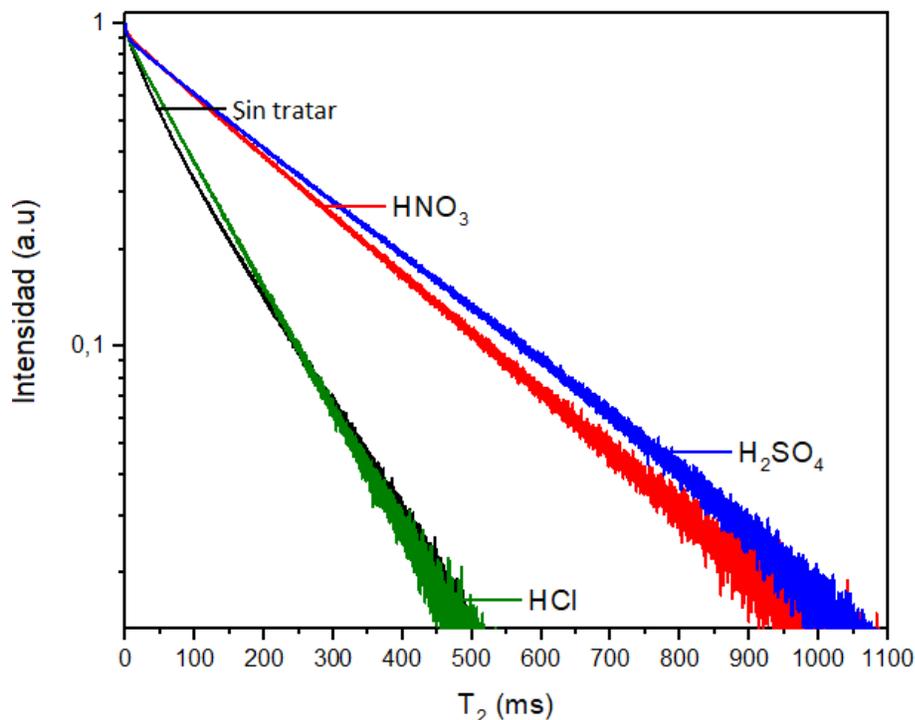


Figura 3.10: Decaimientos de la señal CPMG de las muestras de membranas tratadas y sin tratar.

En general, se puede observar que los entornos de las muestras de membranas tratadas son más homogéneos que el de la membrana sin tratar ya que presentan distribuciones más uniformes de los canales hidrofílicos dentro de las mismas.

El efecto del tratamiento con HCl fue el de aumentar el número de canales hidrofílicos, a partir de microdegradaciones del polímero, pero no su tamaño. Es por eso que la dinámica molecular es muy parecida a la de la membrana sin tratar, pero a pesar de eso, se observa un aumento en la capacidad de absorción de agua, una disminución en la cristalinidad y un entorno más uniforme respecto de la membrana no tratada.

Por el contrario, el tratamiento con HNO<sub>3</sub> y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> degrada el polímero aumentando tanto el número de canales hidrofílicos como su tamaño, lo cual se refleja en una mayor movilidad de las moléculas de agua, que se manifiesta en tiempos de relajación  $T_2$  más altos, además de disminuir su cristalinidad y aumentar su capacidad de absorción de agua.

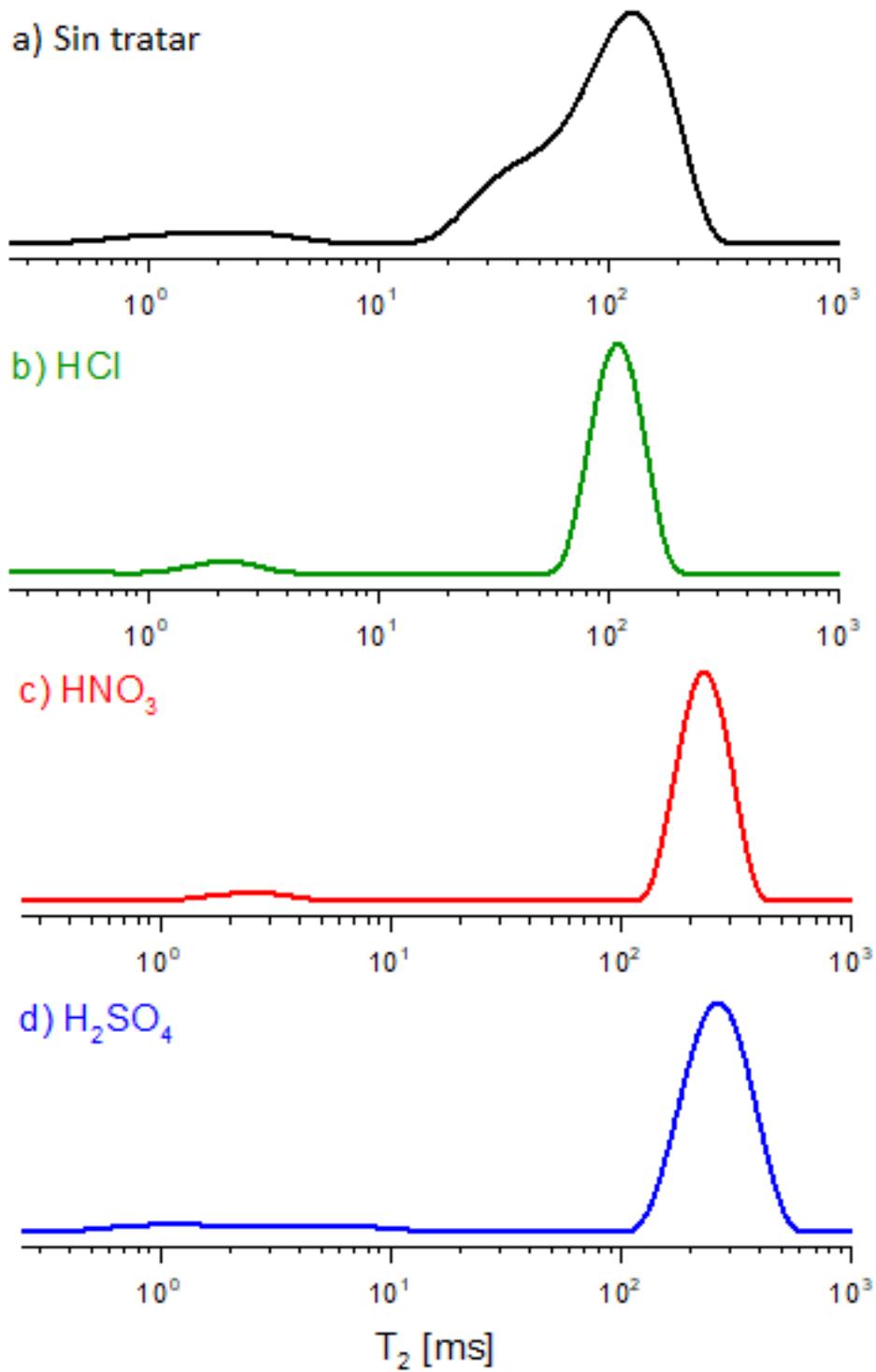


Figura 3.11: Distribuciones del tiempo de relajación  $T_2$  de las membranas sin tratar (a) y tratadas con HCl (b), HNO<sub>3</sub> (c) y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (d).

# Capítulo 4

## Conclusiones

En el presente trabajo se estudió el efecto del tratamiento de activación sobre las propiedades físico-químicas de membranas de Nafion, de aplicación en celdas de combustible. Para ello, se realizó un tratamiento químico a muestras de membranas de Nafion 117 utilizando tres diferentes soluciones ácidas, HCl, HNO<sub>3</sub> y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, en concentración 1M.

Se caracterizaron las membranas analizando las siguientes propiedades: la conductividad protónica, la cristalinidad, la capacidad de absorción de agua, la composición química y la dinámica molecular del agua.

A su vez, se utilizaron diferentes técnicas de caracterización como Difracción de rayos X, Microanálisis con Sonda de Electrones y Resonancia Magnética Nuclear.

En general, se observó una mejora de las propiedades para todas las membranas tratadas, respecto de la membrana sin tratar, en relación a su performance en celdas de combustible. Se pudo observar que:

- La conductividad protónica aumentó con el tratamiento en todos los casos, lo cual es particularmente notable a altos contenidos de agua.
- La cristalinidad disminuyó con el tratamiento en las distintas soluciones.
- La capacidad de absorción de agua se incrementó en todas las membranas tratadas respecto de la sin tratar.
- La membrana sin tratar presenta pequeñas cantidades de impurezas que fueron removidas mayoritariamente con el tratamiento con los diferentes ácidos.
- La distribución de los tamaños de los canales hidrofílicos es más homogénea en las membranas tratadas respecto a la membrana sin tratar.

Por otro lado, a partir del análisis composicional de las muestras se observó, en todos los casos, la presencia principalmente de carbono, flúor, oxígeno y azufre, que son los elementos que componen el Nafion.

También se pudo ver que la dinámica de las moléculas de agua resultó similar para las membranas tratada con HCl y sin tratar, y que su movilidad aumentó con el tratamiento en HNO<sub>3</sub> y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Por lo cual, se deduce que el tamaño de los canales no crece con el tratamiento en HCl, pero sí lo hace con los tratamientos en HNO<sub>3</sub> y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Se concluyó que el efecto del tratamiento con los diferentes ácidos fue el de aumentar las conexiones entre los canales hidrofílicos y degradar la fase cristalina, lo que se ve reflejado en un aumento en la conductividad protónica, una disminución de la cristalinidad

y un aumento en la capacidad de absorción de agua.

A partir de los resultados obtenidos, puede verse que para la membrana tratada con  $\text{HNO}_3$  se obtuvo el mayor aumento de conductividad protónica, el mayor aumento de capacidad de absorción de agua y la mayor disminución en la cristalinidad, por lo cual este tratamiento parece ser el más adecuado para su aplicación en las celdas de combustible.

Las técnicas analíticas utilizadas fueron adecuadas para el propósito de este trabajo, ya que permitieron caracterizar las propiedades físico-químicas relacionadas con la performance de una membrana polimérica bajo la aplicación de un tratamiento previo.

Finalmente, este estudio se podría extender a otros ácidos con diferentes concentraciones en las membranas, o también a otras marcas de membranas (como por ejemplo, las membranas Fumatech).

# Bibliografía

- [1] D. P. Wilkinson. “Proton exchange membrane fuel cells: materials properties and performance”. Florida: CRC Press/Taylor & Francis, 2010.
- [2] P. Colomban. “Proton conductors: solids, membranes and gels—materials and devices”. Cambridge: Cambridge University Press, 1992.
- [3] J. Zhang, H. Zhang, J. Wu y J. Zhang. “PEM fuel cell testing and diagnosis”. Burlington: Elsevier Science, 2013.
- [4] A. Alhussein y M. Alrweq. “Proton exchange membrane fuel cells: design, modeling and performance assessment techniques”. Cham: Springer, 2017.
- [5] L. Napoli, M. J. Lavorante, J. Franco, A. Sanguinetti y H. Fasoli (2013). “Effects on Nafion 117 membrane using different strong acids in various concentrations”. *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, **16(3)**, 151–156.
- [6] Q. Duan, H. Wang y J. Benziger (2012). “Transport of liquid water through Nafion membranes”. *Journal of Membrane Science*, **392–393**, 88–94.
- [7] F. Gao, B. Blunier y A. Miraoui. “Proton exchange membrane fuel cell modeling”. London: ISTE. Hoboken: Wiley, 2012.
- [8] A. Kusoglu y A. Z. Weber (2017). “New insights into perfluorinated sulfonic-acid ionomers”. *Chemical Reviews*, **117(3)**, 987–1104.
- [9] M. L. Sánchez. “Obtención de membranas poliméricas para celdas de poder”. Tesis de maestría, Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, 2017.
- [10] C. P. Slichter. “Principles of magnetic resonance”. Berlin New York: Springer-Verlag, 1990.
- [11] M. H. Levitt. “Spin dynamics: basics of nuclear magnetic resonance”. Chichester, England: John Wiley & Sons, Hoboken: Ltd, 2008.
- [12] J. Keeler. “Understanding NMR spectroscopy”. Chichester, U.K: John Wiley & Sons, 2010.
- [13] V. I. Chizhik, A. V. Alexey, Y. S. Chernyshev, V. V. Frolov, M. G. Shelyapina y A. V. Komolkin. “Magnetic resonance and its applications”. Cham: Springer, 2014.

- [14] H. E. Andrada, M. B. Franzoni, A. C. Carreras y F. V. Chávez (2018). “Dynamics and spatial distribution of water in Nafion 117 membrane investigated by NMR spin-spin relaxation”. *International Journal of Hydrogen Energy*, **43(18)**, 8936–8943.
- [15] A. M. Martos Gómez. “Síntesis y caracterización de membranas protónicas híbridas para su aplicación en pilas de combustible poliméricas”. Tesis doctoral, Universidad Carlos III de Madrid, 2015.
- [16] R. Kuwertz, C. Kirstein, T. Turek y U. Kunz (2016). “Influence of acid pretreatment on ionic conductivity of Nafion membranes”. *Journal of Membrane Science*, **500**, 225–235.
- [17] R. Carrillo. “Desarrollo de membranas de intercambio protónico de ABPBI-LI con aplicación en celdas de combustible”. Tesis de maestría, Universidad Autónoma de Nuevo León, 2012.
- [18] C. M. Branco, A. El-Kharouf y S. Du (2017). “Materials for polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFCs): electrolyte membrane, gas diffusion layers, and bipolar plates”. Science Direct. In Reference Module in Materials Science and Materials Engineering. Elsevier.
- [19] U. Lucia (2014). “Overview on fuel cells”. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **30**, 164–169.
- [20] G. S. Hwang, D. Y. Parkinson, A. Kusoglu, A. A. MacDowell y A. Z. Weber (2013). “Understanding water uptake and transport in Nafion using X-ray microtomography”. *ACS Macro Letters*, **2(4)**, 288–291.
- [21] M. A. Izquierdo-Gil, V. M. Barragán, J. P. G. Villaluenga y M. P. Godino (2012). “Water uptake and salt transport through Nafion cation-exchange membranes with different thicknesses”. *Chemical Engineering Science*, **72**, 1–9.
- [22] Y. Waseda, M. Eiichiro y S. Kozo. “X-Ray diffraction crystallography: introduction, examples and solved problems”. Berlin Heidelberg New York: Springer, 2011.
- [23] G. E. Bacon. “X-ray and neutron diffraction”. Oxford: Pergamon Press, 1966.
- [24] P. W. Hawkes. “Advances in imaging and electron physics”. San Diego: Academic Press, 2007.
- [25] H. R. Christen. “Fundamentos de la química general e inorgánica”. Barcelona: Reverté, 1977.
- [26] H. E. Andrada. “Estructura interna de canales hidrofílicos y propiedades fisicoquímicas de membranas poliméricas de intercambio protónico”. Tesis doctoral, Universidad Nacional de Córdoba, 2018.

- [27] F. Müller, C. A. Ferreira, D. S. Azambuja, C. Alemán y E. Armelin (2014). “Measuring the proton conductivity of ion-exchange membranes using electrochemical impedance spectroscopy and through-plane cell”. *The Journal of Physical Chemistry B*, **118(4)**, 1102–1112.
- [28] L. Napoli, J. Franco, H. Fasoli y A. Sanguinetti (2014). “Conductivity of Nafion 117 membrane used in polymer electrolyte fuel cells”. *International Journal of Hydrogen Energy*, **39(16)**, 8656–8660.
- [29] M. Rikukawa y K. Sanui (2000). “Proton-conducting polymer electrolyte membranes based on hydrocarbon polymers”. *Progress in Polymer Science*, **25(10)**, 1463–1502.
- [30] S. J. Peighambaroust, S. Rowshanzamir y M. Amjadi (2010). “Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications”. *International Journal of Hydrogen Energy*, **35(17)**, 9349–9384.
- [31] S. Slade, S. A. Campbell, T. R. Ralph y F. C. Walsh (2002). “Ionic conductivity of an extruded Nafion 1100 EW series of membranes”. *Journal of The Electrochemical Society*, **149(12)**, A1556.
- [32] G. S. Hwang, D. Y. Parkinson, A. Kusoglu, A. A. MacDowell y A. Z. Weber (2013). “Understanding water uptake and transport in Nafion using X-ray microtomography”. *ACS Macro Letters*, **2(4)**, 288–291.
- [33] C. Suryanarayana y M. G. Norton. “X-Ray Diffraction”. US: Springer, 1998.
- [34] R. Vargas (2012). “Dinámica del protón en materia condensada: polímeros y cristales iónicos”. *Revista de la Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales*, **37(142)**, 75–88.
- [35] Y. L. Liu, Y. H. Su, C. M. Chang, Suryani, D. M. Wang y J. Y. Lai (2010). “Preparation and applications of Nafion-functionalized multiwalled carbon nanotubes for proton exchange membrane fuel cells”. *Journal of Materials Chemistry*, **20(21)**, 4409.
- [36] A. G. Ivanova, P. A. Ilin, A. A. Dmitrieva, O. A. Zagrebelnyy, A. Y. Gruzinov, G. P. Kopitsa y O. A. Shilova (2016). “Structure and proton conductivity of a hydrated Nafion-115 membrane”. *Glass Physics and Chemistry*, **42(6)**, 637–639.
- [37] C. Heitner-Wirguin (1996). “Recent advances in perfluorinated ionomer membranes: structure, properties and applications”. *Journal of Membrane Science*, **120(1)**, 1–33.
- [38] E. Spohr, P. Commer y A. A. Kornyshev Spohr (2002). “Enhancing proton mobility in polymer electrolyte membranes: lessons from molecular dynamics simulations”. *The Journal of Physical Chemistry B*, **106(41)**, 10560–10569.
- [39] Q. Duan, S. Ge y C. Y. Wang (2013). “Water uptake, ionic conductivity and swelling properties of anion-exchange membrane”. *Journal of Power Sources*, **243**, 773–778.

- [40] T. Zawodzinski, J. T. E. Springer, J. Davey, R. Jestel, C. Lopez y S. Gottesfeld (1993). “A comparative study of water uptake by and transport through ionomeric fuel cell membranes”. *Journal of The Electrochemical Society*, **140(7)**, 1981–1985.
- [41] M. Ludvigsson, J. Lindgren y J. Tegenfeldt (2000). “Crystallinity in cast Nafion”. *Journal of The Electrochemical Society*, **147(4)**, 1303–1305.
- [42] S. Balog, U. Gasser, K. Mortensen, L. Gubler, G. G. Scherer y H. B. Youcef (2010). “Correlation between morphology, water uptake, and proton conductivity in radiation grafted proton exchange membranes”. *Macromol. Chem. Phys*, **211**, 635–643
- [43] W. Zhang, D. Lee Kish y P. N. Pintauro (2010). “Morphology and performance of stretched PFSA for direct methanol fuel cells”. Presented at the 218<sup>th</sup> ECS Meeting, ECS.