

**COMISIÓN NACIONAL DE ENERGÍA ATÓMICA  
UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTÍN  
INSTITUTO DE TECNOLOGÍA  
“Prof. Jorge A. Sabato”**

**Propiedades de membranas conductoras de protones y  
oxhidrilos para celdas de combustible de alcohol directo <sup>(\*)</sup>**

**Ing. Graciela Carmen Abuin**

**Director**

**Dr. Horacio Roberto Corti**

**<sup>(\*)</sup> Tesis para optar al título de Doctor en Ciencia y Tecnología – Mención Química**

**República Argentina**

**2011**



## Resumen

La membrana conductora de iones es uno de los componentes clave de una celda de combustible alimentada con alcohol (metanol o etanol) y oxígeno. Además de la sorción de agua y la conductividad eléctrica, la permeabilidad del alcohol a través de la membrana, que reduce la potencia de la celda, es otra propiedad importante a tener en cuenta. Este trabajo de tesis se focaliza en el estudio de estas propiedades en membranas de Nafion, basadas en un polímero conductor de protones y utilizadas en la gran mayoría de las celdas de combustibles tipo PEM (*Proton Exchange Membrane*), y en membranas de polisulfona cuaternizada, un polímero conductor de oxidrilos que podría utilizarse como medio conductor en celdas de combustible alcalinas.

En esta tesis se desarrollaron técnicas experimentales para la medición de la permeabilidad de alcoholes a través de membranas, para la determinación de sorción de agua y mezclas agua-alcohol en membranas delgadas utilizando microbalanza de cuarzo y porosimetría elpsométrica ambiental; y para el estudio de conductividad eléctrica de las membranas en condiciones controladas de humedad y temperatura. En el caso del Nafion, donde la información experimental sobre sus propiedades es muy abundante, el trabajo se orientó fundamentalmente hacia el estudio de las mismas en membranas ultra-delgadas (espesores menores de 1  $\mu\text{m}$ ) por ser estas dimensiones típicas del material ionomérico en la región de tres fases del conjunto membrana-electrodo. Es este uno de los aspectos más originales del trabajo dado que prácticamente no existen estudios similares en membranas soportadas en este ámbito de espesores. Los resultados indican que las propiedades de las membranas de espesor sub-micrométrico difieren notablemente de las membranas masivas, un hecho que tiene un fuerte impacto en el modelado de la región de tres fases, donde es habitual el uso de propiedades de membranas de espesor macroscópico.

Las membranas alcalinas o conductoras de oxidrilos basadas en polisulfona han sido ampliamente caracterizadas en este trabajo en cuanto a la sorción de agua y alcohol, permeabilidad de alcohol y conductividad eléctrica. Es el estudio mas completo que se reporta sobre este tipo de material que, en vista de los resultados obtenidos, parece ser un buen candidato para ser usado como electrolito en celdas alcalinas, principalmente porque permitiría reducir el transporte de alcohol.

## **Abstract**

The proton conducting membrane is one of the key components of a fuel cell feed with alcohol (methanol or ethanol) and oxygen. Besides the water uptake and the electrical conductivity, the alcohol permeability through the membrane, that depress the cell power, is other property we need pay attention to. This thesis work is focused in the study of these properties for Nafion membranes, based on a proton-conducting polymer and used in most of the PEM (Proton Exchange Membrane) fuel cells, and for quaternized polysulfone membranes, a hydroxide-conducting polymer, which could be used as electrolyte in alkaline fuel cells.

Experimental techniques for the measurement of alcohol permeability through the membranes, the determination of water and water-alcohol mixtures uptake in thin films using quartz microbalance and environmental ellipsometric porosimetry, and the study of the electrical conductivity under controlled humidity and temperature conditions, have been developed in this thesis. In the case of Nafion, where the experimental information on its properties is abundant, the work aimed, mainly, on the study of these properties in ultra-thin membranes (thickness lower than 1  $\mu\text{m}$ ), because these are typical dimensions of the ionomeric material in the three phases region of the membrane-electrode assembly. This is one of the novel aspects of this work, in view that there is a lack of similar studies on supported membranes in this range of thickness. The results indicate that the properties of sub-micrometric thickness considerably differ of that in bulky membranes, a fact that has a strong impact in the modeling of the three phases region, where it is common the use of the properties of membranes of macroscopic thickness.

The alkaline or hydroxide-conducting membranes based in polysulfone have been amply characterized in this work in relation to water and alcohol uptake, alcohol permeability and electrical conductivity. It is the most comprehensive study reported on this type of material that, in view of the obtained results, it seems to be a good candidate as electrolyte in alkaline fuel cells, mainly because it would allow reducing the crossover of alcohol.

## **Publicaciones y presentaciones a congresos**

Durante el transcurso de este trabajo de tesis se publicaron dos trabajos en revistas de alto impacto, se envió a publicar un tercer trabajo y otro se encuentra en la etapa final de redacción. Se han presentado nueve trabajos a congresos nacionales e internacionales.

Ha continuación se presenta el listado de los mismos:

Water and phosphoric acid uptake of poly [2,5-benzimidazole] (ABPBI) membranes prepared by low and high temperature casting.

L. A. Diaz, G. C. Abuin y H. R. Corti. *J. Power Sources*, **188**, 45-50 (2009).

Characterization of an anionic-exchange membrane for direct methanol alkaline fuel cells.

G. C. Abuin, P. Nonjola, E. A. Franceschini, F. Izraelevitch, M. K. Mathe y H. R. Corti. *Int. J. Hydrogen Energy* **35**, 5849-5854 (2010).

Water sorption and swelling of very thin Nafion membranes.

G. C. Abuin, C. Fuertes y H. R. Corti. *Phys. Chem. Chem. Phys.* Enviado.

Methanol permeability in Nafion and acid-doped PBI and ABPBI membranes.

L. A. Diaz, G. C. Abuin y H. R. Corti. A ser enviado al *Journal of Membrane Science*.

Propiedades de membranas para celdas PEM y PEM de metanol directo. G. Abuin y H. R. Corti. Segundas Jornadas Iberoamericanas de Pilas de Combustible e Hidrógeno. Buenos Aires, 24-26 de julio de 2006.

Thermal and transport properties of membranes for PEM and DMPEM fuel cells. H. Corti, G. Abuin, F. Norez Pondal y L. Diaz. NHA Annual Hydrogen Conference 2007. San Antonio (Texas, EEUU), 19-22 marzo de 2007.

Propiedades de membranas de PBI y ABPBI empleadas en celdas de combustible de metanol directo. G. C. Abuin, L. Diaz y H. R. Corti. XV Congreso Argentino de Fisicoquímica. Tandil, 17-20 de Abril de 2007

Propiedades de membranas de PBI y ABPBI empleadas en celdas de combustible de

metanol directo. G.C. Abuin, L. Diaz y H.R. Corti. Segundo Congreso Nacional y Primer Congreso Iberoamericano, Hidrógeno y Fuentes Sustentables de Energía (Hyfusen 2007). 12-15 Junio de 2007. Posadas, Misiones.

Propiedades de membranas de intercambio de aniones para celdas de combustible alcalinas de alcohol directo. G. Abuin, P. Nonjola, M. Mathe y H. R. Corti. XVI Congreso Argentino de Fisicoquímica y Química Inorgánica. Salta, 18-21 de Mayo de 2009.

Estudio de la sorción de agua y alcohol en membranas para celdas de combustible de metanol directo. G. Abuin, L. Diaz, F. Izraelevitch, y H. R. Corti. XVI Congreso Argentino de Fisicoquímica y Química Inorgánica. Salta, 18-21 de Mayo de 2009.

Propiedades de membranas de intercambio iónico para celdas de combustible ácidas y alcalinas de alcohol directo. G. C. Abuin, L. A. Diaz, P. Nonjola, E. A. Franceschini, F. H. Izraelevitch, M. Günther, M. K. Mathe y H. R. Corti. IV Jornadas Iberoamericanas de Pilas de Combustible e Hidrógeno. Santiago de Chile, 8-9 de Octubre, 2009.

Sorción de agua e hinchamiento de membranas ultradelgadas de Nafion. G. C. Abuin, M. C. Fuertes y H. R. Corti. XVII Congreso Argentino de Fisicoquímica y Química Inorgánica. Córdoba, 3-6 de Mayo de 2011.

Sorción de agua e hinchamiento de membranas delgadas de Nafion soportadas sobre distintas superficies. G. C. Abuin, M. C. Fuertes, M. C. y H. R. Corti. 1er. Workshop sobre Celdas de Combustible, Mar del Plata, 8-9 de Junio de 2011.

## **Agradecimientos**

Quiero agradecer profundamente a todas las personas que me apoyaron e hicieron posible este trabajo de Tesis:

A Horacio Corti, por haber aceptado ser mi Director de Tesis y por haberme dado la posibilidad de participar en la consolidación del grupo de Celdas de Combustible del Departamento de Física de la Materia Condensada del CAC-CNEA. Agradezco su generosidad para enseñar lo que sabe, su creatividad, su inalienable compromiso con el trabajo serio y con el crecimiento de las personas que trabajan con él y su pasión contagiosa por lo que hace.

A Federico Nores Pondal, Liliana Díaz, Esteban Franceschini, Yohann Thomas, Mariano Bruno, Federico Viva, Federico Izraelevitch, Paula Longinotti, Julián Gelman Constantin y José Trejo, por su compañerismo, afecto y colaboración permanente.

A los que me señalaron este camino y me alentaron a seguirlo, especialmente a Carlos D'Alkaine y a Liliana Trevani.

A mis compañeros del Centro de Procesos Superficiales del INTI, por su aliento y acompañamiento, en especial a Zulema Mahmud, Cristóbal Valentini, Néstor Álvarez, Liliana Berardo, Mónica Pinto, Gabriel Ybarra, Daniela Stoklosa, Antonio Iorio, Mónica Guillerat, Rosita Chittaro y Carolina Lemme.

A los jefes y jefas del grupo, que permitieron que esta Tesis comenzara y culminara: Irene Alanis, Alicia Niño Gómez y Carlos Moina.

A los Dres. Ana Gabriela Leyva, Omar Solorza Fera y Omar Azzaroni, por haber aceptado ser Jurados de mi Tesis.

A María Cecilia Fuetes, por haber realizado las medidas de PEA, casi hasta el momento del nacimiento de su hija.

A Karin, Laura, Hugo, Jorge, Daniel, Javier y Dolores por su compañía y buenos momentos compartidos en los pasillos del Edificio Tandar y en alguna celebración.

A los amigos del grupo del Dr. Mkhulu Mathe, del CSIR de Pretoria (Sudáfrica) a quienes recordaré siempre por su afecto y por lo bien que me hicieron sentir.

A mis amigas y amigos, que estuvieron siempre cerca con su afecto y su aliento:  
Haydeé, Alicia, Rosana, Andrea, Nelly, Rubén, Claudia, Silvina, Fabián, Roberto, Cristina,  
Elsa, Olga y Chiche.

Y por último a mis dos amores, lo mejor que la vida me dio: a mis hijas Clara  
Gabriela y Sandra Mailen.

## **INDICE**

<b>1</b>	<b>Introducción</b>	<b>1</b>
1.1	Celdas de combustible	2
1.1.1	Tipos de celdas de combustible	3
1.1.2	Principio de funcionamiento	5
1.1.3	Celdas de combustible de membrana polimérica	7
	Membrana	8
	Electrocatalizador / Conjunto membrana electrodo / Capa difusora de gases / Placas bipolares	11
1.1.4	Celdas de alcohol directo	14
	Celdas de metanol directo	16
	Celdas de etanol directo	17
1.2	Membranas para celdas de combustible de alcohol directo	18
1.2.1	Celdas DAFC con membranas de Nafion	19
1.2.2	Celdas DAFC con membranas alternativas	20
1.2.3	Celdas alcalinas	21
1.3	Objetivos	22
<b>2</b>	<b>Antecedentes</b>	<b>25</b>
2.1	Nafion: resumen de propiedades en membranas gruesas	26
2.1.1	Microestructura del Nafion	26
2.1.2	Sorción de agua, metanol y etanol	33
	Sorción de agua	33
	Sorción de metanol y etanol	35
	Sorción de mezclas agua-alcohol	36
	Coeficiente de partición	37
2.1.3	Conductividad eléctrica en agua y mezclas de alcohol – agua	37

2.1.4	Permeación de metanol y etanol	40
	Permeabilidad de metanol	40
	Permeabilidad de etanol	41
	Propiedades mecánicas	42
2.1.6	Nafion: resumen de propiedades de porción de agua y alcohol en membranas delgadas	43
2.2	Comparación del Nafion con otras membranas conductoras de protones	44
2.3	Membranas alcalinas	48
2.3.1	Tipos de membrana	48
2.3.2	Resumen de propiedades termodinámicas y de transporte	50
2.1	Comparación de pilas de combustible de alcohol directo con membranas ácidas y alcalinas	51
3	Parte experimental	55
3.1	Preparación de membranas	56
3.1.1	Acondicionamiento de membranas comerciales de Nafion	56
3.1.2	Síntesis de polisulfonas preparadas cuaternizadas y preparación de membranas alcalinas por casting	56
3.1.3	Preparación de membranas delgadas	58
3.2	Capacidad de intercambio iónico de membranas de PSQ	60
3.3	Sorción de agua y alcoholes en membranas	61
3.3.1	Método isopiéstico y método de inmersión	61
	Sorción de agua desde la fase vapor (método isopiéstico)	61
	Sorción de agua, metanol y mezclas agua / metanol desde la fase líquida (método de inmersión)	63
3.3.2	Microbalanza de cristal de cuarzo	64
3.3.3	Porosimetría elipsométrica ambiental (PEA)	67
3.4	Conductividad eléctrica. Método de espectroscopía de impedancia	69

	electroquímica AC	
3.5	Permeabilidad de metanol y etanol	71
3.6	Propiedades mecánicas	76
4	Resultados y discusión	79
4.1	Capacidad de intercambio en membranas de PSQ	80
4.2	Sorción de agua y mezclas agua–alcohol en Nafion	80
4.2.1	Sorción de agua en membranas de Nafion gruesas	81
4.2.2	Sorción de agua en membranas delgadas y ultra-delgadas de Nafion	84
4.2.3	Sorción de agua en membranas de Nafion delgadas: efecto del espesor y el envejecimiento	94
4.2.4	Sorción de agua en membranas de Nafion delgadas: efecto del sustrato	99
4.2.5	Sorción de agua desde vapor y líquido en membranas delgadas y ultra-delgadas de Nafion	101
4.2.6	Sorción de alcohol y mezclas agua-alcohol en Nafion: efecto del espesor	102
4.3	Sorción de agua y mezclas agua-alcohol en PSQ	109
4.3.1	Sorción de agua en PSQ: diferencia entre membranas gruesas y ultra-delgadas	109
4.3.2	Sorción de mezclas agua – alcohol en PSQ: efecto del espesor	111
4.4	Modelos de sorción en membranas delgadas y ultradelgadas de Nafion	114
4.5	Conductividad eléctrica	119
4.5.1	Conductividad eléctrica en membranas de Nafion: efecto de espesor y contenido de agua	119
4.5.2	Conductividad eléctrica en membranas de PSQ	122
4.6	Permeabilidad de metanol y etanol	124
4.6.1	Permeabilidad de metanol y etanol en membranas de Nafion	124
4.6.2	Permeabilidad de metanol y etanol en membranas de PSQ	129
4.7	Propiedades mecánicas de membranas delgadas de Nafion y PSQ	130

<b>5</b>	<b>Conclusiones</b>	<b>133</b>
<b>6</b>	<b>Bibliografía</b>	<b>139</b>

## Lista de abreviaturas y símbolos más utilizados

$a$	Ancho de la muestra de membrana
$A$	Área
ABPBI	Poli [2,5-benzoimidazol]
AC	Corriente eléctrica alterna
AEM	<i>Anion Exchange membrane</i> – Membrana de intercambio de aniones
AEM FC	<i>Anion Exchange membrane fuel cell</i> – Celda de combustible de membrana de intercambio de aniones
AFC	<i>Alkaline fuel cell</i> - Celda de combustible alcalina
AFM	Microscopía de fuerza atómica
$a_w$	Actividad de agua (0 a 1)
$a_m$	Actividad de metanol (0 a 1)
$a_e$	Actividad de etanol (0 a 1)
$c_A$	Concentración de alcohol en la solución del compartimiento emisor de la celda de permeación / mol cm <sup>-3</sup>
$c_B(t)$	Concentración de alcohol en la solución del compartimiento receptor de la celda de permeación, función del tiempo t / mol cm <sup>-3</sup>
$c_a, c_a^m$	Concentración másica de alcohol en solución y en la solución en el interior de la membrana, respectivamente
CHP	<i>Combined heat and power generation</i> – Sistema de generación combinada de calor y potencia
CII	Capacidad de intercambio iónico / meq g <sup>-1</sup>
CNPT	Condiciones normales de presión y temperatura
CSIR	<i>Council for Scientific &amp; Industrial Research</i>
$D, D_e, D_m$	Coefficiente de difusión, coeficiente de difusión de etanol, coeficiente de difusión de metanol / cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>
DAFC	<i>Direct alcohol fuel cell</i> - Celda de combustible de alcohol directo
DA AEM FC	<i>Direct alcohol anion exchange membrane fuel cell</i> – Celda de combustible de membrana de intercambio de aniones de alcohol directo
DA PEM FC	<i>Direct alcohol proton exchange membrane fuel cell</i> – Celda de combustible de membrana de intercambio de protones de alcohol directo
DEFC	<i>Direct ethanol fuel cell</i> - Celda de combustible de etanol directo
DMFC	<i>Direct methanol fuel cell</i> - Celda de combustible de metanol directo
DSC	<i>Differential scanning calorimetry</i> - Calorimetría diferencial de barrido
DTV	Densímetro de tubo vibrante
E	Forma expandida, referido a la estructura de la membrana de Nafion, previamente hervida en agua
$E$	Módulo de Young - GPa

$E_a$	Energía de activación / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
ENH	Electrodo normal de hidrógeno
ETFE	Poli(etilen-co-tetrafluoretileno)
EW	Equivalent weight – Peso equivalente / $\text{g eq}^{-1}$
$f_0$	Frecuencia base del cristal - $f_0 = 10^7$ Hz en la ec. de Sauerbrey
FAFC	Formic acid fuel cell - Celda de combustible de ácido fórmico
FC	Fuel cell - Celda de combustible
FEP	Poli(tetrafluoreteno-co-hexafluorpropileno)
FS	Forma posteriormente contraída ( <i>further-shrunk</i> ) referido a la estructura de la membrana de Nafion, previamente secada a temperaturas mayores a 120 °C.
FTIR-ATR	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier resuelta en tiempo – Espectroscopía de reflectancia total atenuada
GDL	<i>Gas diffusion layer</i> – Capa difusora de gases
$I$	Corriente eléctrica / A
ITO	Óxido de In / Sn
$J$	Flujo de alcohol a través de la membrana / $\text{moles cm}^2 \text{ s}^{-1}$
$K, K'$	Coefficiente de partición expresado en función de las concentraciones másicas y las fracciones molares, respectivamente
$K_{DTV}$	Constante del densímetro de tubo vibrante / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}\cdot\text{s}^{-2}$
$l$	Distancia entre los electrodos interiores de la celda de 4 electrodos
L	Fase líquida
$m, m_w$	Masa de agua sorbida por unidad de masa de polímero seco
$m_a, m_m, m_e$	Masa de alcohol, metanol o etanol, respectivamente, sorbido por unidad de masa de polímero seco
$m_{w/a}, m_{w/m}, m_{w/e}$	Masa de agua-alcohol, agua-metanol o agua-etanol, respectivamente, por unidad de masa de polímero seco
$M_0$	Peso equivalente del polímero seco [Nafion: $M_0 = 1.100 \text{ g mol}^{-1}$ ]
$M_w$	Peso molecular del agua [ $M_w = 18.016 \text{ g mol}^{-1}$ ]
MBC	Microbalanza de de cristal de cuarzo
MCFC	<i>Molten carbonate fuel cell</i> – Celda de combustible de carbonato fundido
MEA	<i>Membrane electrode assembly</i> – Conjunto electrodo membrana
MS&M	Material Science & Manufacturing
N	Forma normal, referido a la estructura de la membrana de Nafion.
NMP	N-metil pirrolidona
$n$	Orden del armónico en la ecuación de Sauerbrey (Ecuación 3.4)
$n_{\text{SO}_3\text{H}^-}$	Nº de moles de grupos $\text{SO}_3\text{H}^-$
$n_w$	Nº de moles de agua

$p/p_0$	Presión parcial de vapor de agua / Presión de saturación de vapor de agua a 298 °K
$P, P_m, P_e$	Coefficiente de permeabilidad de alcohol, metanol y etanol, respectivamente / $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$
PAE	Poli-aril-éter
PAFC	<i>Phosphoric acid fuel cell</i> – Celda de combustible de ácido fosfórico
PBI	Polibenzoimidazol
PEA	Porosimetría elipsométrica ambiental
PEEK	Poli-éter-éter-cetona
PEM FC	<i>Proton exchange membrane fuel cell</i> – Celda de combustible de membrana de intercambio de protones
PF	Perfluorado
PFSI	Ionómero perfluorosulfonado
PSQ	Polisulfona cuaternizada
PTFE	Poli tetra flúor etileno
PVA	Alcohol polivinílico
PVDF-g-SPS	Poli-fluoruro de vinilideno injertado con poliestireno sulfonado
$R$	Resistencia eléctrica ( $\Omega$ )
RMN	Resonancia magnética nuclear
rpm	Revoluciones por minuto
S	Forma contraída ( <i>shrunken</i> ) referido a la estructura de la membrana de Nafion, secada previamente a temperaturas mayores a 105 °C.
SANS	<i>Small angle neutron scattering</i> - Dispersión de neutrones a bajos ángulos
SAXS	<i>Small angle X-ray scattering</i> - Dispersión de rayos X a bajos ángulos
SOFC	<i>Solid oxide fuel cell</i> – Celda de combustible de óxido sólido
sPEEK	Poli-éter-éter-cetona sulfonado
sPPBP	Poli(4-fenoxibenzoil-1,4-fenileno) sulfonado
$t_e$	Exponente de la ley de conductividad (expresión 2.3)
TEA	Trietilamina
TEM - MET	Microscopía electrónica de transmisión
$T_g$	Temperatura de transición vítrea / °K
$V$	Fase vapor
$V_B$	Volumen de solución circulada en circuito cerrado a través del compartimiento receptor de la celda de permeación
$x_l, x_l^m$	Fracción molar de alcohol en solución y en la solución en el interior de la membrana, respectivamente
$y_l$	Fracción molar de alcohol en una mezcla alcohol-agua en fase vapor
$w_0$	Masa seca de una muestra de membrana

$w_a, w_m, w_e$	Masa de alcohol, metanol y etanol, respectivamente sorbido en una muestra de membrana
$w_h$	Masa húmeda de una muestra de membrana en equilibrio con el sorbato
$w_{w/a}, w_{w/m}, w_{w/e}$	Masa total de soluto (agua-alcohol, agua-metanol y agua-etanol respectivamente) sorbido en una muestra de membrana
$w_w$	Masa de agua sorbida en una muestra de membrana
WAXD	<i>Wide angle X-ray diffraction</i> - Difracción de rayos X a amplios ángulos
$\alpha, \beta$ y $\gamma$	Picos de relajación mecánica en el polímero, DSC
$\delta, \delta_0, \delta_{aw}$	Espesor de membrana, de membrana seca y de membrana equilibrada con una dada actividad de agua, respectivamente
$\lambda, \lambda_w$	Nº de moles de agua por grupo iónico en la membrana
$\lambda_a, \lambda_m, \lambda_e$	Nº de moles de alcohol, de metanol y de etanol (respectivamente) por grupo iónico en la membrana
$\lambda_{w/a}, \lambda_{w/m}, \lambda_{w/e}$	Nº de moles de sorbato (agua + alcohol, agua + metanol y agua + etanol respectivamente), por grupo iónico en la membrana
$\nu$	Relación de Poisson
$\rho_w$	Densidad del agua / $\text{g cm}^{-3}$
$\rho_B(t)$	Densidad de la solución de concentración $C_B(t)$ / $\text{g cm}^{-3}$
$\sigma$	Conductividad específica / $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$
$\tau_w$	Período de vibración del DTV para agua / s
$\tau_B(t)$	Período de vibración del DTV para la solución de concentración $C_B(t)$ / s
$\Delta f$	Incremento en la frecuencia en la ecuación de Sauerbrey / Hz
$\Delta w$	Incremento de la masa en la ecuación de Sauerbrey
$\Delta w_b$	Incremento de la masa, en la ecuación de Sauerbrey, sobre el cristal desnudo expuesto a una determinada actividad de agua (blanco)
$\Delta V$	Diferencia de potencial eléctrico / V

# **1. Introducción**

En este capítulo se presentan las principales características de las celdas de combustible de membrana polimérica, con especial énfasis en las celdas alimentadas con alcohol. Se describen brevemente los componentes principales de celdas PEM y alcalinas, en particular las membranas, y se enuncian los objetivos de la Tesis.

## 1.1 Celdas de combustible

Una celda de combustible o *fuel cell* (FC), convierte la energía química almacenada en un combustible directamente en energía eléctrica (y algo de calor) en la medida en que se la alimenta con combustible y comburente.

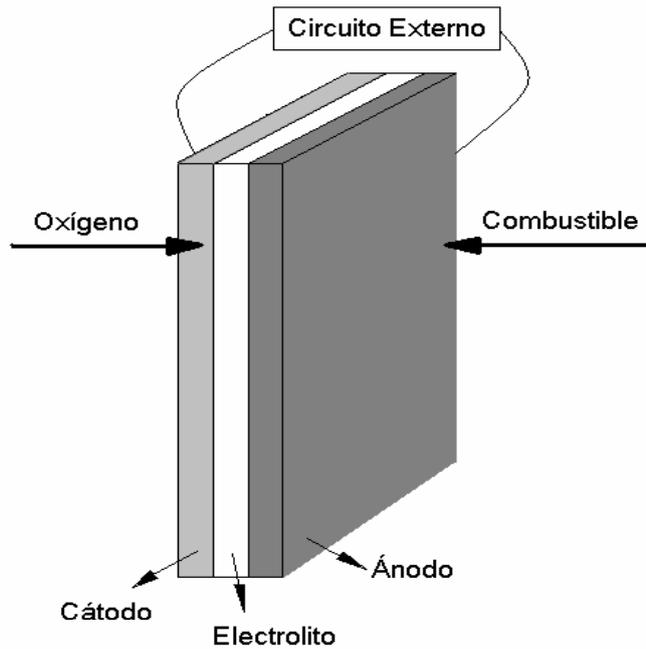
Las celdas de combustible guardan similitud con las baterías ordinarias, en cuanto a la naturaleza electroquímica del proceso de generación de energía, pero a diferencia de ellas, los electrodos no se consumen y no necesitan recargarse. Una celda de combustible funciona en forma silenciosa generando sólo electricidad y agua, en el caso de utilizarse H<sub>2</sub> como combustible; con mínima o nula generación de emisiones nocivas para la salud y el ambiente.

Los procesos típicos de generación de energía eléctrica a partir de la combustión involucran por lo general varios pasos<sup>1</sup>:

- Conversión de energía química a energía térmica causada por la rotura y formación de nuevos enlaces entre las especies combustibles y comburentes.
- Conversión de energía térmica a energía mecánica; tal el caso de la generación de vapor de agua para accionar una turbina.
- Conversión de energía mecánica a energía eléctrica, producida cuando la turbina hace funcionar un generador de electricidad.

Una celda de combustible, en cambio, genera electricidad en un solo paso. Mediante la separación espacial de las especies combustibles (H<sub>2</sub>, metanol o etanol entre otras) y comburentes (O<sub>2</sub>, aire); se logra que los electrones necesarios para completar la reconfiguración de enlaces se desplacen a través de un circuito externo, con el consiguiente aprovechamiento de este flujo electrónico como energía eléctrica. Las celdas de combustible pueden alcanzar en la práctica eficiencias de 40 % a 50 %, que si bien son inferiores a la eficiencia teórica (83 %) superan a la eficiencia de la mayoría de las máquinas térmicas (20 % - 25 %).

La celda de combustible, cuyo esquema básico se muestra en la figura 1.1, está constituida por dos electrodos separados por un electrolito.



**Figura 1.1** – Esquema básico de una celda de combustible.

El combustible se hace ingresar en forma continua hacia el ánodo o electrodo negativo de la celda, en el cual se lleva a cabo la hemireacción electroquímica de oxidación, mientras que el comburente u oxidante, por lo general  $O_2$  puro o aire ingresa al cátodo o electrodo positivo, en el cual ocurre la hemireacción electroquímica de reducción.

### 1.1.1 Tipos de celdas de combustible

Las celdas de combustible se pueden clasificar según su temperatura de operación en celdas de alta temperatura y celdas de media y baja temperatura; y también de acuerdo al combustible utilizado en celdas de  $H_2$ , de alcohol directo o *Direct Alcohol Fuel Cell* (DAFC), más específicamente de metanol directo o *Direct Methanol Fuel Cell* (DMFC) y de etanol directo o *Direct Ethanol Fuel Cell* (DEFC); de ácido fórmico o *Formic Acid Fuel Cell* (FAFC), etc.

La clasificación más habitual se da de acuerdo al electrolito que emplean<sup>2</sup>, según se ve en la tabla 1.1.

**Tabla 1.1** – Clasificación de las celdas de combustible (Ref. 2).

	<b>Electrolito</b>	<b>Ion Transferido</b>	<b>T máxima de operación</b>	<b>Rango / aplicaciones</b>
Ácido fosfórico PAFC	Ácido fosfórico	H <sup>+</sup>	220 °C	200 kW Energía distribuida
Alcalinas AFC	KOH	OH <sup>-</sup>	120 °C	< 5 kW Militares, espaciales
Carbonato fundido MCFC	Carbonato fundido de Li o K	CO <sub>3</sub> <sup>=</sup>	650 °C	1 MW Energía distribuida
Óxido sólido SOFC	ZrO <sub>2</sub> / Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	O <sup>=</sup>	1000 °C	1 MW Energía distribuida
PEM FC DA PEM FC DA AEM FC	Polímero sólido, ácido o alcalino	H <sup>+</sup> / OH <sup>-</sup>	150 °C (80 °C Nafion)	1 W a 10 kW Transporte, portátil, estacionario

Las principales aplicaciones de las celdas de combustible se encuentran en el transporte, la generación estacionaria de potencia y las aplicaciones portátiles.

En el rubro transporte, las celdas de combustible PEM son uno de los competidores más serios de los motores de combustión interna, y lo que las hace más atractivas es su contribución a la reducción del consumo de combustibles fósiles y su nula o baja emisión de gases de efecto invernadero. Dentro del rubro transporte, el primer ingreso de las celdas de combustible se está dando en los autobuses, en los que es más sencillo resolver el problema del almacenaje del combustible H<sub>2</sub>.

En lo que respecta al rubro de generación estacionaria de potencia, las celdas de combustible de óxido sólido (SOFC) encuentran ventajosas aplicaciones. La reducción de las emisiones de CO<sub>2</sub> es un argumento importante para el uso de las celdas de combustible en pequeños sistemas estacionarios de generación de potencia, en particular en sistemas de generación combinada de calor y potencia o *Combined Heat and Power Generation* (CHP). El alto costo de inversión de sistemas micro – CHP de 5 kW a 10 kW, deberá sopesarse en relación al ahorro de consumo eléctrico de red para las aplicaciones domésticas y al costo y complejidad de distribución de energía en el caso de comunidades remotas. Ya es una realidad la instalación de varios cientos de celdas de combustible de ácido fosfórico en diversas regiones del mundo.

El uso portátil incluye aplicaciones tales como artículos de camping, náutica o monitoreo de tránsito, unidades auxiliares de potencia, y usos relacionados a las comunicaciones y la computación. Asimismo ya se utilizan celdas PEM de metanol directo en el rango de 1 W para algunas aplicaciones tales como cargadores de teléfonos celulares y *laptops*.

### 1.1.2 Principio de funcionamiento

Tal como se detalló en el punto 1.1, en una celda de combustible se llevan a cabo las hemireacciones electroquímicas de oxidación y reducción en el ánodo y cátodo de la misma, respectivamente. Los electrones desprendidos de las especies que se oxidan en el ánodo y consumidos por las especies que se reducen en el cátodo circulan por un circuito externo, generando la corriente de la celda; y en el caso de celdas de alta temperatura el calor producido en la reacción puede utilizarse para calentar agua, cuyo vapor puede alimentar una turbina como parte de un sistema de cogeneración de energía eléctrica.

En el ánodo de una celda de combustible de electrolito ácido alimentada con  $H_2$ , ocurrirá la hemirreacción electroquímica:



Los protones formados en el ánodo se transportan a través del electrolito o conductor iónico hasta llegar al cátodo. El electrolito ácido puede ser líquido, como es el caso de las celdas de ácido fosfórico (PAFC) o, en el caso de una celda de combustible de tipo PEM, una membrana de intercambio de protones, constituida por un polímero que contiene grupos ácidos en su estructura, como es el caso de las membranas de ácido perfluorosulfónico, o por un polímero neutro dopado con ácido.

Cerrando el circuito, en el cátodo de la celda, el  $O_2$  ingresado reaccionará con los protones transportados desde el ánodo a través del electrolito y con los electrones provenientes del circuito eléctrico externo para producir agua, de acuerdo a la hemireacción electroquímica de reducción:

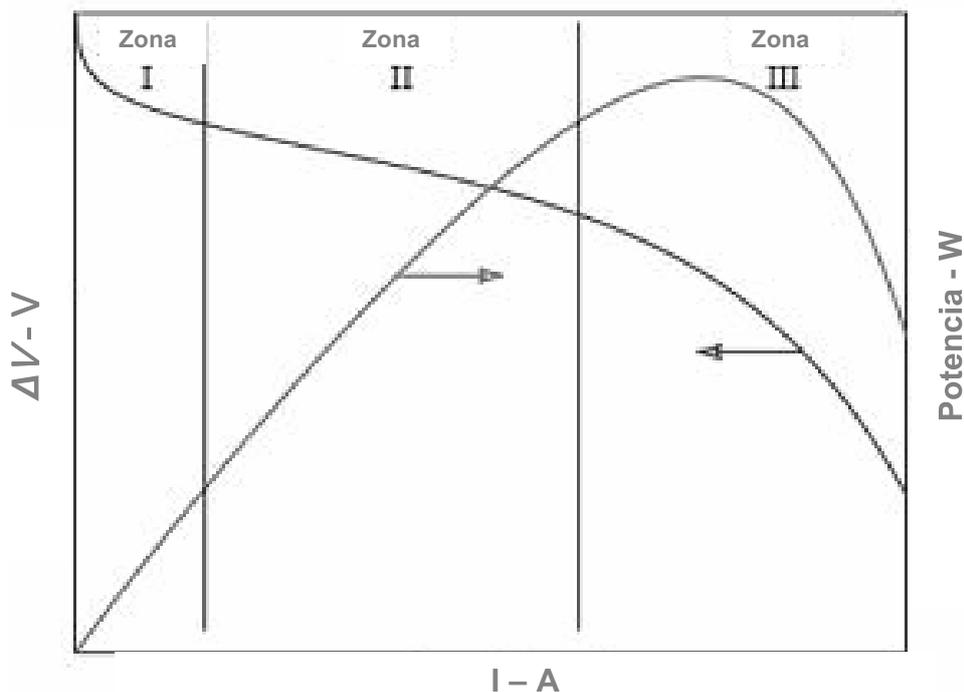


La reacción global de la celda, resultado de la combinación de las ecuaciones 1.1 y 1.2, resulta ser:



La circulación de electrones a través del circuito externo produce como resultado la circulación de una corriente eléctrica continua ( $I$ ), siendo la diferencia de potencial  $\Delta V$  a circuito abierto (equilibrio) generada por una celda de combustible alimentada con gases puros  $H_2$  y  $O_2$  a CNPT, de 1,23 V.

El comportamiento dinámico de la celda de membrana conductora de iones se puede describir por medio de la curva de polarización que describe la relación entre la corriente eléctrica y el voltaje, tal como la que se muestra en la figura 1.2.



**Figura 1.2** – Curva de polarización de una celda de combustible.

En la curva de polarización se observan diversas zonas que corresponden a las pérdidas de voltaje con respecto al valor teórico. La zona I corresponde a las pérdidas relacionadas con la actividad catalítica, que es función de la naturaleza y superficie del catalizador. Estas pérdidas pueden reducirse mediante el desarrollo de catalizadores más activos.

La región lineal de la curva de polarización (zona II) corresponde a las pérdidas ohmicas, es decir las resistencias iónicas y electrónicas de la membrana y de las interfases electrodo – membrana. Una membrana que posea una buena conductividad eléctrica permite limitar estas pérdidas. Finalmente en la zona III las pérdidas se atribuyen a limitaciones en la difusión de los reactivos, generando déficit en el aprovisionamiento de combustible y  $O_2$  a los sitios activos. Las pérdidas de este tipo pueden reducirse mediante la mejora en el diseño de las placas bipolares y difusoras y también de la capa activa.

En la figura 1.2 se muestra además la curva de potencia, que representa la energía eléctrica que la celda es capaz de ceder al circuito externo por unidad de tiempo, y se obtiene como el producto de la corriente por el voltaje en cada punto. La curva de potencia presenta un máximo, que indica que la celda es capaz de responder a una demanda creciente de corriente hasta que los procesos de transferencia de masa se vuelven limitantes. En este punto comienza a dificultarse el suministro de reactivos a los electrodos, y el voltaje de la celda comienza a disminuir aceleradamente con el incremento posterior de la demanda de corriente.

En una celda de combustible de electrolito alcalino alimentada con  $H_2$  y  $O_2$ , la reacción global es idéntica a la reacción (1.3), pero las hemireacciones en cada uno de los electrodos son diferentes. En un álcali, los iones oxhidrilo ( $OH^-$ ) pueden transportarse a través del electrolito y en el ánodo reaccionan con  $H_2$ , produciendo agua y generando electrones, según la hemireacción:



En el cátodo, el  $O_2$  reacciona con los electrones provenientes del ánodo y agua del electrolito según la hemireacción (1.5):



En este caso, y a la inversa de lo que ocurre en una celda de electrolito ácido, los iones  $OH^-$  son transportados desde el cátodo hacia el ánodo a través del electrolito alcalino. Hay distintos tipos de celdas de combustible alcalinas (AFC), desde las que emplean una solución de KOH como electrolito hasta las que utilizan una membrana de intercambio de aniones (AEM FC), que puede estar constituida por un polímero con cargas positivas y contraiones  $OH^-$ , o por un polímero neutro dopado con álcali.

### 1.1.3 Celdas de combustible de membrana polimérica

Las celdas de combustible de membrana utilizan un electrolito cuasi – sólido, constituido por un esqueleto polimérico con cadenas laterales que poseen grupos ácido o base; o bien un polímero neutro que puede doparse con ácidos o álcalis. Las ventajas principales de este tipo de celdas son su baja temperatura de operación (60 °C a 90 °C) a presiones moderadas (1 bar a 8 bar), alta densidad de potencia, posibilidad de diseño compacto y disminución de pérdidas y efectos corrosivos con respecto a las celdas de electrolito líquido. El empleo de membranas poliméricas como electrolito potenció la competitividad de las celdas de combustible para usos vehiculares y como alternativa a las baterías recargables.

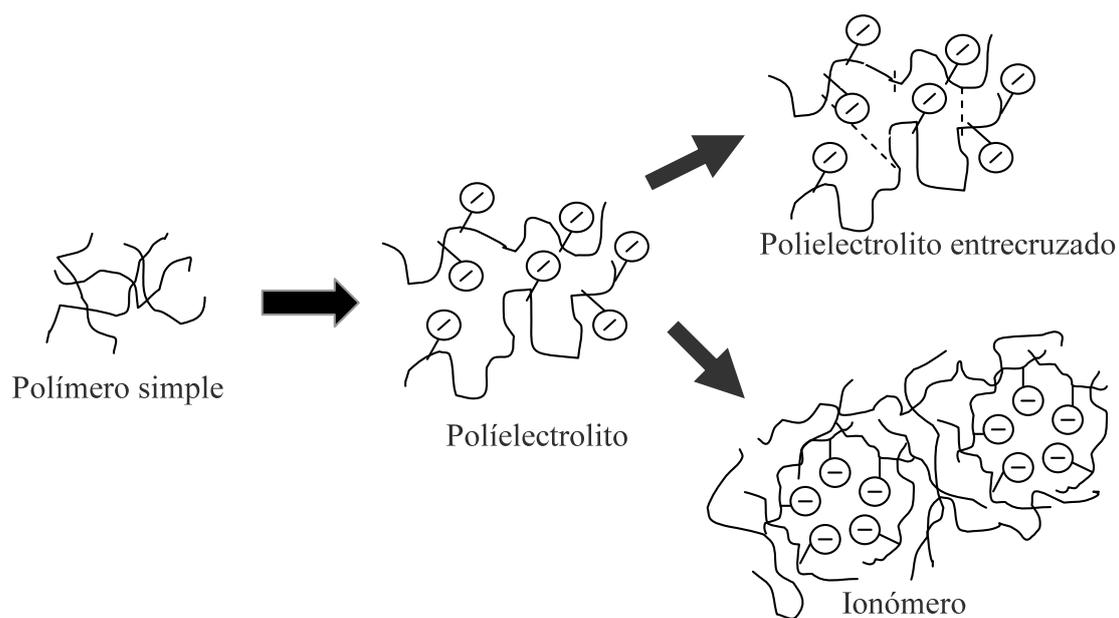
Las celdas de este tipo más estudiadas y desarrolladas hasta el momento son: la celda  $H_2/O_2$ , conocida como *polymer electrolyte membrane fuel cell* (PEM FC) y la celda PEM de metanol directo (DM PEM FC).

Las PEM FC pueden alimentarse directamente con  $H_2$  de pureza superior a 99,95 %. Si el  $H_2$  se obtiene de un reformador alimentado con metano, metanol, etanol o glicerol entre otros combustibles posibles, requiere una purificación previa a su ingreso a la celda, ya que el catalizador anódico de Pt es muy sensible al envenenamiento. Trazas de CO se adsorben irreversiblemente a temperaturas por debajo de los 150 °C, siendo 10 ppm la máxima concentración admisible de CO en el  $H_2$  que ingresa a una celda PEM. Una opción conveniente para evitar este problema es el desarrollo de membranas de polímeros de alta resistencia a la temperatura, en cuyo caso la celda puede operar con  $H_2$  de menor pureza a temperaturas superiores a los 150 °C.

## **Membrana**

Como electrolito y a la vez separador en las celdas de combustible PEM y AEM se utilizan membranas poliméricas de 30  $\mu m$  a 200  $\mu m$  de espesor, constituidas por un material intercambiador de iones (polielectrolito), de características especiales (ionómero), aplicable también a procesos de separación tales como diálisis y electro-diálisis<sup>3</sup>.

Un ionómero se define como un polielectrolito, es decir un polímero cuya unidad repetitiva contiene un grupo cargado, que además conduce iones. La estructura del ionómero está mantenida por fuerzas intermoleculares en dominios cristalinos (cadenas principales) y dominios conductores de iones<sup>4</sup>. Comparados con las resinas de intercambio iónico ordinarias, cuya estructura es una red polimérica entrecruzada mediante uniones covalentes con los contraiones distribuidos en la misma, los ionómeros poseen menor capacidad de intercambio iónico, pero mayor conductividad iónica. En la figura 1.3 se presentan en forma esquemática las estructuras de los polielectrolitos entrecruzados y ionoméricos.

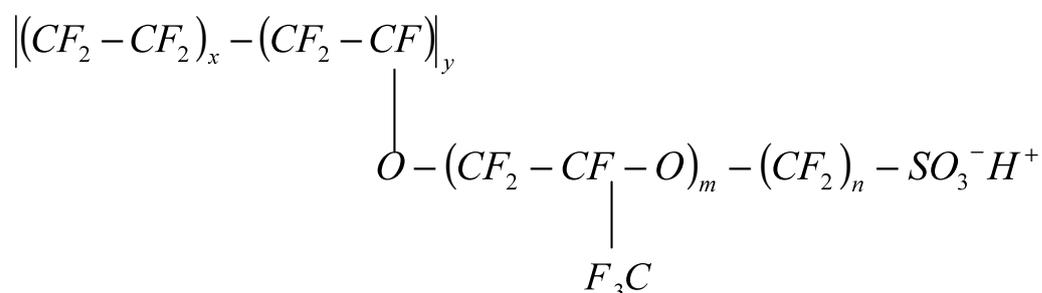


**Figura 1.3** – Estructuras de polielectrolitos (Adaptada de Ref. 4).

La utilización de materiales polielectrolíticos en celdas comienza en el año 1959, cuando la empresa General Electric (GE) incorpora una resina de intercambio iónico como electrolito en celdas de combustible para aplicaciones espaciales. Se probaron en primer lugar membranas fenólicas, obtenidas por polimerización de ácido fenol sulfónico con formaldehído. Las mismas tenían baja resistencia mecánica, una duración de 300 a 1000 h y baja conductividad protónica, por lo cual sólo se alcanzó una densidad de potencia de  $10 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Entre los años 1962 y 1965, GE intentó mejorar la densidad de potencia mediante el desarrollo de membranas de ácido poliestireno sulfónico parcialmente sulfonado, preparadas por disolución de ácido poliestireno sulfónico en etanol estabilizado por cloroformo con posterior sulfonación a temperatura ambiente. Estas membranas exhibieron mayor sorción de agua que las anteriores y mayor densidad de potencia ( $40 - 60 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) y fueron utilizadas en los vuelos de las misiones Géminis, aunque eran frágiles en estado seco. Hacia el final de los 1960s, en un intento por mejorar la resistencia mecánica y duración de las membranas, GE desarrolló membranas de polímero entrecruzado poliestireno - divinilbenceno sulfónico en una matriz inerte. Este material incrementó la duración de la membrana (1.000 a 10.000 h), y se alcanzaron densidades de potencia en el rango de  $75 - 80 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ . La limitación principal de estos materiales era la baja conductividad protónica, lo que impedía alcanzar densidades de potencia superiores<sup>5</sup>.

En los años 1970s, Du Pont desarrolló membranas de un ácido perfluorosulfónico llamado Nafion. Este material se venía utilizando en una variedad de áreas tales como la electrólisis para la producción de cloro e hidróxido de sodio (proceso cloro – soda), extracción de minerales, síntesis, sensores electroquímicos y sistemas de conversión de energía. Las membranas de Nafion no sólo duplicaron la conductividad específica alcanzada hasta ese momento, sino que incrementaron considerablemente la duración, lo cual sumado a su buena resistencia mecánica y química, las posicionó como el material más utilizado hasta la fecha en celdas de combustible PEM FC y DM PEM FC.

La empresa Asahi Chemical desarrolló polímeros similares, conocidos como Femion y Aciplex-S, cuya estructura química es:



donde para Nafion: m=1, n=2, x=5-13,5 (x=6,5 para Nafion 117); para Aciplex: m=0-3, n=2-5, x=1,5-14; para Femion: m= 0 ó 1, n=1-5.

Estos polímeros forman una estructura con segregación microscópica de fases, sin entrecruzado. Las cadenas principales perfluoradas, de tipo teflón, se agrupan en regiones o dominios hidrofóbicos, mientras que las cadenas laterales terminadas en grupos  $SO_3^-$ , que constituyen los sitios de intercambio iónico, se agrupan formando regiones de *clusters* iónicos hidrofílicas (micelas inversas), constituyendo canales iónicos que alojan agua y permiten el transporte de protones desde el ánodo hacia el cátodo de la celda.

La mayoría de las celdas de combustible de tipo PEM alimentadas con  $H_2$  y con alcohol directo (DA PEM) se basan en membranas de polímeros perfluorosulfonados ácidos como Nafion y Femion, los cuales fueron muy estudiados en relación a estas aplicaciones. Actualmente y desde hace un tiempo se están desarrollando y evaluando diversos materiales de membrana alternativos, tales como materiales compósitos de Nafion con rellenos inorgánicos tales como sílice, fosfato de zirconio u óxido de titanio<sup>6-13</sup>, o materiales ionoméricos alternativos<sup>14-23</sup>.

Por otro lado, las celdas de combustible basadas en membranas alcalinas constituyen una alternativa tecnológica que vale la pena considerar.

Las celdas de combustible alcalinas (AFC) de electrolito líquido empleando una solución de KOH, se desarrollaron en la década de 1960 y se estudiaron intensamente en las dos décadas posteriores; siendo desplazadas posteriormente por otra tecnología emergente como las celdas PEM basadas en polímeros perfluorosulfonados ácidos, por la ventaja que significaba la utilización de un electrolito sólido que no generaba pérdidas. Sin embargo la cinética de la reacción de reducción de O<sub>2</sub> en medio alcalino es más alta que en medio ácido, abriendo la posibilidad de utilizar catalizadores metálicos no nobles y de menor costo como Ag, Ni y Pd en lugar del Pt normalmente usado como catalizador de esta reacción en medio ácido. La tecnología alcalina presenta además ventajas en términos de menores pérdidas óhmicas y mayor resistencia a la corrosión de los materiales con respecto a las tecnologías que emplean medio ácido. Algunos de los primeros sistemas presurizados de celdas de combustible alcalinas alcanzaban densidades de corriente considerablemente mayores que las que actualmente se alcanzan con la tecnología PEM. Las AFC operadas con aire producen densidades de corriente comparables a las PEM FC operadas en las mismas condiciones, y hay análisis de costos que indican que las primeras son competitivas con respecto a las últimas para aplicaciones de baja potencia, incluyendo automóviles híbridos<sup>24</sup>.

La desventaja principal de las AFC es la susceptibilidad a la contaminación por el dióxido de carbono proveniente del aire o del producto de la oxidación del combustible, que produce la carbonatación progresiva del electrolito alcalino y la consiguiente reducción del desempeño de la celda. Una posible solución a este problema es el reemplazo de la solución de KOH como electrolito por electrolitos poliméricos conductores de aniones, ya que al eliminarse la presencia de un catión móvil no se produce la precipitación del carbonato.

### **Electrocatalizador / Conjunto membrana electrodo / Capa difusora de gases / Placas bipolares**

Los electrodos, ánodo y cátodo, de la celda de membrana conductora de iones, están formados por dos capas: una capa de difusión y una capa activa.

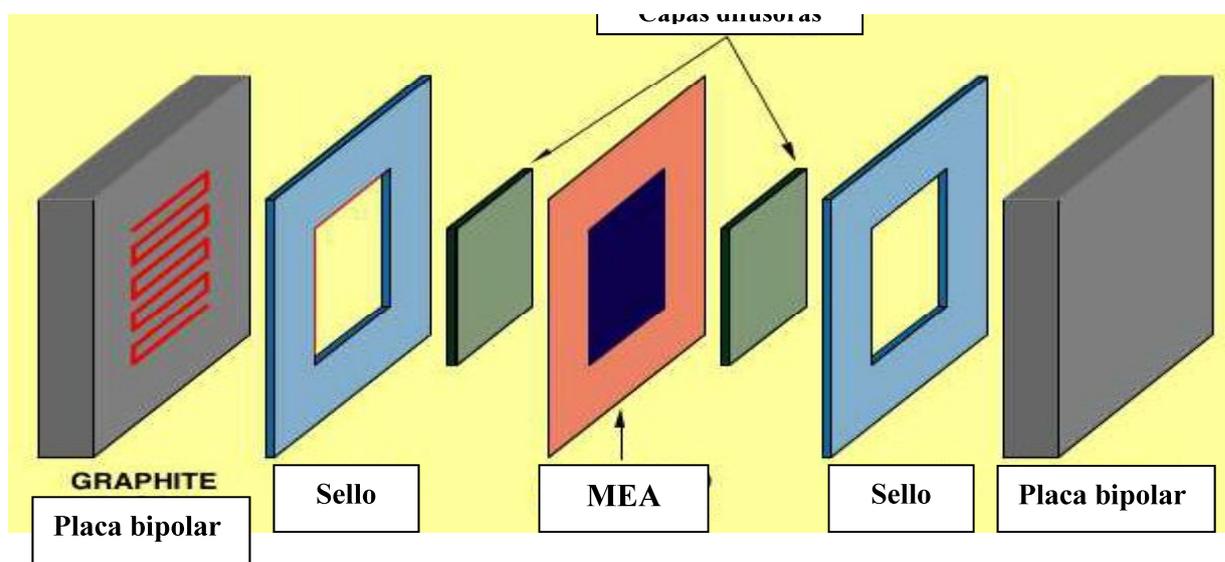
La capa difusora, o *gas diffusion layer* (GDL), está normalmente constituida por tela de carbono o papel de carbono (papel *Toray*). Se trata de materiales porosos, que permiten el pasaje de los reactivos hacia la capa activa, y conductores, de modo de permitir el transporte de los electrones, pudiendo además contar con un tratamiento de hidrofobización por incorporación de un material como el teflón, que se realiza para impedir que la capa difusora se sature con agua líquida, dificultando la difusión de reactivos y productos gaseosos hacia y desde la capa activa de catalizadores.

La capa activa está compuesta por un electrocatalizador mezclado con una cierta cantidad de ionómero, por lo general del mismo material que la membrana. La mayoría de los catalizadores utilizados en las celdas de combustible de baja temperatura son metales, particularmente metales nobles como Pt, Ir, Ru, Pd, Au y Ag. Las reacciones electroquímicas en la celda se producen en la superficie de los catalizadores, de ahí la necesidad de desarrollar catalizadores de alta área superficial para reducir el costo de materiales, sobre todo de los metales preciosos. Esto condujo al desarrollo de catalizadores soportados, siendo el carbón el material más utilizado como soporte. Los catalizadores anódico y catódico (que pueden aplicarse sobre la membrana o sobre la capa difusora) se encuentran en íntimo contacto con ambas caras de la membrana polimérica formando lo que se conoce como conjunto membrana electrodo o *Membrane electrode assembly* (MEA).

En contacto con las capas difusoras se colocan las placas bipolares, provistas de canales de flujo para el ingreso de reactivos y el egreso de productos de reacción, por lo general constituidas de grafito de muy baja porosidad. El diseño de los canales de flujo está optimizado para lograr una distribución uniforme de los reactivos hacia las capas difusoras y luego hacia la zona de reacción.

Las celdas de membrana constituyen una tecnología modular, en la cual cada MEA constituye una celda individual o mono celda, y varios de ellos pueden apilarse formando un *stack* que permite alcanzar la potencia deseada en el dispositivo final.

La figura 1.4 muestra un esquema de los distintos componentes de la celda PEM.



**Figura 1.4** – Componentes de una celda PEM.

En la región de la interfase electrodo–membrana deben estar en contacto el combustible gaseoso o líquido ingresado a través de la capa difusora, el catalizador y el electrolito, de modo de formar una región de tres fases indispensable para que ocurra la reacción. Los diferentes pasos de la reacción global de la celda deben ocurrir simultáneamente, siendo éstos (para la tecnología ácida) la oxidación del combustible en la superficie del catalizador anódico, la formación de protones que son transportados a través de la membrana hacia el cátodo, la liberación de electrones que son conducidos desde el ánodo hacia el cátodo y la reducción del O<sub>2</sub> dando agua como producto final.

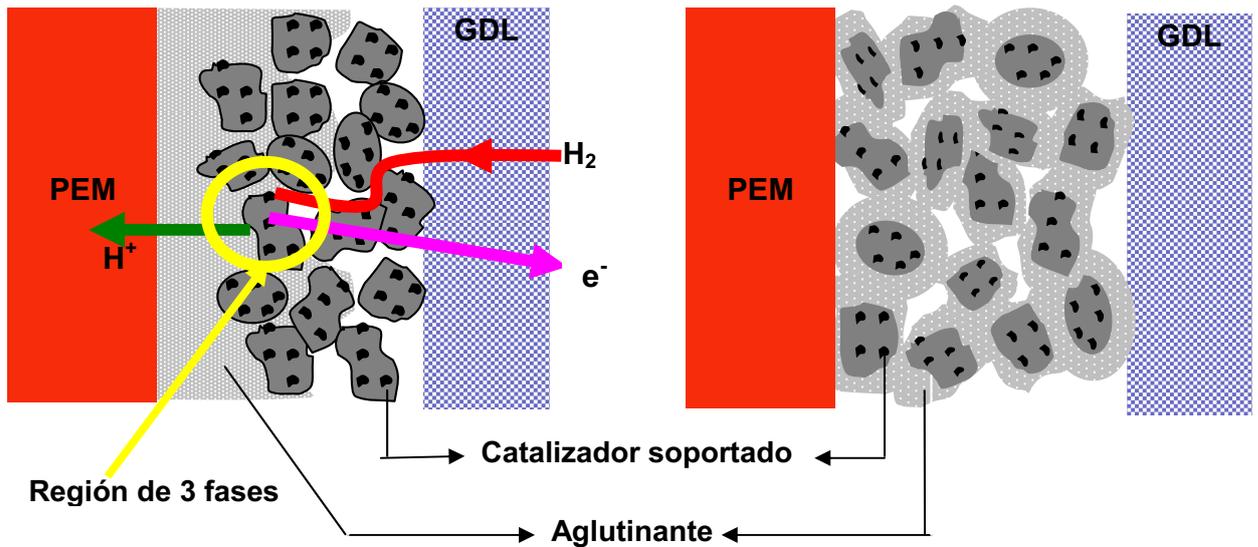
El buen desempeño de la celda está considerablemente influenciado por la estructura del MEA, y más específicamente por la estructura molecular de la región de tres fases, la cual a su vez depende del método de preparación de la capa catalizadora y del MEA.

Hay dos métodos básicos de elaboración del MEA, que a continuación se detallarán para el caso de una capa catalizadora basada en el catalizador Pt soportado en carbón (Pt/C).

En el “método de unión con teflón” el catalizador Pt/C se mezcla con una emulsión de teflón, luego se seca, se somete a un tratamiento térmico y finalmente se impregna con una solución 5 % p/p de Nafion (2 mg·cm<sup>-2</sup>). Los electrodos se unen a la membrana polimérica por prensado en caliente para completar el MEA<sup>25</sup>.

En el “método de la película delgada”, el Nafion que constituye la membrana es el material también usado como aglutinante en la capa catalizadora. El catalizador Pt/C se mezcla con una solución de Nafion 5 % p/p en una relación 1:3 Nafion / catalizador, y la mezcla se adiciona a una solución agua–glicerol para preparar una tinta, que luego se aplica a ambos lados de la membrana por diversos métodos, tales como *casting*, pintado, *spray* o *electro-spray*, para preparar el MEA<sup>26</sup>. Alternativamente, la capa catalizadora puede formarse por *casting* sobre una placa de teflón, y luego aplicarse sobre la membrana<sup>27</sup>.

La figura 1.5 muestra en detalle la estructura de la capa catalizadora.



**Figura 1.5** - Región de 3 fases en MEAs preparados por los métodos de “unión con teflón” (izquierda) y “película delgada” (derecha).

#### 1.1.4 Celdas de alcohol directo

Si bien el  $H_2$  es el combustible más estudiado y aplicado hasta el momento, los combustibles líquidos aparecen como alternativas válidas por su mayor simplicidad en lo que hace al transporte, almacenamiento y disponibilidad en comparación con los combustibles gaseosos, en particular para las aplicaciones relativas a los automotores y usos portátiles.

Los combustibles líquidos orgánicos se caracterizan por una alta densidad energética y la fuerza electromotriz asociada a su conversión electroquímica a  $CO_2 + H_2O$  es comparable a la de la combustión de  $H_2$  a  $H_2O$ . Las celdas de alcohol directo que operan con una mezcla alcohol / agua en el ánodo y aire en el cátodo surgen como alternativas promisorias.

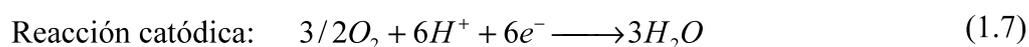
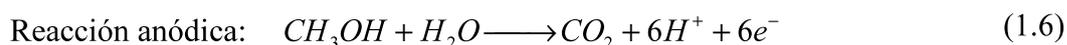
El alcohol más utilizado en DAFC es el metanol, ya que es, de los alcoholes, con el que más fácilmente se logra la rotura de enlaces (C-H) necesarios para las reacciones electroquímicas de oxidación y recombinación. Se conocen catalizadores eficientes para llevar a cabo estas reacciones y por ende las tecnologías relacionadas con esta clase de DAFC se encuentran mucho más maduras que con cualquier otro alcohol.

Le sigue en importancia el etanol, muy estudiado por sus ventajas, tales como su menor toxicidad en comparación con el metanol y su mayor disponibilidad, ya que es accesible desde varias fuentes, tales como la biomasa. Sin embargo se requiere mayor desarrollo de catalizadores para que esta tecnología pueda volverse competitiva.

Las perspectivas de aplicación de las celdas de alcohol directo suelen relacionarse con los sistemas portátiles, transporte y usos estacionarios, especialmente asociados a la generación distribuida y remota de energía eléctrica. El alcohol tiene bajo costo y se puede distribuir utilizando la misma infraestructura disponible actualmente para los combustibles líquidos. Se puede obtener a partir de combustibles fósiles, pero también de fuentes sustentables a través de la fermentación de productos agropecuarios y biomasa.

La celda de combustible de metanol directo (DMFC) es una tecnología que está recibiendo mucha atención a causa de las ventajas específicas que posee frente a las celdas de combustible alimentadas con H<sub>2</sub>. Sin embargo, las DMFC actuales alcanzan una densidad de potencia más baja y una menor eficiencia que las PEMFC operadas con H<sub>2</sub> a causa de la cinética lenta de oxidación de metanol y a la reducción de la eficiencia causada por la permeación de metanol desde el ánodo hacia el cátodo.

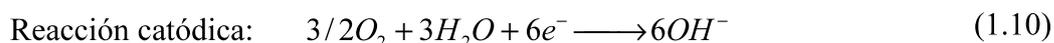
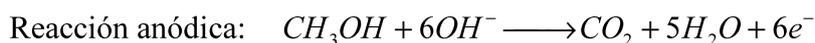
En una celda de combustible de metanol directo de electrolito ácido (DM PEM FC), las reacciones son:



El potencial termodinámico para la oxidación de metanol a CO<sub>2</sub> ( $E^0 = 0,02$  V) es muy cercano al potencial de equilibrio del H<sub>2</sub>. Sin embargo, en comparación con la oxidación de H<sub>2</sub>, ésta reacción es más lenta, por varios órdenes de magnitud. La fuerza electromotriz teórica de equilibrio de esta pila a 25 °C es de 1,21 V, y en lo que hace a su comportamiento dinámico, a las pérdidas de voltaje descritas en el punto 1.1.2, relacionadas con la actividad catalítica, ohmicas y de difusión, se suman en este caso las pérdidas debidas a la permeación de metanol a través de la membrana. El alcohol sin reaccionar proveniente del ánodo permea a través de la membrana debido a la fuerza impulsora del gradiente de concentración y al arrastre provocado por el flujo de protones (arrastre electroosmótico) y, una vez en el cátodo, reacciona en forma directa con el O<sub>2</sub> reduciendo la eficiencia global de la pila. A este fenómeno se lo conoce como *crossover*.

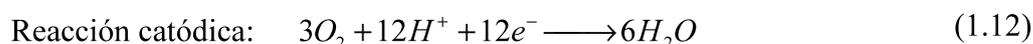
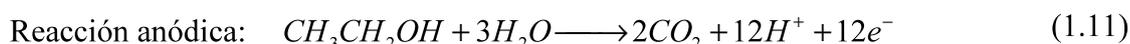
En una pila de combustible de metanol directo de electrolito alcalino (DM AEM FC), la reacción global es la misma, pero las hemireacciones que ocurren en los electrodos son diferentes:

$$(1.9)$$



En este caso el flujo de iones  $OH^-$  se produce desde el cátodo hacia el ánodo, con lo cual se evita el fenómeno de *crossover* de metanol provocado por el flujo de protones desde el ánodo hacia el cátodo, como ocurre en el caso de las celdas DM PEM FC.

Por último, cuando se utiliza etanol como combustible en una celda de electrolito ácido, las reacciones equivalentes son:



La fuerza electromotriz de esta celda a 25 °C es de 1,145V.

### **Celdas de metanol directo**

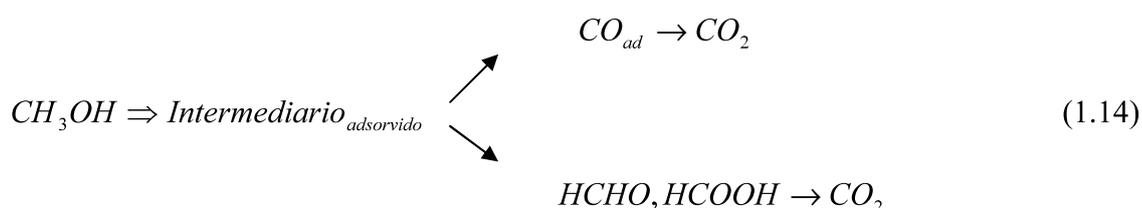
Las celdas de metanol directo, junto con las de  $H_2$ , son las únicas celdas comercializadas de tecnología PEM. Las DMFC presentan la ventaja de operar con un combustible líquido, pero en contrapartida tienen una cinética de oxidación más lenta por debajo de 100 °C y una alta permeación de combustible desde el ánodo hacia el cátodo, que reduce la eficiencia hasta un 40 %<sup>5</sup>. A pesar de que el concepto y las experiencias con celdas de combustible de metanol directo (DMFC) se consideraron desde hace varias décadas, los problemas asociados con el envenenamiento de los catalizadores a temperaturas cercanas a la ambiente retrasaron su desarrollo.

El concepto de celdas de combustible de metanol directo aparece en los 1950s y simultáneamente se inicia una amplia investigación sobre electrocatalizadores anódicos y catódicos. Como al principio se utilizaron electrolitos alcalinos, las investigaciones apuntaron a Ni y Pt para la oxidación de metanol y plata para la reducción de  $O_2$ . Paralelamente se investigó la reacción de oxidación de metanol en electrolitos ácidos, observándose que la cinética de electro-oxidación de metanol era más lenta en electrolitos ácidos que en alcalinos<sup>24</sup>. Este hecho, en lugar de inhibir esta línea, estimuló la investigación encaminada a encontrar catalizadores que pudieran operar conjuntamente con electrolitos ácidos, a causa de que esta tecnología contaba con mejores perspectivas, ya que los electrolitos líquidos alcalinos tenían la desventaja de

reaccionar químicamente con los productos de la oxidación de metanol, tales como  $CO_2$ , dando origen a la formación de carbonato.

En 1976 Janssen y Molhuysen<sup>28</sup> consideraron y evaluaron todas las combinaciones posibles del Pt con otros elementos, quedando Pt-Sn y Pt-Ru como las combinaciones más promisorias. Al principio la formulación Pt-Sn, obtenida por medio de ad-átomos, dio mejores resultados. La formulación Pt-Ru reveló su potencial cuando estos átomos se combinaron en soluciones sólidas (aleación cúbica centrada en las caras).

El empleo de métodos espectro-electroquímicos, tales como el análisis de los residuos metanólicos adsorbidos por espectroscopía infrarroja o de especies de  $O_2$  adsorbidas por elipsometría<sup>29</sup>, amplió los conocimientos sobre el proceso de oxidación de metanol. Actualmente se sabe que el mismo consiste en una serie de reacciones paralelas<sup>30</sup> que en principio se pueden formular como:



Como catalizador para el proceso de reducción de  $O_2$  en DMFC en electrolitos ácidos se utiliza usualmente Pt y sus aleaciones, y habida cuenta del fenómeno de la permeación de metanol desde el ánodo hacia el cátodo, se encuentran en desarrollo catalizadores catódicos tolerantes al metanol.

### Celdas de etanol directo

Las celdas de combustible PEM de etanol directo, o *Direct Ethanol PEM Fuel Cells* (DE PEM FC), se consideran buenas candidatas especialmente para las aplicaciones de pequeña escala, y han despertado un interés creciente debido a sus ventajas. Sin embargo, hay algunos desafíos por superar, tales como los altos sobrepotenciales de activación y la permeación de etanol a través de la membrana desde el ánodo hacia el cátodo que reduce el rendimiento de la celda.

Desde el año 2002, aparecieron diversos trabajos experimentales relacionados con el uso de etanol en celdas de combustible, la mayoría de los cuales atacaban el problema de la cinética de electrooxidación de etanol, y por lo tanto se centraban en la búsqueda de catalizadores más efectivos. Debido al hecho de que para la electrooxidación completa se

requieren 12 electrones, la cinética de oxidación es inherentemente más lenta en comparación con la del H<sub>2</sub>. Se publicaron también algunos trabajos relacionados con la permeación de etanol 31-33

El Pt puro no constituye un buen catalizador de la reacción de electrooxidación de etanol. De acuerdo a lo publicado, los catalizadores PtSn/C y PtRu/C poseen una actividad intrínseca sustancialmente más alta que el Pt puro entre todos los catalizadores probados. Más aún, parece haber una relación atómica óptima Pt:Ru ó Pt:Sn, aunque no hay acuerdo entre los diferentes autores respecto de esta relación.

## **1.2 Membranas para celdas de combustible de alcohol directo**

La membrana es un componente clave de la celda de combustible de alcohol directo. Las membranas utilizadas por excelencia y las únicas empleadas en las celdas DAFC comercializadas hasta ahora, son las perfluorosulfonadas, en particular Nafion, debido a su confiabilidad basada en su alta conductividad y comprobada duración cuando operan a baja temperatura.

No obstante, las membranas de Nafion presentan desventajas que limitan la competitividad de las DAFC, dificultando en consecuencia su ingreso masivo al mercado en sus diferentes posibles aplicaciones. El Nafion tiene un costo elevado, reduce la eficiencia de la celda debido a la alta permeación de alcohol, se deshidrata y pierde conductividad a temperaturas cercanas a 100 °C limitando la posibilidad de lograr mayores eficiencias aumentando la temperatura de operación y por último su composición fluorada genera reservas sobre el impacto ambiental asociado a su disposición y reciclado.

La mayoría de las membranas alternativas al Nafion propuestas hasta ahora, tanto las membranas conductoras de protones como las alcalinas, son más económicas, y en muchos casos se caracterizan por una menor permeación. Sin embargo, aún no se demostró que las membranas alternativas tengan una duración similar a la comprobada en membranas del tipo Nafion. En cuanto a la conductividad, sólo recientemente algunas membranas alternativas demostraron un nivel similar de desempeño. Las membranas AEM constituyen una alternativa muy ventajosa para su aplicación a celdas de alcohol directo, pero a pesar de que se identificaron materiales muy promisorios, sus propiedades apenas han sido estudiadas, siendo muy poco lo que se ha publicado en este sentido.

Finalmente cabe señalar que a pesar de la gran cantidad de estudios de que fue objeto el Nafion hace ya varias décadas, hay todavía parámetros poco relevados y una gran dispersión de

valores en lo que se refiere aún a sus propiedades más estudiadas. Es decir, es necesario continuar el estudio de este material a fin de resolver los problemas que limitan su aplicación. Por lo tanto la investigación de materiales de membranas para DAFC se centra en el Nafion y sus modificaciones (compósitos), por ser el mejor material probado hasta el momento, y por otro lado en el estudio de materiales alternativos, siendo particularmente promisorios los materiales de tipo AEM.

Los principales objetivos de desarrollo son la mejora de la conductividad y la reducción de la permeación de alcohol, constituyendo también aspectos relevantes el aumento de la estabilidad química y electroquímica, la reducción del hinchamiento, la extensión del rango de temperatura de operación y la reducción de costo de materiales.

### **1.2.1 Celdas DA PEM FC con membranas de Nafion**

Tal como se señaló en el punto anterior, las membranas utilizadas por excelencia en celdas de combustible de alcohol directo son las perfluorosulfonadas, en particular Nafion, debido a su alta conductividad y a su comprobada alta duración y a pesar de la alta permeación de alcohol, que es su principal desventaja para esta aplicación.

Las membranas perfluorosulfonadas necesitan agua para la conducción de los protones, y teniendo en cuenta que el metanol y el etanol son totalmente solubles en ella, el transporte de agua a través de la membrana queda asociado a la permeación de alcohol. Este efecto es más pronunciado en las membranas conductoras de protones que en las membranas conductoras de aniones, ya que además del transporte de alcohol impulsado por la diferencia de concentración (difusión), también se suma el arrastre electroosmótico.

El aumento del espesor de la membrana fue una medida que se tomó para reducir el *crossover* de alcohol. Es así que se utilizaron membranas como el Nafion 117, de espesor 178  $\mu\text{m}$ , que permitían reducir la permeación de alcohol aún a costa de aumentar la resistencia eléctrica de la celda. Neburchilov *et al.*<sup>34</sup> determinaron el espesor óptimo de la membrana en función de minimizar estos dos parámetros.

Por otro lado, la operación a temperaturas más altas se reveló como una estrategia apropiada para aumentar el rendimiento de las DA PEM FC, debido al fuerte control por activación de las reacciones de oxidación de alcohol. Las temperaturas de operación altas, permiten alcanzar altas densidades de corriente, con un rápido consumo de alcohol en la interfase ánodo / electrolito. Este efecto reduce el gradiente de concentración, reduciendo a su vez el

*crossover* y haciendo posible reducir la resistencia eléctrica de la celda mediante la utilización de membranas más delgadas como el Nafion 112, de 50  $\mu\text{m}$  de espesor<sup>35</sup>.

Ahora bien, como se mencionó en el punto anterior, la operación de la celda a temperaturas elevadas encuentra un escollo en una característica del Nafion: la deshidratación, con la consecuente pérdida de conductividad, que hace inviable su utilización a temperaturas superiores a 100 °C. Incluso a temperaturas inferiores y cercanas a los 100 °C el Nafion ya experimenta un deterioro por deshidratación.

Esto hace que aunque el Nafion sigue siendo un material ventajoso a considerar, se vuelve imperativo impulsar el desarrollo de materiales alternativos para celdas DA PEM en particular y para celdas PEM en general. En estas últimas, varias de las desventajas enumeradas, salvo la alta permeación de alcohol, también las afectan, limitando su competitividad.

### **1.2.2 Celdas DAFC con membranas alternativas**

A fin de superar las desventajas del Nafion, tanto la pérdida de conductividad a temperaturas mayores a 100 °C como la alta permeabilidad de alcohol, se propusieron materiales compósitos de Nafion como membranas poliméricas de celdas DAFC<sup>6-13</sup> que pueden operar a temperaturas de hasta 145 °C, conteniendo rellenos inorgánicos tales como sílice<sup>36</sup> y sílice funcionalizada, fosfato de zirconio u óxido de titanio. También se propusieron materiales compósitos basados en ionómeros alternativos al Nafion, tales como las polisulfonas<sup>37</sup>. En estas membranas, la permeación de alcohol disminuye debido al aumento de la tortuosidad.

Por otro lado resultan muy promisorios los polímeros de la familia de los poli benzoimidazoles<sup>18-20</sup> (PBI). Se trata en este caso de polímeros neutros, que se utilizan generalmente dopados con ácido, aunque hay algunos trabajos de PBI dopado con álcali. El interés de estos materiales se basa en su alta estabilidad química y térmica y su bajo *crossover* de metanol. Las propiedades relevantes de las membranas de PBI para la aplicación a celdas de combustible, como conductividad protónica, permeación de metanol y arrastre electroosmótico se estudiaron intensamente durante la última década tanto en membranas aisladas como en celdas.

También se han propuesto otras alternativas como la sulfonación del polibenzoimidazol<sup>38</sup> y la modificación de la unidad monomérica del polímero mencionado<sup>39</sup>. Un inconveniente de estos materiales es la lixiviación de las moléculas de ácido desde las membranas, que se produce especialmente en presencia de metanol a temperaturas altas<sup>40</sup> y una

alternativa para evitar este problema es el reemplazo del ácido fosfórico en la matriz de poli benzoimidazol por un ácido polimérico como el poli vinilfosfónico.

En lo referido a la estabilidad de las membranas, algunos aspectos relativos a las condiciones operativas parecen ser menos críticos en las DAFC que en las celdas de H<sub>2</sub>. El cátodo nunca experimenta potenciales superiores a 1 V y los radicales de peróxido de H<sub>2</sub>, que causan una significativa degradación de los materiales de membrana y que se forman por permeación de H<sub>2</sub> desde el ánodo hacia el cátodo, no están presentes en las celdas de alcohol directo. La menor exigencia de estabilidad electroquímica hace que el espectro de materiales ionoméricos alternativos explorados para la utilización en DAFC sea más amplio que para el uso en PEM de H<sub>2</sub><sup>12-14</sup>.

Cuando se piensa en el uso de membranas alternativas al Nafion, la ausencia de una solución de ionómero adecuada para formar una capa catalítica de buenas propiedades de conducción mixta (iónico-electrónica) y buena adherencia a la membrana se transforma en un aspecto crítico. Otro aspecto a considerar está relacionado con el descubrimiento reciente del fenómeno de *crossover* de Ru a través de la membrana proveniente de catalizadores anódicos de PtRu pobremente aleado, que señalan la necesidad de formular catalizadores anódicos de adecuadas propiedades químicas<sup>42</sup> y por otro lado aportan un factor adicional a tener en cuenta para la selección del material de la membrana.

### 1.2.3 Celdas alcalinas

Como electrolito en DMFC se utilizaron en primer término soluciones alcalinas concentradas con metanol disuelto. Aunque se realizaron algunos intentos con membranas de intercambio aniónico sobre las cuales se aplicaban los electrodos por prensado, en forma similar a la obtención del MEA en las actuales celdas PEM, no se obtuvieron mejores resultados<sup>42</sup>. La falta de un electrolito polimérico alcalino con una conductividad similar a la del Nafion retrasó el desarrollo de una nueva generación de celdas de combustible de membrana aniónica de alcohol directo.

La mayoría de las membranas de intercambio aniónico usadas en el pasado requerían la recirculación de KOH en el ánodo y la necesidad de regenerar este electrolito a causa de la carbonatación, limitaba considerablemente las aplicaciones prácticas de este tipo de celdas<sup>30</sup>. El uso de medios carbonato / bicarbonato reducía en parte las ventajas cinéticas del medio alcalino en comparación con el medio ácido para la electrooxidación de metanol.

Más recientemente, la disponibilidad de nuevos polímeros aniónicos de conductividades inferiores al Nafion, pero caracterizados por una permeabilidad de metanol mucho menor, dio origen al desarrollo de membranas alcalinas de intercambio iónico y celdas de combustible alcalinas de metanol<sup>43-45</sup>. Las nuevas membranas reducen significativamente las desventajas asociadas a los electrolitos alcalinos líquidos, tales como la formación de carbonato y la necesidad de regenerar el electrolito.

Además de las ventajas ya mencionadas en las secciones 1.1.3 y 1.1.4, la tecnología AEM FC permite reducir los problemas asociados a la degradación de las membranas, por lo cual pueden utilizarse membranas sólo hidrocarbonadas (no fluoradas). Algunas desventajas de esta tecnología son la formación de un gradiente de pH entre ánodo y cátodo, la necesidad de humidificar el aire que ingresa al cátodo y la necesidad de aumentar la temperatura de operación para aumentar la conductividad.

Todos estos factores señalan la necesidad del desarrollo de membranas AEM que puedan aplicarse en AFC. En los últimos años surgieron nuevos métodos de síntesis que permiten producir ionómeros de base polisulfona, de bajo costo y propiedades potencialmente comparables a los materiales de PEM. Sin embargo las propiedades de las polisulfonas modificadas apenas comenzaron a relevarse, y es mucho lo que queda por hacer para caracterizarlas como materiales candidatos para su utilización en DA AFC.

### **1.3 Objetivos**

Habida cuenta que la membrana es un componente clave de la celda de combustible de alcohol directo, esta Tesis se propone como objetivo principal el estudio de membranas conductoras de protones y de aniones adecuadas para su aplicación como electrolito sólido en estos dispositivos.

La membrana conductora de protones de ionómero Nafion se elige como objeto de estudio por ser la más utilizada en las celdas de alcohol directo, debido a su alta conductividad sumada a su buena durabilidad y a pesar de su principal desventaja: la alta permeación de alcohol. Si bien las propiedades del Nafion han sido extensamente estudiadas desde hace varias décadas y existe un gran volumen de publicaciones, consideramos que aún hay varios aspectos que no fueron suficientemente estudiados, existiendo además una gran dispersión en los valores publicados de las propiedades más significativas, y aún permanece una controversia acerca de su microestructura.

Por ejemplo, existe una gran dispersión en los valores de conductividad específica publicados, aún para un mismo tipo de membrana medida en condiciones similares. Lo mismo puede decirse de los valores publicados de permeabilidad de metanol, basta señalar que a temperatura ambiente el coeficiente de permeabilidad varía más de un orden de magnitud de acuerdo a las diferentes fuentes. Hay pocas mediciones de parámetros clave, como el coeficiente de partición o las propiedades mecánicas. Se propone aquí una revisión integral de las propiedades de las membranas de Nafion relevadas hasta el momento, realizando nuevas determinaciones de conductividad y de propiedades de transporte de metanol y de etanol, a fin de profundizar y completar el conocimiento de este material.

En particular resultan interesantes algunos trabajos recientes que miden la sorción de agua en membranas de Nafion submicrométricas soportadas<sup>123-126</sup>. En esta Tesis se postula la importancia de esta medición por tratarse de películas de espesor similar al que recubre el catalizador en la capa activa del MEA. Se propone en tal sentido estudiar la microestructura de películas de Nafion delgadas y ultradelgadas soportadas en superficies sólidas de sustratos diversos, a través de la evaluación de sus propiedades de sorción, hinchamiento y mecánicas, y por último evaluar su conductividad; comparando los resultados con los de las membranas masivas y con los datos publicados para membranas submicrométricas soportadas.

Los estudios de sorción de agua y alcohol en membranas delgadas de Nafion son escasos y sus resultados a menudo contradictorios. En esta Tesis se propone estudiar estas propiedades con el método generalmente empleado de medición de las masas sorbidas con microbalanza de cristal de cuarzo y a través de los resultados obtenidos validar la aplicación de la técnica de porosimetría elipsométrica ambiental, anteriormente utilizada para la caracterización de diversas películas porosas soportadas, tales como las de sílice mesoestructurado.

Se considera a este estudio relevante para la determinación de parámetros relativos a las propiedades de transporte a través de la película de Nafion adyacente a la superficie del catalizador, clave para avanzar en el desarrollo de modelos moleculares que, describiendo el transporte en la denominada región de tres fases, se encaminen a mejorar el desempeño de las celdas de combustible de tipo PEM.

Por otro lado y para superar las desventajas del Nafion, de las cuales *crossover* de alcohol es la que más afecta a las celdas de combustible de alcohol directo, en esta Tesis se propone el estudio de materiales conductores de oxhidrilos aplicables a celdas de combustible alcalinas de tipo AEM. Se decide en tal sentido encarar el estudio de las propiedades de la polisulfona

cuaternizada (PSQ), por tratarse de un material de bajo costo y propiedades electroquímicas promisorias, del cual no se cuenta con la suficiente evaluación de parámetros fundamentales.

En esta Tesis se propone evaluar la capacidad de intercambio iónico, conductividad, propiedades mecánicas, de sorción de agua y alcohol y de transporte de alcohol de membranas de PSQ masivas, y el estudio de propiedades de sorción y mecánicas de membranas delgadas soportadas. Los resultados obtenidos serán discutidos en relación a los de las membranas gruesas y delgadas de Nafion.

## **2. Antecedentes**

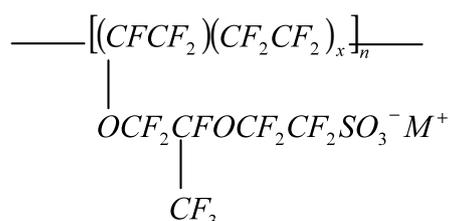
En este capítulo se resume el estado del arte de las propiedades de las membranas de Nafion en relación a su utilización en celdas alimentadas con alcohol y también las de membranas alcalinas, con especial énfasis en las de polisulfona cuaternizada.

## 2.1 Nafion: resumen de propiedades en membranas gruesas

Esta sección está dedicada a resumir las principales propiedades de membranas comerciales de Nafion, cuyos espesores típicos oscilan entre 50  $\mu\text{m}$  y 178  $\mu\text{m}$ , y se usan como electrolito en celdas PEM alimentadas con  $\text{H}_2$  o metanol.

### 2.1.1 Microestructura del Nafion

El ionómero Nafion, posee, como ya se indicó en la sección 1.1.3, la estructura química:



donde  $\text{M}^+$  es un contra-ion intercambiable. En la membrana comercial de Nafion  $x = 6,5$ , con una capacidad de intercambio iónico de  $0,91 \text{ meq}\cdot\text{g}^{-1}$ , vale decir un peso equivalente de  $1.100 \text{ g}\cdot\text{eq}^{-1}$ .

En la tabla 2.1 se muestran los hinchamientos medidos en membranas de Nafion 117 secas e hidratadas, correspondientes a: Hinatsu *et al.*<sup>46</sup>, Thampan *et al.*<sup>47</sup>, Nandan *et al.*<sup>48</sup>, Xue *et al.*<sup>49</sup> y Anantaraman y Gardner<sup>50</sup>.

**Tabla 2.1** – Hinchamiento de membranas de Nafion 117.

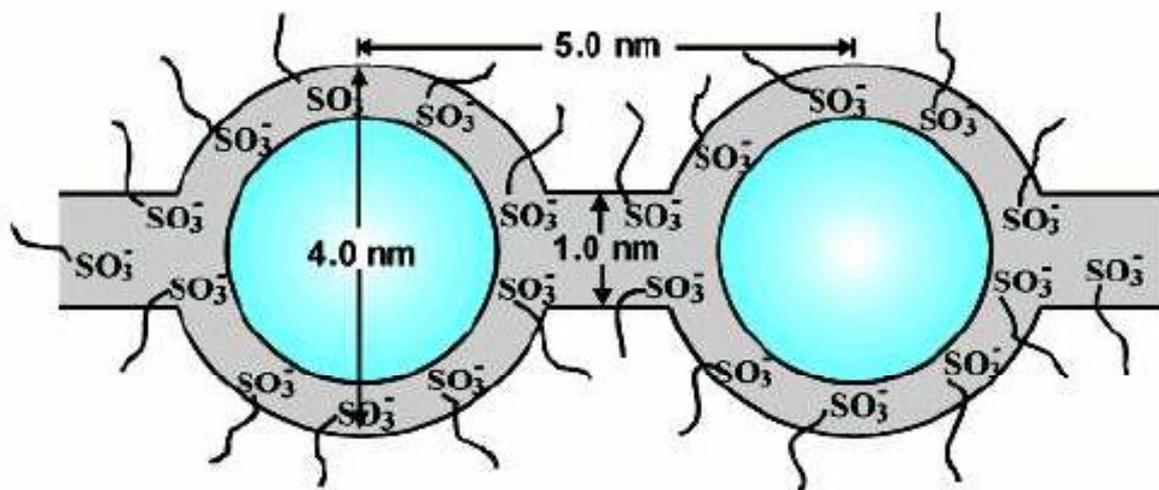
Aumento de espesor %	Aumento de volumen %	Condiciones de la medición: 1. Membrana de > hidratación – 2. Membrana de < hidratación	Ref.
40	No informado	1. Equilibrada en agua líquida 2. Mantenido a 105 ° C durante 3 horas	46
14	43	1. Equilibrada en agua en fase vapor $a_w=1$	47
9,5	No informado	1. Equilibrada en agua en fase vapor $a_w=1$	48
14,2 – 25 °C 16,5 – 60 °C	No informado	1. Equilibrada en agua en fase vapor $a_w=1$	49
21	No informado	1. Equilibrada en agua líquida 2. Equilibrada en agua en fase vapor $a_w=0,34$	50

Tal como puede observarse, hay una considerable dispersión en los valores de hinchamiento publicados, debido sobre todo a las diferentes condiciones de medición y también a los diferentes pretratamientos efectuados por los distintos autores.

El Nafion posee una estructura ionomérica (ver figura 1.3) caracterizada por la segregación microscópica de fases, sin entrecruzamiento; por un lado se ubican las cadenas principales fluorocarbonadas (de tipo teflón) hidrofóbicas y por el otro cadenas laterales terminadas en grupos de carácter ácido  $\text{SO}_3^-$ , que forman agregados o *clusters* iónicos.

La formación de *clusters* iónicos en Nafion fue sugerida a partir de medidas realizadas con diferentes técnicas, tales como la relajación mecánica y dieléctrica, espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN), espectroscopía infrarroja (IR), experimentos de transporte y microscopía electrónica entre otros. Por difracción de rayos X de amplio ángulo (WAXD), dispersión de rayos X de bajo ángulo (SAXS) y dispersión de neutrones de bajo ángulo (SANS) se pudieron caracterizar adecuadamente las estructuras cristalinas y agregación de *clusters* iónicos en diversos ionómeros<sup>4</sup>. Estudios de relajación mecánica en Nafion demostraron que la relajación  $\beta$  (regiones iónicas) resultaba mucho más afectada por el agua que la relajación  $\alpha$  (fase no iónica), indicando que existe un importante movimiento de moléculas en los *clusters* iónicos<sup>4</sup>.

Gierke *et al.*<sup>51,52</sup> basándose en estudios de WAXD y SANS propusieron para el Nafion un modelo de “red de *clusters* iónicos” dentro de los cuales se alojan las sustancias sorbidas, como agua o alcohol. Según este modelo, esquematizado en la figura 2.1, los *clusters* iónicos hidrofílicos se extienden a través del dominio hidrofóbico de las cadenas principales del polímero (estructura de micelas inversas). Suponiendo que estos *clusters* son esféricos, estimaron su diámetro entre 3 nm y 5 nm para un ionómero en su forma protonada, con unos 70 sitios de intercambio iónico por *cluster*; y propusieron que los mismos se interconectan por medio de canales cortos y estrechos (poros cilíndricos), con un diámetro aproximado de 1 nm.



**Figura 2.1** – Modelo de red de *clusters* para Nafion (Adaptada de Ref. 51).

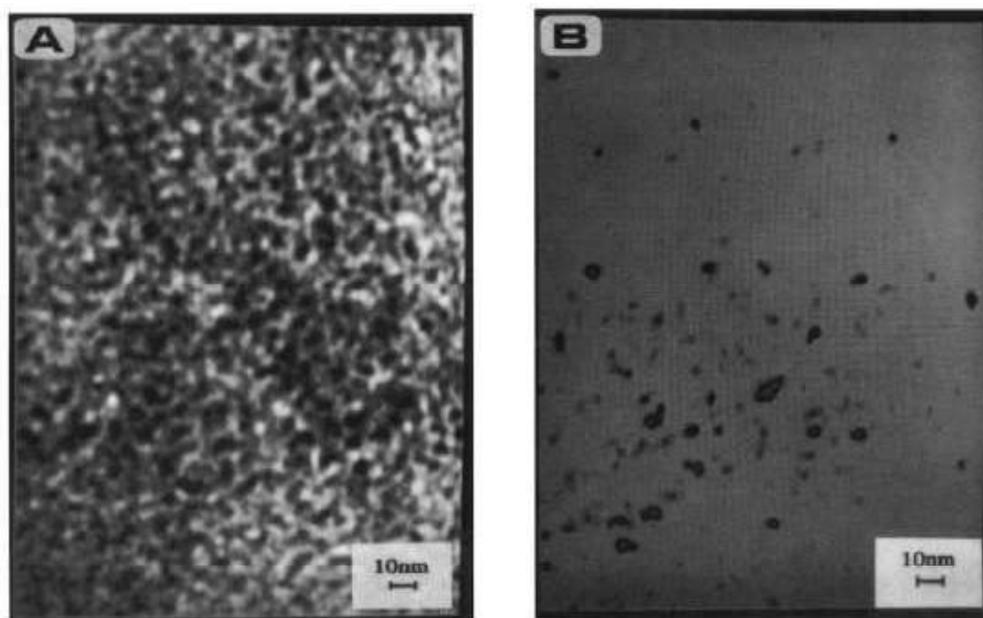
Estos autores observaron un aumento del diámetro de los *clusters* y del número de sitios de intercambio por cluster con contenido de agua creciente, y lo interpretaron suponiendo una reorganización de la red de *clusters* que ocurre durante los procesos de hidratación y deshidratación del material.

Según el modelo de “red de *clusters* iónicos”, los contra-iones y especies sorbidas se transfieren a través de los dominios hidrofílicos del ionómero; y la transferencia a través de los canales estrechos (cerca de 1 nm) que los conectan, constituye el paso limitante de la conducción iónica. De acuerdo al modelo de Gierke, el tamaño relativo de la especie que difunde con respecto al tamaño efectivo del poro determina el coeficiente de difusión. Este aspecto del modelo está avalado por mediciones de resistencia específica de membranas de Nafion intercambiadas con varios tipos de contra-iones alquil-amonio. Se observa que la resistencia específica varía en función del contenido de agua de la membrana y del tamaño del contra-ión<sup>51</sup>.

Cuando el tamaño del ion aumenta hasta el orden de 1 nm, se observa un aumento brusco de la resistencia de la membrana, indicando que el tamaño del canal limita el movimiento de los cationes grandes (efecto “tapón”). Se observa también que el contenido de agua disminuye rápidamente cuando el tamaño del ion aumenta, causando un incremento de la resistividad de la membrana.

La presencia de regiones de *clusters* iónicos fue confirmada por Porat *et al.*<sup>53</sup>, que obtuvieron micrografías de microscopía electrónica de transmisión (TEM) con la distribución de azufre en membranas de Nafion (figura 2.2), de las cuales se infiere una distribución de grupos

de ácido sulfónico en *clusters* cercanos a los 5 nm, cuyo tamaño coincide con la predicción del “modelo de la red de *clusters*”.

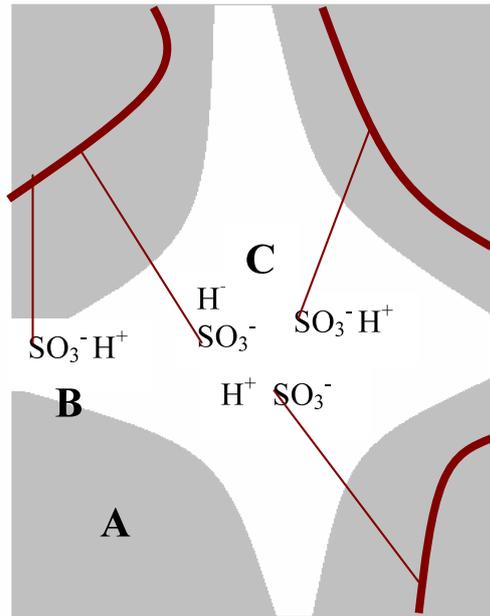


**Figura 2.2** – A: Imagen REM (pérdida cero) de una película de Nafion-H<sup>+</sup>. B: mapeo de S en la misma película, obtenida por espectroscopía de pérdida de energía de electrones.

Adaptada de Ref. 53.

Gierke *et al.*<sup>51</sup> habían reportado la presencia de *clusters* de 2 nm y 25 sitios de intercambio por cluster aún en el polímero seco, aunque esto fue contradicho por Fujirama *et al.*<sup>54</sup>, y por Mauritz y Hopfinger<sup>55</sup>.

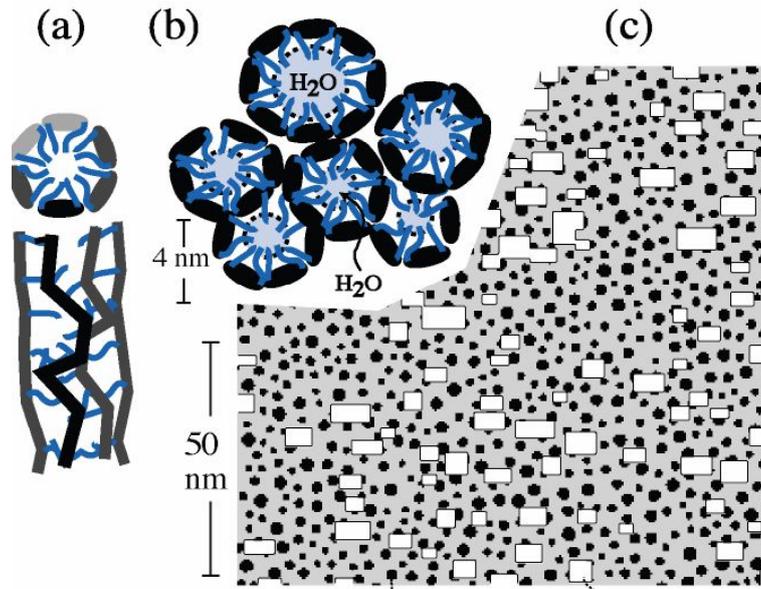
Yeager y Steck<sup>56</sup>, al igual que Rodmacq *et al.*<sup>57</sup>, propusieron el modelo trifásico esquematizado en la figura 2.3, a partir de datos espectroscópicos y de difusión iónica, con una zona interfacial entre los dominios fluorocarbonados y los *cluster* iónicos. Esta tercera fase es una región iónica con menor contenido de iones que los *clusters* y está compuesta por cadenas poliméricas laterales con grupos sulfonato que no han sido incorporados a los *clusters*. Contiene además contra-iones y moléculas de agua; con suficientes huecos en los cuales pueden ubicarse, incluso, iones grandes. Este modelo trifásico pudo explicar diferencias entre ionómeros de ácidos sulfónico y carboxílico. El modelo postula que la zona interfacial que se forma en el ionómero de ácido carboxílico es menor que la zona interfacial formada en el ionómero de ácido sulfónico. La zona interfacial aparece como una región de transición entre las otras dos, regulando el movimiento de las moléculas.



**Figura 2.3** – Modelo estructural de tres regiones. A: Cadenas fluorocarbonadas. B: Zona interfacial – C: *Clusters* iónicos.

Dayte *et al.*<sup>58</sup> demostraron, por simulación computacional, que el efecto de las fuerzas electroestáticas y fuerzas elásticas en los grupos cargados de las cadenas laterales y las contracciones son suficientes para formar una capa de dipolos en la superficie del cluster iónico. Propusieron un modelo de transporte selectivo basado en el potencial electroestático creado por la capa de dipolos. Sus cálculos no contemplan la existencia de canales entre los *clusters* iónicos.

Recientemente, Schmidt-Rohr y Chen, a partir del análisis de resultados de SANS y SAXS de varios autores, propusieron para el Nafion un modelo estructural nuevo<sup>59</sup> constituido por cadenas monoméricas que forman micelas cilíndricas inversas de unos 100 nm de longitud y 4 nm de diámetro, rodeadas de los grupos iónicos y moléculas de sorbato, como se esquematiza en la figura 2.4.



**Figura 2.4** – Modelo de canales nanoscópicos para Nafion. (a) micela inversa cilíndrica, (b) empaquetamiento de las micelas inversas cilíndricas, aproximadamente hexagonal, (c) vista en corte de los canales de agua cilíndricos (blanco) y las cristalitas de Nafion (negro) en la matriz no cristalina de Nafion (gris oscuro), tal como se utilizó en la simulación de los datos de SAXS (figura 2.5). Adaptada de Ref. 59.

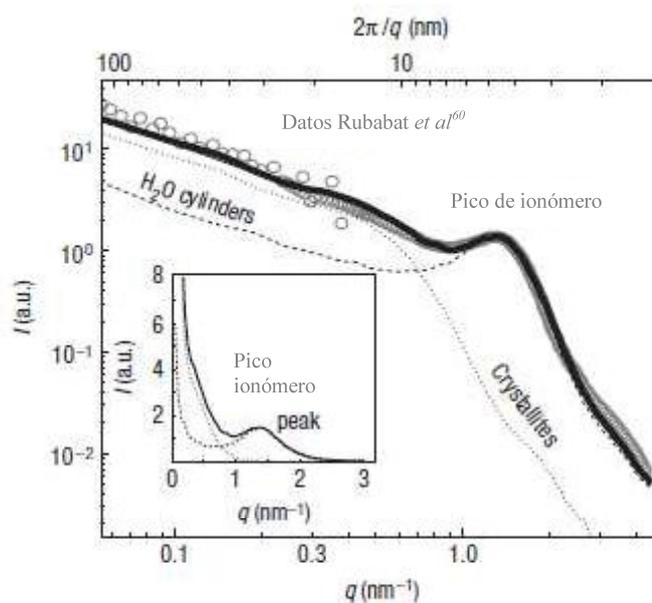
Estos autores sostienen que si bien en el Nafion hidratado, el pico obtenido en SAXS/SANS a  $2\pi/q = 4 \text{ nm}$ , se puede explicar de acuerdo al modelo de micelas inversas de Gierke (red de *clusters* de agua esféricos de 4 nm conectados por canales de 1 nm), la dilución del monómero genera picos de las curvas de dispersión que responden a estructuras elongadas: partículas cilíndricas y de tipo cintas a baja y alta concentración de polímero, respectivamente.

El parámetro  $q$  obedece a la expresión:

$$q = \frac{4\pi}{\lambda \sin\theta} \quad (2.1)$$

donde  $2\theta$  es el ángulo de dispersión y  $\lambda$  la longitud de onda de los rayos X.

En la figura 2.5 se muestran las curvas de dispersión SAXS experimentales obtenidas por Rubabat *et al.*<sup>60</sup>, y las simuladas de acuerdo al modelo propuesto por Schmidt-Rohr.



**Figura 2.5** – Datos de SAXS (círculos) para Nafion con un nivel de hidratación 20 % v/v, comparados con el modelo de canales nanoscópicos (línea llena). Se incluyen las curvas simuladas para los canales de agua y las cristalitas solas (en una matriz no estructurada).

Adaptada de Ref. 59.

Según el nuevo modelo, la estructura del Nafion está compuesta por canales hidrofílicos, con una distribución de diámetros entre 1,8 y 3,5 nm y un tamaño promedio de 2,4 nm. Los canales, o micelas inversas cilíndricas, localmente paralelos entre sí, son estabilizados desde el exterior por la relativa rigidez de los segmentos de cadenas fluorocarbonadas helicoidales, según pudo observarse por resonancia magnética nuclear (RMN)<sup>61</sup>. Dada una longitud persistente entre 3 nm y 5 nm para las cadenas de Nafion, es esperable que los cilindros densamente empaquetados recubiertos de cadenas relativamente rígidas, tengan una longitud persistente de varias decenas de nanómetros. Las cristalitas también fueron consideradas en el modelo propuesto, considerando la estimación obtenida por WAXD<sup>51</sup> de un 5 % a 20 % de cristalinidad en Nafion de 1.100 g·eq<sup>-1</sup>. Los autores señalan que este modelo permite entender algunas propiedades del Nafion que no pueden ser explicadas por los modelos anteriores, tales como la alta difusión de agua en Nafion a  $a_w=0,2$  que es sólo un orden de magnitud más lenta que en agua masiva; o los altos coeficientes de difusión y permeación de agua y metanol en Nafion, así como el alto arrastre electroosmótico, que pueden explicarse por medio de la presencia de un alto componente hidrodinámico en los procesos de transporte, favorecido por la estructura de canales anchos y paralelos.

Finalmente cabe señalar que varios estudios de conductividad y de sorción de agua demuestran que la microestructura del Nafion también es función de la historia térmica de la

membrana. Sone *et al.*<sup>62</sup> publicaron medidas de conductividad en membranas de Nafion equilibradas con agua en fase vapor, demostrando que la conductividad cambiaba con la historia térmica de la membrana. La conductividad es mayor cuando la membrana de Nafion es hervida previamente en agua, y distinguen a este estado del material como forma expandida (E) o pretratada. La conductividad es inferior para membranas originalmente secadas a 80 °C, y a este estado se lo identifica como normal (N); reduciéndose aún más en membranas originalmente secadas a 105 °C, que se da en llamar forma contraída o *shrunk* (S) y a 120 °C que se identifica como posteriormente contraída o *further-shrunk* (FS).

Estas diferencias en la conductividad en función del pretratamiento de la membrana pueden explicarse en base a variaciones producidas en la microestructura del material. En la membrana en contacto con agua líquida a alta temperatura se produce el hinchamiento de los *clusters* iónicos a causa de la sorción de agua. Si seguidamente se enfría, el polímero mantiene el estado hinchado debido al agua incorporada, y si se lo somete a una inmersión posterior en agua líquida, aún a temperaturas menores a la del pretratamiento, retendrá un alto contenido de agua. Por el contrario, si la membrana se seca a alta temperatura los *clusters* iónicos colapsarán produciendo una contracción de la membrana que se mantendrá aún luego de enfriada. Una membrana secada a alta temperatura tenderá a sorber menos agua, y sólo recuperará una alta conductividad si se expanden los dominios hidrofílicos colapsados por inmersión en agua hirviendo.

### 2.1.2 Sorción de agua, metanol y etanol

A continuación se resumen los estudios previos sobre la sorción de agua, alcoholes y sus mezclas en membranas de Nafion.

#### Sorción de agua

En un trabajo de 2004, Mauritz y Moore<sup>63</sup> resumen el estado del conocimiento acerca de las propiedades morfológicas y fisicoquímicas del Nafion, incluyendo la sorción de agua en dicho material. Allí reseñan los resultados de diferentes autores, que midieron la sorción de agua en membranas de Nafion desde la fase vapor y desde la fase líquida, tanto en la forma ácida  $H^+$  como en la forma catiónica con diferentes cationes: Zawodzinski *et al.*<sup>64</sup>, Duplessix *et al.*<sup>65</sup> (ambos midieron la sorción de agua en fase vapor en membranas de Nafion 117 en su forma ácida), Steck y Yeager<sup>66</sup> (en las formas  $H^+$ , iones alcalinos, alcalino-terreos,  $Ag^+$ ,  $Tl^+$ ,  $Co^{2+}$  y

Zn<sup>2+</sup>) desde la fase líquida, Pushpa *et al.*<sup>67</sup> (formas H<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup> y N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>+</sup>) y Morris y Sun<sup>68</sup> (en la forma H<sup>+</sup>) ambas midieron la sorción desde la fase vapor en Nafion 117.

En todos estos estudios la sorción de agua se mide en términos del parámetro  $\lambda$ , definido como la relación entre el número de moles de sorbato (en este caso agua) a moles de grupos iónicos en la membrana (SO<sub>3</sub>H<sup>-</sup> en el caso de Nafion).

$$\lambda = \frac{n_w}{n_{SO_3H^-}} \quad (2.2)$$

Zawodzinski *et al.*<sup>64</sup> observaron que la sorción de agua desde la fase líquida es mayor que la sorción de agua desde la fase vapor a actividad de agua  $a_w=1$  en membranas de Nafion 117 en la forma ácida (H<sup>+</sup>), un fenómeno que se presenta en otros sistemas y se conoce como paradoja de Schroeder<sup>69</sup>. Estos autores también observaron que la sorción dependía del pretratamiento de las membranas, y atribuyeron este comportamiento a variaciones microestructurales del material.

Existen varios trabajos de otros autores sobre sorción de agua en membranas de Nafion, no mencionados en la revisión de Mauritz y Moore<sup>70-76</sup>. Los estudios de sorción de agua posteriores a dicha revisión han sido numerosos: Datta *et al.*<sup>77-79</sup>, Park y Yamazaki<sup>80</sup>, Burnett *et al.*<sup>81</sup>, Takata *et al.*<sup>82</sup>, Ramkumar y Mukherjee<sup>83</sup>, Onishi *et al.*<sup>84</sup>, Villaluenga *et al.*<sup>85</sup>, Guillermo *et al.*<sup>86</sup>; y aportaron las siguientes conclusiones a las ya mencionadas:

Miyake *et al.*<sup>74</sup> observaron que el Nafion 117 se deshidrata casi totalmente a temperaturas mayores a 100 °C. La sorción medida desde la fase vapor fue  $\lambda = 0,12$  (170 °C),  $\lambda = 0,19$  (150 °C) y  $\lambda = 0,38$  (120 °C).

Reucroft *et al.*<sup>76</sup>, realizaron extracciones con alcohol en una muestra de Nafion 117 a fin de obtener un polímero de menor peso molecular y observaron que este último sorbía menos agua, especialmente a  $a_w > 0.4$ .

Datta y *et al.*<sup>77</sup> midieron la sorción de agua en fase vapor en Nafion 112 entre 30 °C y 90 °C y observaron un aumento en el contenido de agua con la temperatura a  $a_w$  constante. Asimismo analizaron el efecto del pretratamiento, encontrando que la sorción disminuía desde  $\lambda = 12,5$  a  $\lambda = 10,7$  en membranas secadas al vacío a 110 °C y a  $\lambda = 9$  en membranas prensadas en caliente a 170 °C. La medida de la sorción en membranas prensadas en caliente es significativa por tratarse de un tratamiento que suele utilizarse en la preparación del MEA.

Burnett *et al.*<sup>81</sup> comprobaron que las membranas preparadas por *casting* sorben menos agua que la correspondiente membrana extrudada. También encontraron que la sorción

aumentaba con la temperatura para  $a_w < 0.8$ , pero a  $a_w > 0.8$  la sorción disminuía por encima de los 60 °C.

Onishi *et al.*<sup>84</sup> analizaron la paradoja de Schroeder en membranas de Nafion 117. Realizaron un cuidadoso estudio de las condiciones térmicas del pretratamiento de la membrana y encontraron que no existe diferencia entre la sorción desde líquido o vapor cuando el tratamiento es similar. Determinaron  $\lambda = 23 - 24$  a 30 °C cuando las membranas son prehechas, y  $\lambda = 13$  a 30 °C cuando las membranas son secadas previamente a 110 °C.

Los datos publicados de sorción de agua en membranas masivas de Nafion son abundantes y coherentes, indican que este parámetro varía en función de las variaciones microestructurales del material, y brindan una base sólida de comparación con la sorción en membranas delgadas, soportadas en diferentes sustratos, estudiadas en esta Tesis.

### **Sorción de metanol y etanol**

La información sobre sorción de alcohol es menos abundante que la de sorción de agua. Diversos autores midieron la sorción de metanol puro desde fase líquida y desde fase vapor a  $a_m=1$  en membranas de Nafion 117: Nandan *et al.*<sup>48</sup>, Skou *et al.*<sup>87</sup>, Hietala *et al.*<sup>88</sup>, Gates y Newman<sup>72</sup>, Rivin *et al.*<sup>73</sup>, Miyake *et al.*<sup>74</sup>, Datta *et al.*<sup>77,78, 90</sup>, Hallinan *et al.*<sup>91</sup> y Villaluenga *et al.*<sup>85</sup>.

Al igual de lo que sucede con la sorción de agua, es mayor la sorción de metanol desde la fase líquida que desde la fase vapor, por ejemplo Hallinan *et al.*<sup>91</sup> midieron:

$$\lambda_m(V) \approx 12 \text{ a } 30 \text{ °C} - \lambda_e(L) \approx 27 \text{ a } 30 \text{ °C}$$

Los valores de sorción, expresados en moles de sorbato por equivalente de polímero seco son similares para metanol y para agua.

Por otro lado, unos pocos autores midieron la sorción de etanol desde las fases vapor y líquida en membranas de Nafion 117.

Rivin *et al.*<sup>73</sup> midieron la sorción de etanol y metanol en fase vapor a 20 °C, fijando la actividad  $a_a$  del alcohol mediante el control de la relación de mezcla entre una corriente de N<sub>2</sub> gaseoso burbujeado a través del alcohol y una corriente de N<sub>2</sub> gaseoso de dilución, comprobando que el comportamiento variaba de acuerdo a la actividad del alcohol, siendo mayor la sorción de etanol que la de metanol a  $a_a < 0,5$  y viceversa.

Por su parte Jalani y Datta<sup>79</sup> también midieron la sorción de etanol y metanol en fase V a  $T$  ambiente en membranas de Nafion 117, fijando la actividad ( $a_a$ ) por medio de una corriente de

gas He burbujado a través del alcohol. Ellos obtuvieron mayor sorción de metanol que de etanol a  $a_a=1$ , confirmando la tendencia observada por Rivin *et al.*<sup>73</sup>.

### **Sorción de mezclas alcohol-alcohol**

La sorción de mezclas metanol-agua fue medida por algunos autores: Park y Yamazaki<sup>80</sup> midieron la sorción de mezclas metanol-agua de membranas de Nafion 117 inmersas en soluciones acuosas de metanol en un rango 1,5 M a 5 M, obteniendo incrementos de peso entre 46 % p/p y 68 % p/p respectivamente, siendo el incremento de peso de 40 % para membranas inmersas en agua pura. Los autores no midieron separadamente la sorción de ambos componentes.

Skou *et al.*<sup>87</sup> determinaron la sorción de mezclas metanol-agua en Nafion 117 en su forma  $H^+$  desde la fase líquida a 30 °C en todo el rango de composiciones y también lo hicieron Ren *et al.*<sup>92</sup>, Nandan *et al.*<sup>48</sup>, quienes también midieron la sorción de mezclas metanol-agua en fase vapor. Por su parte, Villaluenga *et al.*<sup>93</sup> midieron la sorción de mezclas metanol-agua hasta concentraciones de 75 % p/p de metanol en fase líquida para Nafion 117 a 25 °C en distintas formas iónicas ( $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $Cs^+$ ,  $Mg^{2+}$  y  $Ca^{2+}$ ).

Los autores encontraron que la sorción de mezclas, expresada en moles de sorbato por equivalente de polímero, era mayor que la sorción de los componentes puros, con un máximo para mezclas aproximadamente equimolares.

Es interesante señalar que esto se traduce en el hinchamiento producido en la membrana. Saito *et al.*<sup>94</sup> midieron el aumento de volumen en membranas de Nafion 117 ( $H^+$ ) pretratadas por secado a 110 °C durante 12 horas (forma contraída) inmersas en agua, solución  $x_I=0,5$  (siendo  $x_I$  la fracción molar de alcohol en agua) y metanol puro, obteniendo incrementos de volumen de 30 %, 130 % y 170 % respectivamente. Vale decir, el hinchamiento es mayor en la membrana inmersa en la mezcla equimolar que en la membrana inmersa en los componentes puros.

En lo que se refiera a la sorción de mezclas etanol-agua, Song *et al.*<sup>33</sup> midieron la sorción en membranas de Nafion 117 inmersas en soluciones acuosas con concentraciones en el rango 0,05 M a 8 M, encontrando también en este caso valores de sorción superiores a la de los componente puros.

Los resultados de sorción de mezclas agua – metanol de los autores citados son coincidentes, y muestran que hay un máximo en la sorción para una composición de mezcla aproximadamente equimolar ( $x_I = 0,5$  a  $0,6$ ), brindando la posibilidad de comparación de la

sorción de membranas delgadas analizadas en esta Tesis. Se realizará no obstante una medición de sorción desde una mezcla metanol-agua  $x_I=0,12$  (20 % p/p) en Nafion 117.

### **Coefficiente de partición**

Varios autores (Hallinan *et al.*<sup>91</sup>, Skou *et al.*<sup>87</sup>, Nandan *et al.*<sup>48</sup> y Gates y Newman<sup>72</sup>), midieron el coeficiente de partición (relación entre las concentraciones de alcohol en la membrana y en el medio exterior) de la membrana inmersa en mezclas metanol-agua en fase líquida. Hallinan *et al.*<sup>91</sup> y Skou *et al.*<sup>87</sup> lo determinaron haciendo un seguimiento de la difusión de una mezcla metanol-agua a través de una membrana de Nafion mediante la técnica de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier – reflectancia total atenuada (FTIR-ATR). Por su parte, Skou *et al.*<sup>88</sup> determinaron la sorción de agua y metanol en todo el rango de composiciones por medio del análisis de <sup>1</sup>H RMN del evaporado de las membranas secadas al vacío, posterior a su inmersión en las mezclas metanol-agua hasta alcanzar el equilibrio.

### **2.1.3 Conductividad eléctrica en agua y mezclas de alcohol – agua**

Como ya se señaló en el punto 2.1.1, la membrana de Nafion constituye un medio heterogéneo, con *clusters* iónicos conductores distribuidos en la matriz aislante fluorocarbonada. Cuando está seca, la membrana de Nafion se comporta como un aislante y recién al hidratarse se vuelve conductora, variando su conductividad en función del contenido de agua.

El modelo de conducción más simple se deriva de considerar a la membrana como una estructura porosa, con una fracción de volumen que no contribuye a la conductividad (matriz fluorocarbonada). En este caso, la teoría de la percolación puede aplicarse al transporte de protones, de acuerdo a la ley de conductividad ( $\kappa$ ):

$$\kappa = \kappa_0 (\tau - \tau_c)^{t_e} \quad (2.3)$$

siendo  $\kappa_0$  la conductividad específica de la fase conductora,  $\tau$  su fracción volumétrica y  $\tau_c$  la fracción volumétrica crítica, que se supone teóricamente  $\tau_c = 0,15$ <sup>96</sup>. Para una membrana de Nafion 117 (1.100 g·eq<sup>-1</sup>), Gavach *et al.*<sup>97</sup> obtuvieron buen acuerdo con esta teoría sólo para bajos contenidos de agua sorbida, con  $t_e = 1,53$  para una membrana en la forma ácida (H<sup>+</sup>). Aplicando la misma teoría y también para bajos valores de hidratación, Hsu y Girkke<sup>98</sup> obtuvieron  $t_e = 1,5$  para una membrana de Nafion 125 (1.200 g·eq<sup>-1</sup>) equilibrada con iones Na<sup>+</sup>. Para valores de hidratación altos, la variación de la conductividad de la membrana no sigue esta ley teórica<sup>97</sup>, siendo mayor a la predicha por la teoría de la percolación.

Una explicación plausible para este efecto es considerar que para la membrana de Nafion en la forma ácida ( $H^+$ ) con altos grados de hidratación, la conducción de protones se lleva a cabo principalmente según el mecanismo de Grotthuss o de translocación<sup>99</sup> entre las moléculas de agua sorbidas en ella. En presencia de agua, tanto los protones como los grupos sulfónicos de la membrana están hidratados, y la energía de atracción protón – grupo fijo se reduce facilitando la conducción de protones por translocación.

Las medidas de conductividad eléctrica obtenidas por medio de la técnica de impedancia de corriente alterna en membranas de Nafion ( $H^+$ ) muestran diagramas de Nyquist, en el rango de frecuencias de 1 Hz a 1 MHz, compuestos sólo de una región prácticamente lineal (puramente resistiva) para altos grados de hidratación. Para bajos grados de hidratación, en cambio, el diagrama de Nyquist muestra un semi-círculo en la zona de altas frecuencias (comportamiento resistivo–capacitivo).

Se considera que el paso determinante del proceso de difusión-migración del contra-ion en la membrana es la reacción de transferencia iónica elemental entre dos sitios adyacentes<sup>6</sup>. Por otro lado, en las membranas de Nafion con diferentes grados de hidratación, se producen cambios en la microestructura del material, ya detallados en el punto 2.1.1 que a su vez generan cambios en las barreras al transporte que el contra-ión debe vencer para trasladarse.

En condiciones de baja hidratación existen barreras energéticas variables para la transferencia iónica entre sitios adyacentes, según como se encuentren esos sitios ubicados en la microestructura del material y esto producirá acumulación de iones en determinadas regiones, generando un comportamiento capacitivo-resistivo. Con alta hidratación todos los sitios se vuelven energéticamente equivalentes para la reacción de transferencia iónica y el comportamiento se vuelve puramente resistivo<sup>6</sup>. El umbral de contenido de agua en que se produce este cambio de comportamiento fue establecido en  $\lambda=6$  por Yeo *et al.*<sup>100</sup> y en  $\lambda=7$  por Pourcelly *et al.*<sup>101</sup>.

Slade *et al.*<sup>102</sup> realizaron una detallada revisión bibliográfica de las medidas de conductividad protónica en membranas de Nafion de (peso equivalente 1.100 g·eq<sup>-1</sup> publicadas hasta el 2002. La mayoría de los estudios utilizaron técnicas de espectroscopía de impedancia electroquímica de corriente alterna, aunque algunos utilizaron técnicas de corriente continua. Algunos grupos evaluaron el desempeño de la membrana “in situ” en una celda de combustible utilizando la técnica de impedancia AC, y la técnica de pulso de corriente. Las mediciones de conductividad se realizaron en una variedad de medios incluyendo H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 M, HCl 2 M, agua

líquida y en fase vapor en un rango de temperatura entre 20 °C y 95 °C. Esta variedad de condiciones de medición da como resultado un amplio rango de valores de conductividad.

Kreuer *et al.*<sup>103</sup> demostraron que la movilidad protónica a contenidos de agua  $\lambda < 12$  es muy similar a la movilidad del agua y establecieron  $\lambda = 22$  como la condición óptima en términos de máxima conductividad protónica en las membranas de Nafion obtenidas por extrusión. Estos autores demostraron mediante la comparación con un ionómero poliaromático homogéneamente sulfonado, que la separación de fases en el Nafion producía un incremento de un orden de magnitud en la movilidad de protones y de agua.

Lee *et al.*<sup>104</sup> encuentran que la conductividad varía con el espesor de la membrana, por ejemplo, la conductividad de membranas equilibradas con vapor a  $a_w = 0,95$  a 80 °C pasa de 0,07 S·cm<sup>-1</sup> en Nafion 117 (178 μm) a 0,09 S·cm<sup>-1</sup> en Nafion 115 (125 μm), y a 0,11 S·cm<sup>-1</sup> en Nafion 112 (50 μm). La explicación de estos resultados es que las membranas más gruesas necesitan más tiempo para sorber agua desde la fase vapor llegando al equilibrio, de lo cual se infiere que las membranas de Nafion 117 y 115 no alcanzaron el equilibrio durante las medidas.

Gardner y Anantaraman<sup>105</sup>, encontraron un comportamiento anisotrópico en la conductividad del Nafion, observando que en membranas de Nafion 117 a  $a_w = 1$  la conductividad superficial es de 0,086 S·cm<sup>-1</sup>, mientras que la conductividad perpendicular a la superficie depende linealmente de la presión. Esto tendría consecuencias importantes por la posibilidad de generar pérdidas de energía en la dirección tangencial a causa de la menor resistencia en comparación con la dirección normal. Gardner y Anantaraman sugirieron que la anisotropía podría deberse a la formación de *clusters* iónicos cercanos a la interfase o bien a la orientación de las cadenas poliméricas durante la extrusión. Silva *et al.*<sup>106</sup>, en cambio, encontraron un comportamiento isotrópico en membranas de Nafion 112, 115 y 117 sumergidas en agua líquida, ya que al medir su conductividad normal y tangencial obtuvieron resultados similares.

Saito *et al.*<sup>107</sup> estudiaron la influencia de la presencia de alcohol sorbido en la conductividad protónica de membranas de Nafion en su forma ácida, midiendo la conductividad de membranas de Nafion 117, pretratadas a 110 °C durante 12 horas (forma S) a temperatura ambiente equilibradas con agua, metanol y etanol puro y mezcla agua – metanol ( $x_1 = 0,5$  o 64 % p/p de metanol). Demostraron que la presencia de alcohol sorbido en las membranas de Nafion reduce significativamente la concentración de protones y la movilidad de los mismos, reduciendo en consecuencia la conductividad. La conductividad protónica varía en función del tamaño del grupo alquil del alcohol sorbido, variando desde 0,07 S·cm<sup>-1</sup> para una membrana equilibrada en agua a 0,01 S·cm<sup>-1</sup> para una membrana inmersa en metanol puro y a 0,002 S·cm<sup>-1</sup> para una

membrana inmersa en etanol puro. Estos autores observaron un comportamiento similar para membranas sorbidas con mezclas alcohol-agua, ya que una membrana de Nafion 117 inmersa en una mezcla metanol en agua equimolar sólo alcanza una conductividad de  $0,014 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ .

#### 2.1.4 Permeación de metanol y etanol

Resumimos a continuación los resultados conocidos para la permeación de metanol y etanol en membranas de Nafion.

##### Permeabilidad de metanol

Los estudios de permeabilidad de metanol realizados por Saito *et al.*<sup>107</sup> en distintas membranas perfluorosulfonadas comerciales, demostraron que el coeficiente de permeabilidad aumenta a medida que se reduce el peso equivalente del ionómero, o lo que es lo mismo, a medida que se incrementa la capacidad de intercambio iónico del mismo, tal como se observa en la tabla 2.2.

**Tabla 2.2** – Permeabilidad de metanol desde una solución 10 % p/p a 30 °C (Ref. 107).

Membrana	CII / $\text{meq}\cdot\text{g}^{-1}$	$P_m / 10^{-6} \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$
Nafion 117	0,9	1,93
PFSI (B)	0,9	1,7
PFSI (B)	1,0	2,05
PFSI (B)	1,1	2,13
PFSI (A)	0,95	2,2
PFSI (A)	1,05	2,5

Esto fue interpretado por los autores señalando que las moléculas de metanol penetran en los dominios hidrofílicos para formar las regiones de *clusters* iónicos junto con las moléculas de agua y los grupos sulfónicos, difundiendo a través de dichas regiones.

La variación de permeabilidad observada en membranas ionoméricas perfluorsulfonadas de CII similar demuestra que el coeficiente de permeabilidad depende además de la estructura del polímero. Diferencias de longitud en las cadenas principales y/o laterales pueden modificar el tamaño y distribución de los *clusters* iónicos induciendo cambios en la velocidad de transporte

de metanol. La permeabilidad de metanol en membranas de Nafion 117 fue estudiada por varios autores<sup>17,108-119</sup> en relación al desempeño en celdas de combustible. Algunos de ellos<sup>113-119</sup> midieron sólo a temperaturas cercanas a la ambiente, en un rango de 20 °C a 30 °C, otros extendieron sus mediciones hasta 40 °C<sup>112</sup>, 60 °C<sup>109,110</sup>, 70 °C<sup>108</sup> y algunos autores midieron en el rango desde temperatura ambiente hasta temperaturas mayores a los 100 °C<sup>17,111</sup>. Existe una gran dispersión de resultados, motivo por el cual decidimos realizar nuestras propias mediciones de permeabilidad de metanol en membranas de Nafion 117. La comparación de nuestros resultados con los valores publicados nos permitirá evaluar nuestro sistema de medición antes de pasar a medir la permeabilidad de otros polímeros alternativos de los cuales no se cuenta con datos publicados.

### **Permeabilidad de etanol**

Song *et al.*<sup>33</sup> midieron la permeabilidad de etanol a través de una membrana de Nafion 115 (125 µm) por la técnica de celda de dos compartimientos, a 75 °C y a distintas concentraciones de etanol en el compartimiento emisor, midiendo la concentración de etanol en el compartimiento receptor por cromatografía gaseosa. Por su parte Kontou *et al.*<sup>31</sup>, midieron la permeación de etanol en un rango de temperaturas entre 30 °C y 90 °C, en un MEA preparado con una membrana de Nafion 115 por prensado en caliente a 140 °C y 100 kg·cm<sup>-2</sup>. Utilizaron una estación de testeo de celdas, circulando a través del compartimiento anódico soluciones de etanol en agua 2 M (6,5 p/p) y 4 M (13 % p/p), con un caudal de 0,2 ml·min<sup>-1</sup>. No se aplicó corriente durante la experiencia y se mantuvo una presión estable de 1 atm. Al llegar al compartimiento catódico el efluente era evaporado en una línea de calentamiento y analizado por cromatografía gaseosa para obtener la concentración de etanol. Por su parte, Andreadis y Tsiakaras<sup>32</sup> desarrollaron un modelo matemático para simular el transporte de masa en una celda de etanol con un MEA de PtRu/Nafion115/Pt, y analizaron la influencia de parámetros de la celda en la velocidad de permeación de etanol, validando los resultados del modelo con medidas experimentales. Los autores observaron que la permeabilidad de etanol aumenta considerablemente con el aumento de la concentración de alimentación de etanol. Con este parámetro fijo, el aumento de la densidad de corriente de la celda provoca una considerable reducción en el *crossover* de etanol, ya que la mayor parte del alcohol que ingresa se oxida en el ánodo. Finalmente hallaron que la permeabilidad es sólo muy levemente afectada cuando se duplica el espesor de la capa catalizadora.

Xue *et al.*<sup>49</sup> midieron el coeficiente de permeabilidad de metanol y etanol en membranas de Nafion 117, pretratadas por secado al vacío a 100 °C durante 24 h, correspondiente a una

estructura “comprimida” y posterior inmersión en agua a temperatura ambiente, midiendo una sorción de agua  $\lambda = 24,4$  a 25 °C. La medición de la permeabilidad se realizó en una cámara de dos compartimientos, con una concentración de 10 % p/p de alcohol en el compartimiento emisor y a una temperatura de 22 °C.

Aunque el número de mediciones publicadas de permeabilidad de etanol es inferior al de los datos publicados de metanol, también se observa en este caso una importante dispersión, que puede atribuirse sobre todo a diferencias en los pretratamientos efectuados a las membranas. Ante la escasez de datos y su dispersión, decidimos medir la permeabilidad de etanol en Nafion 117 en el mismo rango de temperaturas en que se midió la de metanol, lo cual permitirá comparar ambos resultados.

### 2.1.5 Propiedades mecánicas

Tang *et al.*<sup>120</sup> midieron las propiedades elásticas de membranas de Nafion 117 hidratadas, encontrando un rango de valores de módulo de Young,  $E$ , entre 0,090 GPa y 0,25 GPa dependiendo de la hidratación.

Alberti *et al.*<sup>121</sup> realizaron un exhaustivo trabajo en el que una vez pretratadas en la forma usual, (inmersión en H<sub>2</sub>O 3 % p/p hirviendo / H<sub>2</sub>O hirviendo / H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 M hirviendo / H<sub>2</sub>O hirviendo), sometieron a membranas de Nafion 117 a variados y prolongados tratamientos térmicos e hidrotérmicos, midiendo la sorción de agua ( $\lambda$ ), módulo de Young y elongación hasta rotura. Estos resultados se resumen en la tabla 2.3.

**Tabla 2.3** Propiedades mecánicas de membranas de Nafion 117 a 20 °C (Ref. 121).

Tratamiento previo	$\lambda$	$E$ (MPa)	Elongación hasta rotura ( $a_w=1$ ) / %
	21,2	33,0	507
360 h a 100 °C	10	125,0	530
672 h a 140 °C	12,2	115,0	661
15 h a 120 °C	12,6	90,0	584

En cuanto a las propiedades mecánico-dinámicas, Eiseberg *et al.*<sup>122</sup> encontraron tres picos de relajación en Nafion en su forma ácida (H<sup>+</sup>), identificados como  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$  localizados aproximadamente a 110 °C, 20 °C y -100 °C respectivamente, siendo los dos últimos dependientes del contenido de agua. El pico  $\alpha$  fue asignado a la transición vítrea ( $T_g$ ) de las regiones polares y el pico  $\beta$ , originalmente asignado a la transición vítrea de las regiones polares,

fue luego reasignado a la transición vítrea de la matriz no-iónica del Nafions. El pico  $\gamma$  fue asignado a movimientos moleculares de corto alcance de la cadena central fluorocarbonada.

### **2.1.6 Nafion: resumen de propiedades de sorción de agua y alcohol en membranas delgadas**

En esta sección se describen las propiedades de membranas de Nafion de espesores inferiores a 1  $\mu\text{m}$  soportadas sobre distintos sustratos.

Krttil *et al.*<sup>123</sup> utilizan por primera vez una microbalanza de cristal de cuarzo (MBC) para determinar la sorción de agua en membranas delgadas (20 nm a 80 nm) de Nafion preparadas por *casting* sobre el cristal de la microbalanza (sustrato oro). Para ello la película se equilibra en una corriente de aire humidificado, determinándose la sorción en todo el rango de actividades, a 25 °C. La motivación de los autores era el estudio del mecanismo de la difusión de agua en membranas de Nafion parcialmente hidratadas, ya que la medición con MBC brindaba la posibilidad de medir la cinética de sorción y desorción de agua en las películas así preparadas. Los autores comprobaron que una película por debajo de los 100 nm tardaba menos de una hora en equilibrarse con agua en fase vapor y determinaron valores de sorción similares a los publicados en membranas masivas. En otro trabajo, Yamamoto *et al.*<sup>124</sup> estudiaron la sorción de agua en membranas masivas y delgadas de un polímero perfluorosulfonado comercial de Hyflon Ion de 860  $\text{g}\cdot\text{eq}^{-1}$ . La sorción en la membrana delgada (1.5  $\mu\text{m}$ ) se determinó con MBC, formando la película por *casting* sobre el cristal. Sus resultados muestran, al contrario de los de Krttil *et al.*, una sorción menor en la película delgada respecto de la membrana masiva.

Murthi *et al.*<sup>125</sup> y Dura *et al.*<sup>126</sup> estudiaron mediante la técnica de reflectometría neutrónica la sorción de agua en membranas de unos 50 nm de espesor, preparadas por *spin coating* sobre sustratos  $\text{SiO}_2$ , oro y Pt. Sus resultados son muy interesantes, ya que analizan la influencia del sustrato sobre el cual se forma la película de Nafion y encuentran capas ricas en agua en el polímero adyacente a la superficie y discuten la estructura de estas capas.

Sun y Okada<sup>127</sup> estudiaron mediante la técnica de microbalanza de cuarzo la sorción de diversos alcoholes desde la fase vapor en membranas delgadas de Nafion en un rango de 250 nm a 900 nm preparadas por *casting* sobre el cristal. Trabajaron con mezclas de alcohol en fase vapor y  $\text{N}_2$ , con actividades de alcohol en fase vapor muy bajas, con un máximo de actividad 0,02 para metanol y 0,03 para etanol.

## 2.2 Comparación del Nafion con otras membranas conductoras de protones

Tal como se señaló en el punto 1.2.1, las membranas de Nafion son las más usadas en celdas de combustible de H<sub>2</sub> y también de alcohol directo, por su alta conductividad y sus buenas resistencia mecánica y química, que se traduce en su comprobada alta duración; y a pesar de sus desventajas principales, la deshidratación a temperaturas mayores a 100 °C, la alta permeabilidad de alcohol y alto costo.

Hay una gran cantidad de trabajos de investigación en marcha para el desarrollo de una variedad de membranas conductoras de protones alternativas al Nafion. A continuación se realizará sólo una breve reseña de los diferentes materiales actualmente en estudio. Smitha *et al.*<sup>5</sup> resumen algunas propiedades: capacidad de intercambio iónico (CII), espesor, sorción de agua ( $\lambda$ ) y conductividad específica ( $\sigma$ ), de membranas de intercambio de protones disponibles en el mercado, tal como se muestra en la tabla 2.4:

**Tabla 2.4** – Propiedades de membranas comerciales de intercambio de protones (Ref. 5).

Membrana	Tipo	CII / meq·g <sup>-1</sup>	Espesor ( $\delta$ ) / $\mu\text{m}$	$\lambda$	$\sigma$ (30 °C $a_w=1$ ) / S·cm <sup>-1</sup>
Asahi – K-101	Poliarilen sulfonado	1,4	240	24	0,0114
Asahi – CMV	Poliarilen sulfonado	2,4	150	25	0,0051
Asahi – DMV	Poliarilen sulfonado	Sin datos	150	S/datos	0,0071
Asahi Flemion	PFSA	Sin datos	150	S/datos	S/datos
DuPont N 117	PFSA	0,9	200	16	0,0133
DuPont N 901	PFSA	1,1	400	5	0,0114
Pall RAI R-1010	PFSA	1,2	100	20	0,0333

Los materiales actualmente en desarrollo pueden clasificarse en:

- Perfluorados, como PFSA (polibencensulfonamida), PFCA (ácido caboxílico perfluorado).
- Parcialmente fluorados, como PVDF-g-SPS (perfluoruro de vinilideno injertado con poliestireno sulfonado).
- No fluorados, como sPEEK (poli eter eter cetona sulfonado), sPPBP poli-(4-fenoxibenzoil-1,4-fenileno) sulfonado.

- Membranas de compósitos orgánico-inorgánicos.
- Polímeros básicos dopados con ácido.

La tabla 2.5 compara la estructura, propiedades y desempeño “in situ” de algunos tipos de membranas en comparación con las membranas de Nafion.

**Tabla 2.5** – Estructura, propiedades y desempeño in situ de materiales de membrana (Ref. 5).

Clasificación	Estructura	Propiedades físicas	Desempeño in situ
Perfluoradas PF	Cadenas base fluorcarbonadas. Cadenas laterales fluoradas. <i>Clusters</i> iónicos constituidos por grupos $-SO_3^-$ unidos a las cadenas laterales.	Membranas fuertes y estables en medios oxidantes y reductores.	Duración hasta 60.000 hs. $\sigma = 0,2 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ en membranas bien humidificadas a T de operación de PEMFC. Resistencia de celdas $R=0,05 \text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$ para membranas de $100 \text{ }\mu\text{m}$ ; con pérdida de voltaje de sólo $50 \text{ mV}$ a $1 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ .
Parcialmente fluoradas	Estructura base fluorcarbonada. Cadenas laterales hidrocarbonadas lineales o aromáticas injertadas en la estructura base, pueden ser modificadas.	Membranas relativamente fuertes comparadas con FC, pero se degradan rápidamente.	Menos durables que PF. Bajo desempeño. Con modificaciones apropiadas se logra conductividad similar a PF.
No fluoradas hidrocarbonadas	Estructura base hidrocarbonada, modificada con grupos polares.	Buena resistencia mecánica. Baja estabilidad química y térmica.	Baja conductividad protónica. Baja durabilidad, a causa del hichamiento por incorporación de los grupos polares dentro de la estructura base.
No fluoradas aromáticas	Base aromática, modificada con grupos polares / sulfónicos.	Buena resistencia mecánica. Estabilidad química y térmica aún a altas temperaturas.	Buena absorción de agua. Conductividad protónica relativamente alta. sPPBP 65 % moles sulfonados tiene $\sigma = 0,01 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ retenido aún a $T > 100 \text{ }^\circ\text{C}$ <sup>128</sup> .
Ácido - base	Incorporación de compuestos ácidos dentro de un polímero básico.	Estable en medios oxidantes, reductores y ácidos. Alta estabilidad térmica.	Buena estabilidad dimensional. Conductividad protónica comparable al Nafion. Durabilidad de membranas aún no probada.

Los polímeros clasificados como parcialmente fluorados están constituidos por cadenas principales alquil-perfluoradas (teflón) y cadenas laterales estables (por lo general aromáticas aunque hay algunas variedades con cadenas no aromáticas) conteniendo un grupo sulfónico. Con estos materiales se intenta combinar las buenas propiedades del Nafion, principalmente la buena conductividad y la estabilidad mecánica y química con la mayor estabilidad térmica de los sistemas aromáticos. Zhanga *et al.*<sup>129</sup> revieron una serie de polímeros PVDF-g-SPS, identificando estructuras con separación de microfases: el polímero posee canales iónicos orientados aleatoriamente embebidos en la matriz hidrofóbica PVDF. Los autores señalan que pueden obtenerse CII de hasta  $2,75 \text{ meq}\cdot\text{g}^{-1}$  y alta resistencia al hinchamiento con agua, además de conductividades protónicas superiores al Nafion en el rango de 30 °C a 120 °C.

Por su parte, los materiales no fluorados hidrocarbonatos lineales tienen la ventaja frente al Nafion de su menor costo, disponibilidad en el mercado y su facilidad para la introducción de grupos laterales con sitios polares para incrementar la sorción de agua. A fin de mejorar la estabilidad a altas temperaturas, se pueden incorporar hidrocarburos aromáticos en forma directa dentro de la estructura base del polímero hidrocarbonado o pueden modificarse grupos del polímero base para volverlos conductores de protones.

Ejemplos de esta clase de materiales son los polímeros de la familia de los poli-aril-éter (PAE), conocidos por su alta resistencia mecánica y química, y su estabilidad a alta temperatura funcionalizados por adición de grupos protogénicos para convertirse en materiales aptos para la constitución de membranas PEM. Existen diversas variedades de PAEs conteniendo sulfonas (PES), cetonas (PEEK) o nitrilo (PEN) entre otras. El desarrollo de ionómeros conductores a partir de polímeros PAE puede ocurrir por varias vías, a saber: síntesis de polímeros PAE sulfonados, sulfonación de polímeros comerciales disponibles, tal el caso del s-PEEK, copolimerización directa de monómeros sulfonados y PAEs o introducción de grupos sulfónicos por litación de una polisulfona comercial<sup>14</sup> entre otros. Se han explorado diversos materiales de este tipo tales como poliarilensulfonas sulfonadas<sup>15, 16</sup>.

El ionómero s-PEEK, pese a contar con buenas propiedades en términos de conductividad, permeación y bajo costo, se ve afectado por un considerable hinchamiento. Las propiedades de membranas de base poli aril éter, como las membranas de ionómero poli sulfona o poli imida parecen más promisorias.

Los polímeros ácido base son polímeros que tienen sitios básicos como grupos alcohol, eter, imina, amida o imida, que se protonan con ácidos fuertes o medianamente fuertes. El polímero básico actúa como un aceptor de protones.

Por lo general se emplean polímeros aromáticos resistentes a la alta temperatura a los cuales se incorpora un grupo ácido, por lo general sulfónico, a su estructura o por dopado, en general con  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Pertenecen a este grupo y han despertado interés las poliimidazoles, polifenileno y polifosfaceno<sup>17</sup>. Por otro lado resultan muy promisorios y son muy estudiados los polibenzoimidazoles, una familia de polímeros neutros dopados con ácido fosfórico, entre los cuales se encuentra el poli [2-2'-(m-fenileno)-5-5' bibenzoimidazol] (PBI, Celazole<sup>18,19</sup>, poli [2,5-benzoimidazol] (ABPBI)<sup>20</sup>, y materiales compuestos de estos polímeros con rellenos inorgánicos<sup>21-23</sup>. Con estos polímeros pueden lograrse alta conductividad protónica y baja permeabilidad a alcohol, siendo el coeficiente de permeabilidad de metanol y etanol en PBI y ABPBI un orden de magnitud inferior al de Nafion. Ya existen en el mercado membranas y conjuntos membrana electrodos de estos materiales para su utilización en celdas de combustible de  $\text{H}_2$  y especialmente de alcohol directo, aunque aún subsisten dudas sobre su durabilidad.

Según ha sido reportado, la conductividad protónica del PBI solo alcanza el rango operativo de las aplicaciones móviles y estacionarias ( $0,05 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) a temperaturas por encima de  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ . Para superar este límite sería necesario aumentar el grado de dopado, en detrimento de sus propiedades mecánicas, o bien encarar diversas variantes tales como la inclusión de rellenos inorgánicos y hetero-poli-ácidos, o el dopado *in situ* durante el proceso de *casting*.

Recientemente Fumatech y BASF desarrollaron y están comercializando membranas de polibenzoimidazol entrecruzado *crosslinked* con buenas propiedades y aplicables en un amplio rango de temperatura. Las potencialidades de estos sistemas nuevos para DAFC aún no parecen haber sido totalmente explorados.

En los materiales compósitos de Nafion la permeación de alcohol disminuye debido al aumento de la tortuosidad y se pueden lograr materiales que operen a temperaturas mayores a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  por medio de la funcionalización de la superficie del relleno, que permite aumentar la retención de agua<sup>6-13</sup>.

Ruffmann *et al.*<sup>36</sup> propusieron un material en el que el relleno se formaba *in situ*, con sílice sintetizada dentro de la membrana por medio de una técnica sol-gel a partir de precursor tetraetil-orto-silicato. La funcionalización ácida de la superficie del relleno promovió la retención de agua a temperaturas mayores a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ .

## 2.3 Membranas alcalinas

En esta sección se resumen resultados obtenidos del estudio de membranas alcalinas empleadas en celdas de combustible de alcohol directo, tomados principalmente de un muy completo y reciente review de Antolini y Gonzalez<sup>24</sup>.

### 2.3.1 Tipos de membrana

Xing y Savadogo<sup>95</sup> estudiaron la posibilidad de utilizar PBI dopado con álcali para su uso en celdas de combustible, encontrando conductividades en el rango de  $5 \cdot 10^{-5}$  a  $0,1 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ . La mayor conductividad la obtuvieron con PBI dopado en KOH 6 M a  $90 \text{ }^\circ\text{C}$ . Observaron además que la conductividad se reducía en presencia de carbonato de potasio, y que este factor podía afectar el desempeño de la celda.

Hou *et al.*<sup>157</sup> prepararon y caracterizaron membranas de PBI dopado con KOH para celdas de combustible alcalinas de alcohol directo, obteniendo buena estabilidad mecánica y térmica, encontrando además KOH libre y combinado en la matriz de PBI, lo cual ayudaba a la conducción iónica.

Entre las membranas conductoras alcalinas más promisorias se encuentran los polímeros fluorados. Varcoe *et al.*<sup>43</sup> desarrollaron membranas con alta estabilidad química y térmica introduciendo grupos amonio cuaternarios en membranas de poli(tetrafluoreteno-co-hexafluorpropileno (FEP) por medio de injerto inducido por radiación *radiation grafted*. Presentaron conductividad en el rango  $0,01$  a  $0,035 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  ( $20 \text{ }^\circ\text{C}$  a  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ ) a  $a_w=1$ , aunque tuvieron baja resistencia mecánica. Los autores reemplazaron entonces el material base FEP por poli(etilen-co-tetrafluoretileno) ETFE y esta membrana tuvo un promisorio desempeño, con conductividad  $0,03 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  a  $a_w=1$ , lo cual es un valor muy aceptable para un polímero alcalino sin incorporación de hidróxidos metálicos. Las desventajas de los polímeros fluorados son los procedimientos complicados de síntesis y el alto costo, de ahí que varios investigadores intentaron desarrollar membranas de polímeros no fluorados.

El alcohol polivinílico (PVA) es un polímero hidrofílico de bajo costo, que fue probado como base de membranas AEM. Injertando por radiación quitosan cuaternizado (HACC) en una matriz de alcohol polivinílico cuaternizado (QAPVA) se lograron membranas de  $0,01 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ . Xiong *et al.*<sup>163</sup> prepararon una serie de membranas QAPVA, de PVA cuaternizadas con cloruro de 2,3-epoxi-propil-tri-metil-amonio, con posterior entrecruzado químico con glutar-aldehído

(GA). Estas membranas tuvieron baja resistencia mecánica, y los autores procuraron mejorar este parámetro combinando el polímero QAPVA con HACC (quitosano cuaternizado).

Cuaternizando con trietilamina (TEA) un co-polímero de base poli-epicloridrina se lograron membranas con conductividad mayor a  $0,01 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  en soluciones de KOH. Posteriormente Sollogoub *et al.*<sup>164</sup> hicieron un entrecruzamiento fotoquímico de membranas de base poli-epicloridrina y con ellas consiguieron fabricar MEAs con una densidad de potencia de  $100 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$  a temperatura ambiente.

Wu *et al.*<sup>165</sup> prepararon membranas AEM compuestas de poli-(óxido 2,6-dimetil-1,4-fenilen9) (PPO) cloroacetilado (CPPO) y bromometilado (BPPO), siendo la composición óptima 30-40 % CPPO. Los autores obtuvieron conductividades de  $0,022$  a  $0,032 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Un simple tratamiento térmico permitió mejorar las propiedades mecánicas y térmicas, a través de la formación de una estructura parcialmente entrecruzada.

La adición de rellenos cerámicos a una base PVA, como PVA/TiO<sub>2</sub> permitió reducir el hinchamiento y, por ende, mejorar las propiedades térmicas y durabilidad, aumentar la conductividad y la retención de KOH. Xiang *et al.*<sup>166</sup> agregaron SiO<sub>2</sub> por reacción sol-gel con PVA cuaternizado con distinto contenido de tetraetoxisilanos (TEOS), obteniendo membranas con contenido de SiO<sub>2</sub> en el rango 5 % p/p a 20 % p/p. La mayor conductividad ( $0,014 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  a  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ ) y mínima permeabilidad de metanol se logró con un 5 % p/p de SiO<sub>2</sub>. Wu *et al.*<sup>167</sup> prepararon membranas híbridas de base PPO cuaternizada por reacción sol-gel con monofenil trietoxi silano (Eph) y TEOS. Las membranas tuvieron buena resistencia química y térmica y conductividad en el rango  $(1,0-8,5)\cdot 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ .

Comparadas con las membranas AEM fluoradas, las membranas híbridas tienen CII más alta, mayor resistencia mecánica y similar estabilidad alcalina y térmica, aunque menor resistencia al hinchamiento y menor conductividad.

Se han utilizado asimismo polímeros de la familia de los poli-aril-eter, de buenas propiedades mecánicas y bajo costo, como base para preparar membranas AEM y dentro de este grupo, la polisulfona cuaternizada (PSQ) resulta una alternativa promisoría. Las polisulfonas son polímeros de buen desempeño en términos de estabilidad térmica y química, que pueden modificarse por clorometilación y cuaternización. La clorometilación permite la modificación posterior, debido a la alta reactividad del grupo clorometilo unido a la cadena. La cuaternización, producida por tratamiento con una amina terciaria, permite luego del acondicionamiento en soluciones alcalinas, la formación de un hidróxido de amonio cuaternario que provee conductividad iónica a la membrana, e incluso aumenta su estabilidad<sup>77</sup>.

Otros materiales de membrana empleados en celdas alcalinas de alcohol directo son polímeros derivados de las polisulfonas, polímeros cuaternizados como polisiloxano con grupos amonio, poli-oxietilen metacrilatos con grupos amonio, cardo poli-éter-cetona cuaternizada (QPEK-C), cardo poli-éter-sulfona cuaternizada (QPES-C), y polivinildeno fluorado injertado por radiación, entre otros.

Wang *et al.*<sup>130</sup> estudiaron en detalle la reacción de clorometilación y cuaternización de una polisulfona de  $M_0 = 30.000$ . Cuaternizando una membrana preformada con diferentes aminas terciarias, obtuvieron a 24 °C la máxima conductividad ( $\sigma = 0,005 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) utilizando trimetilamina (TMA) y lograron aumentar la conductividad hasta  $0,028 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  por medio del uso de tetrametiletilendiamina (TMEDA) y bromoetano (BE) como agentes de cuaternización y entrecruzamiento de las cadenas poliméricas.

Existen en el mercado membranas alcalinas comercializadas por Tokuyama Corporation de bajo espesor (30  $\mu\text{m}$ ), buenas propiedades mecánicas, y cuyas especificaciones indican CII 1,7 meq·g<sup>-1</sup> y conductividad  $0,038 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  medida a 23 °C y  $a_w=0,9$ .

### 2.3.2 Resumen de propiedades termodinámicas y de transporte

En la tabla 2.6 se resumen las conductividades iónicas y la permeabilidad de alcohol de varias membranas AEM<sup>24</sup>.

**Tabla 2.6** – Conductividad y permeabilidad de alcohol en AEM (Ref. 24).

Alcohol	Membrana	$\sigma / \text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	$T / ^\circ\text{C}$	$P / \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$	$T / ^\circ\text{C}$
Metanol Etanol	ETFE injertado por radiación	$3,10^{-2}$	30	$0,6\cdot 10^{-6}$ $0,3\cdot 10^{-6}$	20
Metanol	QPEK-C	$1,6\cdot 10^{-3}$ $5,1\cdot 10^{-3}$	20 60	$P < 10^{-9}$	30
Metanol	QPES-C	$4,1\cdot 10^{-2}$ $9,2\cdot 10^{-2}$	25 70	$5,72\cdot 10^{-8}$ $1,23\cdot 10^{-7}$	25 70
Metanol	QAPVA entrecruzado	$(2,7 \text{ a } 7,3)\cdot 10^{-3}$	30	$(1,0 \text{ a } 4,1)\cdot 10^{-6}$	30
Metanol	QAPVA / HACC entrecruzado	$(0,3 \text{ a } 1,3)\cdot 10^{-2}$	60	$(0,6 \text{ a } 4,4)\cdot 10^{-6}$	30
Metanol	QAPVA / SiO <sub>2</sub>	$(3,5 \text{ a } 6,8)\cdot 10^{-3}$	30	$(0,9 \text{ a } 1,2)\cdot 10^{-6}$	30
Metanol Etanol	PVA / TiO <sub>2</sub>	$(0,3 \text{ a } 4,8)\cdot 10^{-2}$	30	$2,8\cdot 10^{-7}$ $2,8\cdot 10^{-7}$	25 25
Metanol	CPPO / BPPO	$(2,2 \text{ a } 3,2)\cdot 10^{-2}$	25	$(1,4 \text{ a } 1,5)\cdot 10^{-7}$	25
Metanol	CPPO / BPPO entrecruzado	$(2,2 \text{ a } 3,2)\cdot 10^{-2}$	25	$(1,0 \text{ a } 1,3)\cdot 10^{-7}$	25
Metanol	PBI	$1,8\cdot 10^{-2}$	25	$2,6\cdot 10^{-7}$	25
Etanol	PBI	$1,8\cdot 10^{-2}$	25	$6,5\cdot 10^{-7}$	25
Etanol	PBI	--		$(2,5 \text{ a } 8,6)\cdot 10^{-8}$	25

Puede observarse que se alcanzan a 70 °C conductividades iónicas de hasta 0,09 S·cm<sup>-1</sup> ó 0,05 S·cm<sup>-1</sup> a 30 °C. Varcoe *et al.*<sup>43</sup> demostraron que la conductividad no resultaba muy afectada por la presencia de aniones carbonato, por medio de la medición de la conductividad en membranas ETFE hidroxiladas y carbonatadas.

La evaluación de la permeabilidad de alcohol es crucial, ya que suelen utilizarse membranas AEM delgadas para minimizar la resistividad. Varcoe *et al.*<sup>43</sup> estudiaron las propiedades de sorción de alcohol de membranas AEM, observando que estas membranas presentan menor afinidad a los alcoholes que las membranas de Nafion 115, sobre todo en el caso del metanol. Estos autores encontraron un menor hinchamiento en las membranas AEM con respecto al Nafion. El aumento de espesor por inmersión en metanol fue de 47 % para Nafion, y de (20 % a 27 %) para membranas comerciales AEM. Los valores de aumento de espesor por inmersión en etanol fueron de 49 % y (22 % a 30 %) respectivamente.

#### **2.4 Comparación de celdas de combustible de alcohol directo con membranas ácidas y alcalinas**

Como ya se señaló en el punto 1.1.3, las celdas de combustible alcalinas de electrolito líquido fueron desarrolladas hace varias décadas, siendo uno de sus principales inconvenientes la reducción de desempeño provocada por la precipitación de carbonato / bicarbonato por reacción química de los iones oxhidrilo presentes en el electrolito con el dióxido de carbono presente en el aire o generado como producto de la oxidación del combustible, según las reacciones:



La reducción del desempeño de la celda se produce cuando los cristales precipitan en el interior de los poros del catalizador, bloqueando el acceso del electrolito y dañando considerablemente la capa activa. El empleo de electrolitos poliméricos de intercambio de aniones permitió reducir el problema de la precipitación de carbonatos metálicos al eliminar la presencia de cationes móviles en la membrana.

Si bien en los últimos años resurgió el interés por las celdas de combustible alcalinas, actualmente las DAFC en su mayoría utilizan membranas ácidas de intercambio de protones.

Las celdas alcalinas cuentan sin embargo con varias ventajas. La cinética de la reacción de reducción de O<sub>2</sub> está más favorecida en medio alcalino que en medio ácido permitiendo el uso de electro-catalizadores metálicos menos nobles y de menor costo tales como plata y níquel,

haciendo que la tecnología DA AEM FC sea potencialmente más económica comparada con la DA PEM FC, que emplea Pt como catalizador. Por otro lado la cinética de oxidación de alcohol podría mejorar en medio alcalino, mejorando el desempeño (relativamente bajo) de las DAFC. El desarrollo de nuevos catalizadores anódicos y catódicos es más promisorio en medio alcalino debido al amplio rango de opciones de materiales catalíticos y de soporte en comparación con el medio ácido, que ofrece una elección más limitada en lo que a materiales se refiere. Se investigaron metales alternativos al Pt, que mostraron un desempeño algunas veces comparable al Pt mismo<sup>24</sup>.

Como ya se señaló en la sección 1.2.3, las DAFC alcalinas brindan la ventaja adicional de reducir el *crossover* de alcohol al eliminar el arrastre electrosmótico ligado a los protones que migran del ánodo al cátodo en las DAFC ácidas. Finalmente, el hecho de que el medio alcalino sea menos corrosivo contribuye a reducir el costo al reducir la necesidad de empleo de materiales especiales de gran resistencia a la corrosión.

Tal como se detalló en la sección anterior, actualmente se están estudiando diversos materiales de membranas poliméricas con una conductividad aniónica aceptable y baja permeabilidad de alcohol, que abren un panorama promisorio para las celdas DAFC. No obstante, el análisis de los antecedentes revela que el Nafion es un material de excepcionales propiedades (conductividad, durabilidad), y aún con sus limitaciones no ha podido ser reemplazado por otro material. Un análisis de los datos publicados referidos a las propiedades relevantes del Nafion para aplicación a celdas de combustible de alcohol directo indica la conveniencia de medir algunas de estas propiedades, habida cuenta ya sea de la excesiva dispersión o la escasez de datos existentes. Éste es por lo tanto, uno de los objetivos de la presente tesis.

Consideramos que el conocimiento más profundo de las propiedades del Nafion, abarcando aspectos que aún no han sido suficientemente explorados, permitirá encarar nuevas estrategias para superar sus limitaciones y mejorar su desempeño en celdas DAFC. La microestructura de las membranas masivas de Nafion no esté completamente dilucidada, como lo demuestra el hecho de que recientemente Schmidt-Rohr y Chen<sup>59</sup>, a través de sus mediciones SANS y SAXS postularon un modelo de microestructura que difiere del modelo de Gierke *et al.*<sup>51,52</sup>, que era el modelo microestructural aceptado durante más de dos décadas.

Es importante la discusión de la relación estructura-propiedad del Nafion en películas submicrométricas soportadas sobre superficies sólidas, situación que corresponde a la película de ionómero que se forma sobre la superficie del catalizador en la región de tres fases del MEA.

Para ello es necesario medir propiedades de sorción e hinchamiento en este tipo de películas, y el análisis de la bibliografía muestra que hay muy pocos trabajos en este tema hasta ahora, sólo se hicieron medidas de sorción de agua en membranas de 20 nm a 80 nm sobre oro (cristal de MBC)<sup>123, 124, 127</sup>, y de 50 nm sobre SiO<sub>2</sub> y Pt<sup>125, 126</sup>. Falta medir la sorción de agua en membranas de espesores mayores, hasta 1 µm, en una mayor variedad de sustratos. En cuanto a la sorción de alcohol, sólo hay medidas a actividades  $a_w < 0,03$  en membranas de espesores 250 nm a 900 nm.

El análisis de antecedentes reafirma como objetivo de la presente Tesis, el estudio de las propiedades de sorción de agua y sus mezclas con metanol y etanol de membranas en un rango de espesores desde unos pocos nm hasta 1 µm sobre diversas superficies sólidas: Au, vidrio, Si, ITO y grafito. Los resultados obtenidos servirán para la mejor definición de parámetros que puedan incorporarse a modelos moleculares de transporte en la región de tres fases.

Es también un objetivo de la presente Tesis evaluar el desempeño de materiales alternativos al Nafion para membranas de celdas DAFC. Luego del análisis bibliográfico de los diversos materiales candidatos a reemplazar al Nafion en este tipo de celdas, consideramos a las membranas poliméricas conductoras de aniones como una de las alternativas más prometedoras, sobre todo porque la dirección del flujo de la especie iónica conductora OH<sup>-</sup> no genera arrastre electroosmótico de alcohol, reduciendo el *crossover*.

Dentro de los materiales aptos para membranas AEM, las PSQ constituyen una alternativa muy conveniente por su bajo costo y buenas propiedades. Si bien Wang<sup>130</sup>, obtuvo mayor conductividad en membranas cuaternizadas con entrecruzamiento en relación a una membrana simplemente cuaternizada por tratamiento con TMA; se decide como objetivo de esta Tesis estudiar las propiedades básicas de ésta última, dada la ausencia casi completa de datos publicados sobre este material.



### **3. Parte experimental**

En este capítulo se dan detalles de las técnicas experimentales utilizadas para determinar propiedades de membranas de Nafion y PSQ. Varios de los equipos utilizados han sido desarrollados en el laboratorio para los fines específicos (MBC para medidas de sorción, celdas para determinación de conductividad eléctrica, sistema de permeación de alcoholes), mientras que otras técnicas han sido implementadas con equipos comerciales.

### 3.1 Preparación de membranas

A continuación se describen los procedimientos para el acondicionamiento de las membranas comerciales y la preparación de membranas a partir de polímeros comerciales o sintetizadas en este trabajo de Tesis.

#### 3.1.1 Acondicionamiento de membranas comerciales de Nafion

Las membranas comerciales de Nafion 117 (Ion-Power) poseen un peso equivalente de  $1.100 \pm 40 \text{ g}\cdot\text{eq}^{-1}$ , o una capacidad de intercambio iónico de  $0,91 \pm 0,03 \text{ meq}\cdot\text{g}^{-1}$  calculada en base a la titulación ácido base de los equivalentes de ácido sulfónico del polímero; y un peso específico de  $1,97 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , medido a  $23 \text{ }^\circ\text{C}$  y  $a_w=0,5^{131}$ .

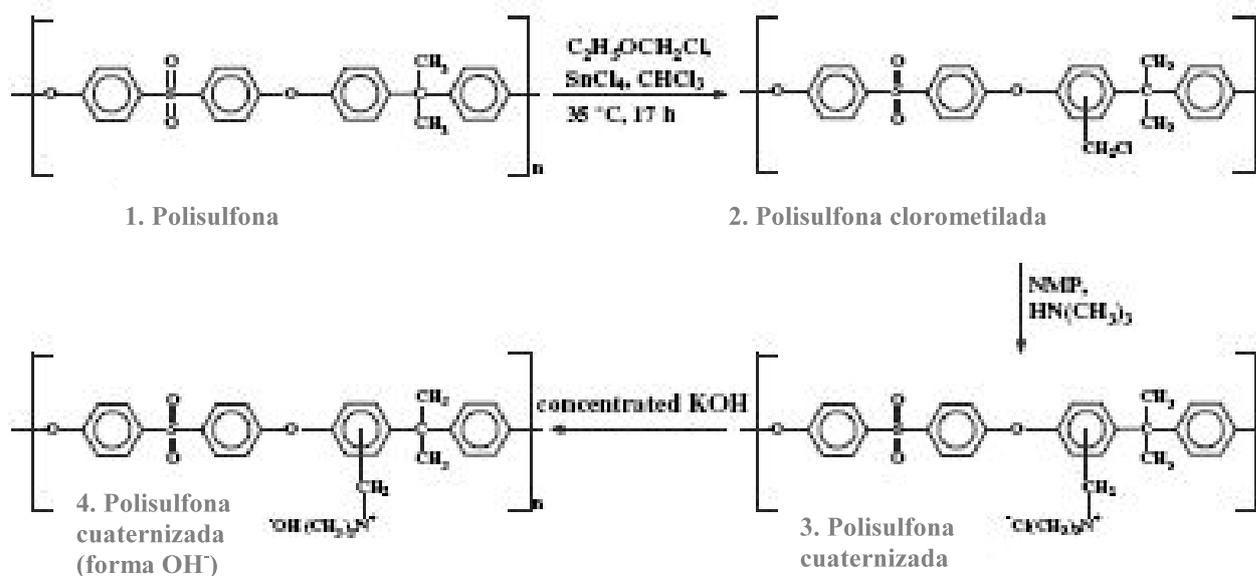
Previo a su uso las membranas se lavaron con  $\text{H}_2\text{O}_2$  3 % p/p a  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  durante una hora, se enjuagaron en agua hirviendo durante una hora, posteriormente se convirtieron a la forma ácida por inmersión en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 M a  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  durante una hora y finalmente se enjuagaron nuevamente en agua hirviendo durante una hora, guardándose inmersas en agua hasta su uso.

Se utilizaron reactivos de grado analítico sin purificación posterior:  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Merck) y  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Baker Analyzed). Se empleó agua deionizada y filtrada luego a través de un filtro Millipore para todas las operaciones incluidas en el presente capítulo.

#### 3.1.2 Síntesis de polisulfonas cuaternizadas y preparación de membranas alcalinas por *casting*

Las membranas de polisulfona cuaternizada (PSQ) fueron preparadas por el Dr. Patrick Nonjola en los laboratorios del Council for Scientific and Industrial Research (CSIR), Material Science and Manufacturing, (Pretoria, Sudáfrica), en el marco de una cooperación CONICET-CSIR.

La síntesis se realizó siguiendo un procedimiento de dos etapas<sup>132, 133</sup>, tal como se indica en la figura 3.1.



**Figura 3.1** – Preparación de membranas de polisulfona cuaternizada.

Una polisulfona comercial (Amoco Udel P-3500) se disolvió en cloroformo y luego se trató con cloro metil etil éter en presencia de un catalizador ácido de Lewis ( $\text{SnCl}_4$ ) a  $35\text{ }^\circ\text{C}$  durante 17 horas, a fin de obtener el derivado intermedio clorometilado 2. Seguidamente, el intermediario clorometilado 2 se disolvió en N-metil pirrolidona (NMP) hasta formar una solución 5 % p/p, la cual se vertió sobre una cápsula de Petri y se secó a  $70\text{ }^\circ\text{C}$  durante 24 horas, quedando preparada una membrana una vez evaporado el solvente (proceso de preparación por *casting*).

Posteriormente la membrana se sumergió en una solución de trimetilamina 25 % p/p durante 20 horas a  $90\text{ }^\circ\text{C}$ . De este modo se produjo la introducción de grupos amonio cuaternario en el polímero, obteniéndose la membrana de polisulfona cuaternizada, a la cual llamaremos PSQ o PSQ-TMA para distinguirla de membranas PSQ cuaternizadas con otras aminas. La membrana así obtenida se convierte a la forma alcalina ( $\text{OH}^-$ ) por inmersión en soluciones concentradas (1 M a 2,5 M) de NaOH o KOH durante períodos que varían entre las 24 horas y siete días. Por último la membrana convertida a la forma  $\text{OH}^-$  se lava con agua destilada hasta neutralidad. El peso equivalente de la membrana de PSQ es de  $515\text{ g}\cdot\text{eq}^{-1}$  y considerando una cuaternización completa del polímero la capacidad de intercambio iónico es de  $1,94\text{ meq}\cdot\text{g}^{-1}$ . Todos los reactivos fueron provistos por Aldrich y se utilizaron sin purificación posterior.

La estructura y pureza de la polisulfona cuaternizada se evaluó por medio de espectros  $^1\text{H RMN}$  y FTIR<sup>134</sup>.

El espesor de las muestras de membranas obtenidas, variable entre 50  $\mu\text{m}$  y 400  $\mu\text{m}$ , se midió por medio de un micrómetro (Mitutoyo – Serie 102).

### 3.1.3 Preparación de membranas delgadas

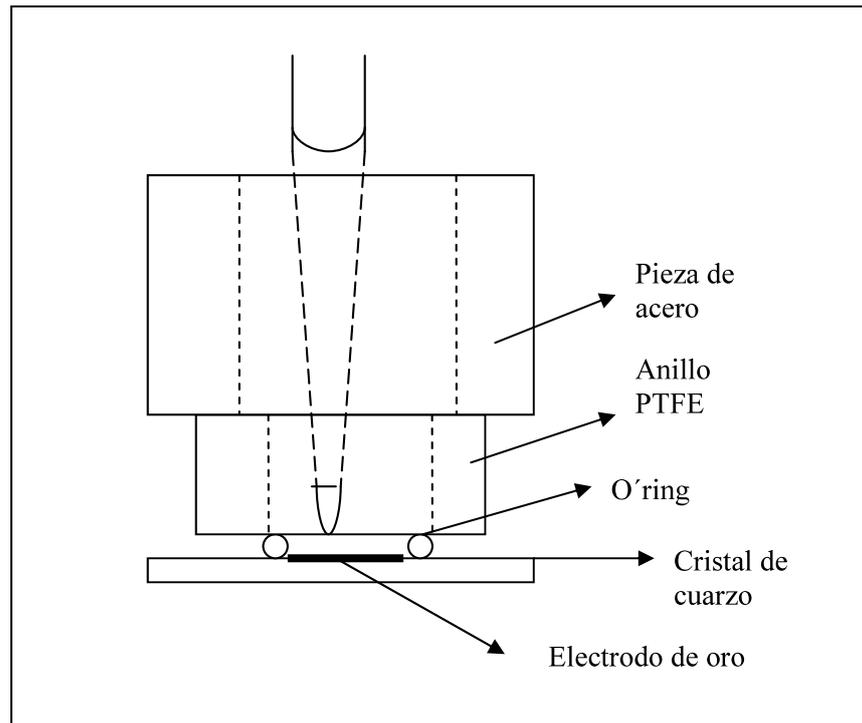
Las películas de Nafion ultra-delgadas, con espesor comprendido entre 9 nm y 80 nm, para mediciones de sorción mediante la técnica de microbalanza de cuarzo (MBC) se depositaron por *casting* o por *spin coating* sobre el área piezoactiva (0,204  $\text{cm}^2$ ) de un cristal de cuarzo similar al que se muestra en la figura 3.2 (ICM 151218-10, electrodo de oro) que fue limpiado previamente con un hisopo de algodón impregnado con acetona.



**Figura 3.2** – Cristal de cuarzo.

Las soluciones de Nafion usadas para depositar las membranas se prepararon a partir de una solución comercial de Nafion en una mezcla de agua (18 % p/p) e isopropanol (67 % p/p) (Ion Power, LQ-1115 15 % p/p de Nafion, 1100 EW) diluida con metanol.

La formación de membranas por *casting* se realizó limitando el área de aplicación por medio de un o´ring de diámetro apenas mayor al diámetro del área piezoactiva (5,1 mm), comprimido por un aro de teflón fijado por una pieza de acero, tal como se muestra en la figura 3.3.



**Figura 3.3** – Esquema del dispositivo para depositar membranas ultra delgadas sobre un cristal de cuarzo.

Un volumen conocido de una solución de Nafion de concentración  $50 \mu\text{g} / \text{ml}$  se aplicó sobre el área así delimitada por medio de una micropipeta, y el solvente se dejó evaporar a temperatura ambiente hasta que la membrana se vuelva rígida.

Se prepararon asimismo membranas ultra-delgadas de Nafion por *spin coating* sobre el cristal, utilizando un equipo *spin coater* comercial (Laurell, WS 650 Lite) a 3.000 rpm durante 30 segundos, luego de aplicar con una micropipeta  $40 \mu\text{l}$  de una solución de Nafion 1 % p/p sobre el cristal. La película de Nafion depositada fuera del área activa del cristal se removió cuidadosamente con un hisopo embebido en acetona.

Las membranas delgadas de Nafion obtenidas por *spin coating* resultaron más uniformes que las obtenidas por *casting* directo. Los espesores estimados promedio de las membranas ultradelgadas, en un rango de 9 nm a 80 nm, fueron calculados a partir de la masa de Nafion depositada, considerando que la densidad de la membrana de Nafion obtenida por *casting* es de  $1,8 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ <sup>123</sup>. El espesor medido por PEA resultó algo inferior (aproximadamente un 10 %) al calculado.

Para efectuar medidas de sorción en polisulfona cuaternizada ultra-delgada soportada mediante la técnica de MBC, se preparó una membrana por aplicación de una solución 5 % p/p de polisulfona clorometilada en NMP diluida en NMP 1:1.000, por *casting* sobre un cristal,

siguiendo un procedimiento similar al descrito para la preparación por *casting* de las membranas de Nafion. Luego de preparada la membrana se realizó la aminación y conversión a la forma alcalina con un procedimiento similar al detallado en el punto 3.1.2, con tiempos de inmersión de 24 horas en KOH 1 M para la conversión a la forma alcalina. Se obtuvo una membrana de 1,5  $\mu\text{g}$  de masa seca, cuyo espesor promedio se estimó en 40 nm, considerando como aproximación una densidad similar a la de una membrana de Nafion obtenida por *casting*.

Las películas de Nafion delgadas sobre sustratos oro, teflón, vidrio, silicio, óxido conductor de In /Sn (ITO) y grafito, se depositaron por *spin coating*; en un rango de 80 nm a 1.000 nm; a partir de la solución comercial de Nafion (Ion Power, LQ-1115 15 % p/p de Nafion, 1100 EW), que se utilizó directamente o con diferentes grados de dilución en metanol, de acuerdo a los espesores de membrana deseados. Se prepararon membranas de espesores aproximados 80 nm, 300 nm, 500 nm y 1.000 nm aplicando sobre el sustrato soluciones de Nafion 1 %, 1,8 %, 5 % y 15 % respectivamente sobre toda el área del sustrato. Todos los sustratos se limpiaron previamente con acetona, etanol y finalmente se secaron con aire comprimido. En el caso del grafito la superficie se pulió con lija grado 1.000 antes de su limpieza. Para las medidas con MBC el sustrato teflón se preparó por depósito de una película (espesor estimado 60 nm) por *spin coating* sobre el cristal de la MBC, a partir de una dispersión en solución acuosa de resina de Teflon (TE-3170 Dupont) diluida en agua hasta un contenido de teflón de 1 %. El *spin coating* se llevó a cabo en todos los casos a 3.000 rpm durante 30 segundos.

Las membranas se mantuvieron en condiciones ambientales durante lapsos variables hasta su uso. En algunos casos fueron sometidas a secado a 60 °C o inmersión en agua líquida previo a la medición, con el objetivo de estudiar la influencia del pretratamiento en las propiedades de sorción.

Los espesores de las membranas preparadas se midieron por PEA en la película seca ( $a_w=0$ ) y en todo el rango de actividades de agua.

### **3.2 Capacidad de intercambio iónico de membranas de PSQ**

La capacidad de intercambio iónico de membranas de PSQ se determinó por titulación ácido base, por medio de un titulador Metrohm 682 con electrodo de vidrio combinado de pH (Metrohm 6-0204-100) en celda termostatazada a 25 °C, con agitación magnética y burbujeo de  $\text{N}_2$ .

La muestra de membrana de PSQ en su forma alcalina, se sumergió en un determinado volumen de solución 0,1M HCl durante 48 horas, a fin de que todos los iones OH<sup>-</sup> sean intercambiados debido al gran exceso de iones Cl<sup>-</sup> y a la neutralización con el ácido. La solución junto con la muestra de membrana fue posteriormente titulada con solución NaOH 0,1 M, previamente standarizada con ftalato ácido de potasio. Finalmente la muestra fue retirada de la solución, se enjuagó con agua y se secó en estufa a 110 °C hasta peso constante, a fin de obtener la masa seca de la membrana.

La capacidad de intercambio iónico, *CII*, fue calculada como:

$$CII = \frac{V_{HCl}c_{HCl} - V_{NaOH}c_{NaOH}}{w_0} \quad (3.1)$$

donde  $V_{HCl}$  es el volumen de solución de HCl utilizada para la inmersión,  $V_{NaOH}$  el volumen de NaOH agregada para la neutralización,  $c_{HCl}$  y  $c_{NaOH}$  son las concentraciones de las soluciones respectivas y  $w_0$  es la masa seca de la muestra de membrana.

Se utilizaron reactivos de grado analítico marca Merck sin purificación posterior.

### 3.3 Sorción de agua y alcoholes en membranas

En esta sección se describen los métodos utilizados para determinar la sorción de agua y alcoholes en membranas gruesas y delgadas.

#### 3.3.1 Método isopiéstico y método de inmersión

Los métodos tradicionales de sorción de líquidos o vapores en membranas se basan en equilibrar la membrana seca con el líquido (inmersión) o con el vapor (equilibrio isopiéstico). Termodinámicamente el proceso de sorción procede hasta que el potencial químico del sorbato en la membrana iguala al potencial químico del sorbato en la fase líquida o vapor.

#### Sorción de agua desde la fase vapor (método isopiéstico)

La sorción de agua desde la fase vapor en membranas de PSQ masivas se midió en el rango de actividades de agua desde  $a_w=0,33$  hasta  $a_w=1$ . Las muestras de membrana se mantuvieron en equilibrio isopiéstico. En este método se coloca la membrana en equilibrio con una solución de una concentración determinada o de referencia. En el equilibrio la membrana suspendida sobre la solución, en contacto con la fase vapor, y la solución poseen la misma presión de vapor de agua y por lo tanto la misma actividad de agua. La actividad del agua en el

equilibrio se determina a partir de la concentración de la solución de referencia. Es conveniente colocar a la membrana y a la solución en un recipiente de pequeño volumen, a fin de reducir el tiempo en que se alcanza el equilibrio; y como solución de referencia conviene elegir soluciones acuosas salinas saturadas, en contacto con un exceso de fase sólida, de modo de asegurar que la concentración, y por tanto la actividad de agua, no varía durante la determinación.

En nuestro caso cada muestra se colocó en una caja de polipropileno destapada que descansaba sobre un trípode de vidrio dentro de un frasco de polipropileno que contenía una solución saturada que aseguraba el establecimiento de una determinada actividad de agua en la fase vapor<sup>135</sup>. El frasco se tapaba y se sellaba con “parafilm”, a fin de asegurar su hermeticidad y luego se termostataba en horno, manteniéndose durante varios días a una temperatura constante de 30 °C.

Las soluciones utilizadas para controlar la actividad de agua fueron: solución saturada de  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  ( $a_w=0,33$ ),  $H_2SO_4$  40,75 p/p ( $a_w=0,55$ ), solución saturada de NaCl ( $a_w=0,75$ ) y agua pura ( $a_w=1$ ), utilizándose reactivos de grado analítico marca Merck sin purificación posterior.

Las membranas se pesaron diariamente hasta alcanzar un peso constante durante un mínimo de tres días consecutivos. Se pesó cada vez la caja con la muestra en su interior, cuidando de tapanla rápidamente una vez abierto el frasco para evitar que la membrana perdiera el agua sorbida. El peso húmedo de la membrana se obtuvo descontando la masa de la caja y su tapa. Para obtener la masa seca, las membranas se secaron en estufa a 130 °C hasta obtener un peso constante (aproximadamente 6 horas).

La sorción de agua de la membrana equilibrada con agua en fase vapor a una dada actividad  $a_w$  se determinó mediante la expresión:

$$\lambda = \frac{w_w M_0}{w_0 M_w} = \frac{(w_h - w_0) M_0}{w_0 M_w} \quad (3.2)$$

donde  $\lambda$  es el número de moles de agua por mol de grupo iónico en la membrana (ec. 2.1),  $w_w$  es la masa de agua sorbida en la muestra de membrana,  $w_h$  es la masa húmeda de la membrana en equilibrio con vapor agua de actividad  $a_w$ ,  $w_0$  es la masa seca de la membrana,  $M_w$  es la masa molecular del agua:  $M_w = 18,016 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  y  $M_0$  es la masa equivalente del polímero,  $M_0 = CII^{-1}$ .  $M_0 = 1.100 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  para Nafion,  $M_0 = 515 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  para PSQ (cuaternización completa).

## Sorción de agua, metanol y mezclas agua / metanol desde la fase líquida (método de inmersión)

Se midió la sorción de agua, metanol y mezclas agua / metanol desde la fase líquida en membranas de PSQ masivas. Las muestras de membrana se mantuvieron inmersas en agua, en mezclas líquidas de metanol en agua de 20 %, 40 %, 60 % y 80 % p/p metanol y en metanol puro, en el interior de frascos tapados y sellados con “parafilm” (a fin de asegurar su hermeticidad) mantenidos a temperatura ambiente durante un mínimo de 7 días.

Las membranas húmedas se pesaron diariamente hasta alcanzar una masa constante durante un mínimo de tres días consecutivos. Se pesó cada vez la membrana extraída del frasco, secando ligeramente su superficie con papel de filtro. Para obtener la masa seca, las membranas se secaron en estufa a 130 °C hasta obtener un peso constante (aproximadamente 6 horas).

A fin de determinar la composición de la mezcla metanol-agua sorbida por las membranas inmersas en mezclas líquidas metanol-agua, se midió la masa de metanol sorbida por extracción con agua. Para ello cada muestra, luego de determinado su peso húmedo, se sumergió en un pequeño volumen de agua pura, manteniéndose en un frasco tapado durante 24 horas a fin de extraer el metanol sorbido. La operación se repitió posteriormente dos veces, retirando cada vez la muestra y sumergiéndola en un nuevo volumen de agua pura. Se determinó el contenido de metanol en el extracto (previo mezclado de los tres volúmenes de agua de extracción) por cromatografía en fase gaseosa. El rango de concentraciones de metanol en los 4 extractos medidos fue de 0,071 a 0,120 % en volumen. El error en la determinación es del orden del 5 %.

La masa de agua sorbida por cada muestra se determina por diferencia de masas según:

$$w_w = w_h - w_a - w_0 \quad (3.3)$$

siendo  $w_a$  la masa de alcohol sorbida por la muestra de membrana. La sorción de mezcla agua/alcohol se calcula como  $m_{w/a} = (w_w + w_a) / w_0$ , mientras que la sorción de agua y alcohol se calculan como  $m_w = w_w / w_0$  y  $m_a = w_a / w_0$  respectivamente.

La determinación de la composición de la mezcla metanol-agua sorbida por las membranas de Nafion 117 y PSQ inmersas en metanol 20 % p/p (concentración utilizada en las medidas de permeación) se determinó por extracción con agua pesada (D<sub>2</sub>O) del alcohol y del agua sorbidos, a fin de reducir el error de la determinación del agua sorbida por diferencia de masas (ec. 3.3). Para ello, las muestras fueron inmersas en metanol 20 % p/p durante 30 días en frascos cerrados y sellados con “Parafilm”, a temperatura ambiente. Posteriormente se extrajo cada muestra, se secó superficialmente y luego se introdujo en un frasco de 5 ml conteniendo 2

ml de D<sub>2</sub>O. El frasco se cerró herméticamente por medio de un precinto de aluminio. La operación se llevó a cabo en una caja de guantes saturada de N<sub>2</sub>.

La determinación cuantitativa de agua y metanol presentes en el D<sub>2</sub>O se realizó por <sup>1</sup>H RMN, con Na<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>COO como referencia, para lo cual se agregó una masa de 100 mg de este compuesto a cada frasco de extracción previo a la introducción de la muestra de membrana. Se empleó un equipo marca Bruker, modelo Avance II 500. Los espectros de <sup>1</sup>H se midieron a 500,13 MHz con desacople total de <sup>13</sup>C.

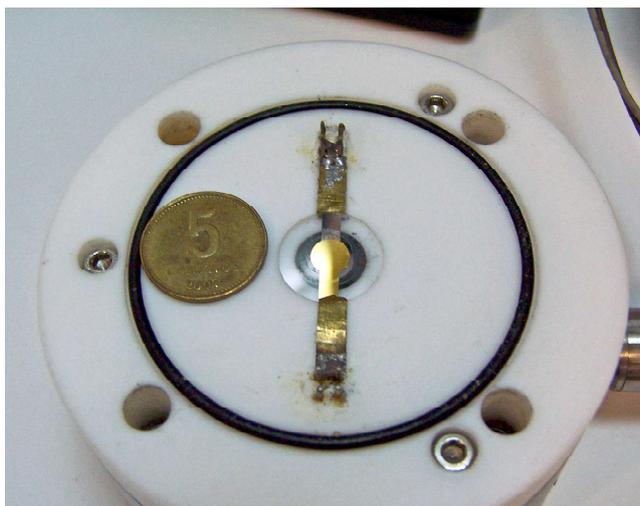
Se prepararon muestras blanco, que se trataron igual que las muestras a medir, excepto que no fueron inmersas en la solución de metanol, y en cambio fueron secadas en estufa a 130 °C durante 6 horas previo a su introducción en el frasco conteniendo D<sub>2</sub>O. Finalmente se determinó la masa seca de cada muestra por secado en estufa a 130 °C hasta masa constante.

Se utilizó metanol p.a. (Merck), acetato de sodio p.a. (Carlo Erba) y agua pesada 99,96 % provista por el laboratorio químico de la Central Atomica Atucha I.

### 3.3.2 Microbalanza de cristal de cuarzo

Se midió la sorción de agua, metanol y mezclas agua / metanol desde la fase vapor en membranas delgadas (9 nm a 80 nm) de Nafion y PSQ, utilizando una microbalanza de cristal de cuarzo (MBC)<sup>136</sup> de diseño propio, que se muestra en la figura 3.4.





**Figura 3.4** – Microbalanza de cristal de cuarzo – Foto superior: celda (abierta), mostrando el cristal con sus conexiones al circuito electrónico y la pieza de teflón que, unida a la base, pone en contacto al cristal con una cavidad hermética dotada de entrada y salida de aire humidificado – Foto inferior: cristal y su sistema de contacto, constituido por dos láminas de oro.

La MBC posee una resolución de masa del orden del nanogramo. Una vez que la membrana delgada preparada por *casting* o por *spin coating* sobre el cristal (tal como se detalló en el punto 3.1.3) se vuelve rígida, el cristal se monta en una cámara sellada de teflón hermética que permite trabajar con atmósferas de humedad controlada.

La cámara se alimenta con una corriente de nitrógeno seco a fin de obtener la frecuencia de resonancia, que corresponde a la masa seca de la película. Una vez alcanzada la frecuencia de resonancia de equilibrio, la corriente de  $N_2$  se reemplaza por una corriente de aire previamente saturada con vapor de agua por burbujeo a través de soluciones salinas saturadas a 25 °C, con el fin de medir la sorción de agua de la película en el rango de actividades de agua desde 0,33 a 1. Para la medición en  $a_w = 1$  la corriente de aire se burbujea a través de agua pura. Para cada valor de  $a_w$  se mide la frecuencia de resonancia de equilibrio, que corresponde a la masa de la película equilibrada a dicha actividad de agua.

Para medir la sorción de alcohol y de mezclas agua-alcohol en la película, la corriente de aire previamente secado por circulación a través de sílica gel y  $P_2O_5$ , es burbujeada a través de mezclas agua / alcohol en todo el rango de concentraciones desde agua pura hasta alcohol puro a 25 °C. La composición de la mezcla metanol-agua en fase vapor se calculó a partir de la composición de la mezcla alcohol-agua en la fase líquida en equilibrio<sup>137</sup>.

El caudal de  $N_2$  y de aire fue mantenido en el mínimo valor posible hasta alcanzar un estado estacionario del valor de la frecuencia de resonancia, ya que se comprobó que la lectura

de la MBC se modificaba en función del caudal, de tal manera que valores mayores de caudal producían valores mayores de sorción de agua.

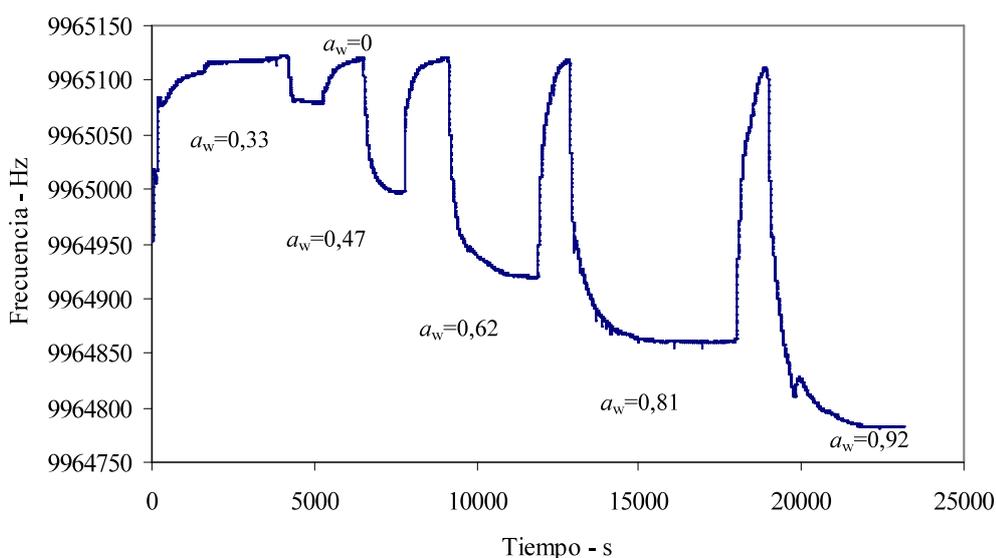
El incremento de masa debido a la sorción  $\Delta w$ , se calculó a partir del incremento de la frecuencia de resonancia  $\Delta f$  por medio de la ecuación de Sauerbrey<sup>138</sup>:

$$\Delta f = \frac{2nf_0^2}{A\rho^{1/2}\mu^{1/2}} \Delta w \quad (3.4)$$

donde  $n$  es el orden del armónico (usualmente  $n = 1$ ),  $f_0 = 10^7$  Hz es la frecuencia base del cristal,  $A = 0,204$  cm<sup>2</sup> es el área del electrodo,  $\rho = 2,648$  g·cm<sup>-3</sup> y  $\mu = 2,947 \cdot 10^{11}$  g·cm·s<sup>2</sup> corresponden a la densidad y el módulo de elasticidad del cristal respectivamente.

La masa de la membrana seca,  $w_0$ , se obtiene a partir de la diferencia entre las frecuencias de resonancia del cristal desnudo y el cristal cubierto con la película seca. La masa de soluto  $w_s$  ( $w_w$  en el caso de la masa de agua ó  $w_a$  en el caso de la masa de alcohol) sorbida por la película, se calcula a partir de la diferencia entre las frecuencias de resonancia de la película equilibrada con una determinada actividad de agua, alcohol o su mezcla, según corresponda, y de la película seca.

La figura 3.5 muestra el comportamiento en el tiempo de la frecuencia de resonancia para una membrana de 17 nm formada sobre el cristal de cuarzo y expuesta a una corriente de aire humidificada a diferentes  $a_w$ , incluyendo períodos de secado.



**Figura 3.5** – Diferencias de frecuencia de resonancia en MBC para una membrana de Nafion de 17 nm expuesta a distintas  $a_w$

Puede observarse en la figura 3.5 que los equilibrios de sorción y desorción se alcanzan en intervalos de tiempo de unos pocos minutos.

### 3.3.3 Porosimetría elipsométrica ambiental (PEA)

La precisión de las mediciones de sorción de agua en membranas delgadas utilizando MBC se deteriora para espesores de película superiores a 100 nm. Por este motivo, se utilizó la técnica de porosimetría elipsométrica ambiental (PEA) para medir la sorción de agua en películas de Nafion de espesores comprendidos entre los 80 nm y los 1.000 nm utilizando un porosímetro elipsométrico ambiental (SOPRA GES5A).

Esta técnica permite construir las isothermas de sorción y desorción de un película en equilibrio con un sorbato, a partir de la variación del índice de refracción de la película sometida a un cambio de presión parcial del sorbato sobre el mismo. Fue desarrollada por Baklanov y colaboradores<sup>139</sup>, quienes la utilizaron para caracterizar películas delgadas porosas soportadas amorfas y porosas de sílice meso-estructurado. El dispositivo experimental consiste en la combinación de un elipsómetro espectrométrico de ángulo variable con una cámara de presión controlada.

La técnica de PEA se llevó a cabo bajo un flujo de N<sub>2</sub> que, conteniendo cantidades variables de vapor de agua, permitía una variación de  $a_w = p/p_0$  entre 0 y 1 ( $p$  es la presión parcial de vapor de agua y  $p_0$  es la presión de saturación de vapor de agua a 25 °C).

Los datos experimentales iniciales para los cálculos de las isothermas de sorción y desorción son los parámetros elipsométricos  $\Psi$  y  $\Delta$ , relacionados con los cambios de amplitud y fase sufridos por los componentes ortogonales  $p$  y  $s$  del vector campo eléctrico del haz de luz linealmente polarizado reflejado por la superficie analizada:

$$\tan \Psi = \frac{|E_p|}{|E_s|} \text{ y } \Delta = \varepsilon_p - \varepsilon_s \quad (3.5)$$

siendo  $|E_p|/|E_s|$  la relación de amplitudes y  $(\varepsilon_p - \varepsilon_s)$  la diferencia de ángulo de fase de las componentes paralela y perpendicular del vector campo eléctrico.

Los valores de espesor de película e índice de refracción se obtuvieron a partir de los parámetros elipsométricos  $\Psi$  y  $\Delta$ .

En una película porosa en la que el agua reemplaza al aire en el interior de los poros sin que el espesor cambie significativamente durante la adsorción de agua, el volumen de agua adsorbido a cada valor de  $a_w$  se determina modelando el índice de refracción obtenido de acuerdo

a una aproximación efectiva del medio. Las isothermas de adsorción / desorción se construyen a partir del volumen de agua adsorbido por la película porosa para cada valor  $a_w$ <sup>140-142</sup>.

El índice de refracción del Nafion se determinó a partir de los datos elipsométricos a  $a_w=0$  utilizando una aproximación de Cauchy para materiales transparentes<sup>143,144</sup>. Se considera que se obtienen datos más precisos para las películas más gruesas y por lo tanto las constantes ópticas calculadas en estos casos se fijaron para determinar el espesor de las películas más delgadas.

La técnica de PEA se utilizó para obtener los valores de espesor y sorción de agua de los películas de Nafion. El cambio de espesor de la película de Nafion durante la sorción de agua a medida que se incrementa  $a_w$  es considerable. En la presente Tesis, la evolución del espesor se utilizó para calcular la relación de masas entre el agua y el Nafion,  $m$ , a cada  $a_w$ , considerando constantes las densidades máscicas de agua y de Nafion (1 y 1,8 g·cm<sup>-3</sup> respectivamente), según:

$$w_0 = \rho_{Nafion} \delta_0 A \quad (3.6)$$

$$w_w = \rho_w (\delta_{aw} - \delta_0) A \quad (3.7)$$

$$m = \frac{w_w}{w_0} = \frac{\rho_w (\delta_{aw} - \delta_0)}{\rho_{Nafion} \delta_0} \quad (3.8)$$

donde  $w_0$  es la masa de Nafion en el área de medición  $A$ ,  $w_w$  es la masa de agua sorbida en la masa  $w_0$  a una dada actividad  $a_w$ ;  $\rho_{Nafion}$  y  $\rho_w$  son las densidades de Nafion y agua respectivamente; y  $\delta_{aw}$  y  $\delta_0$  son los espesores de la película a una dada actividad y de la película seca respectivamente.

La sorción de agua de las películas delgadas de Nafion medidas por las técnicas PEA y MBC se calculó mediante la ecuación (3.2).

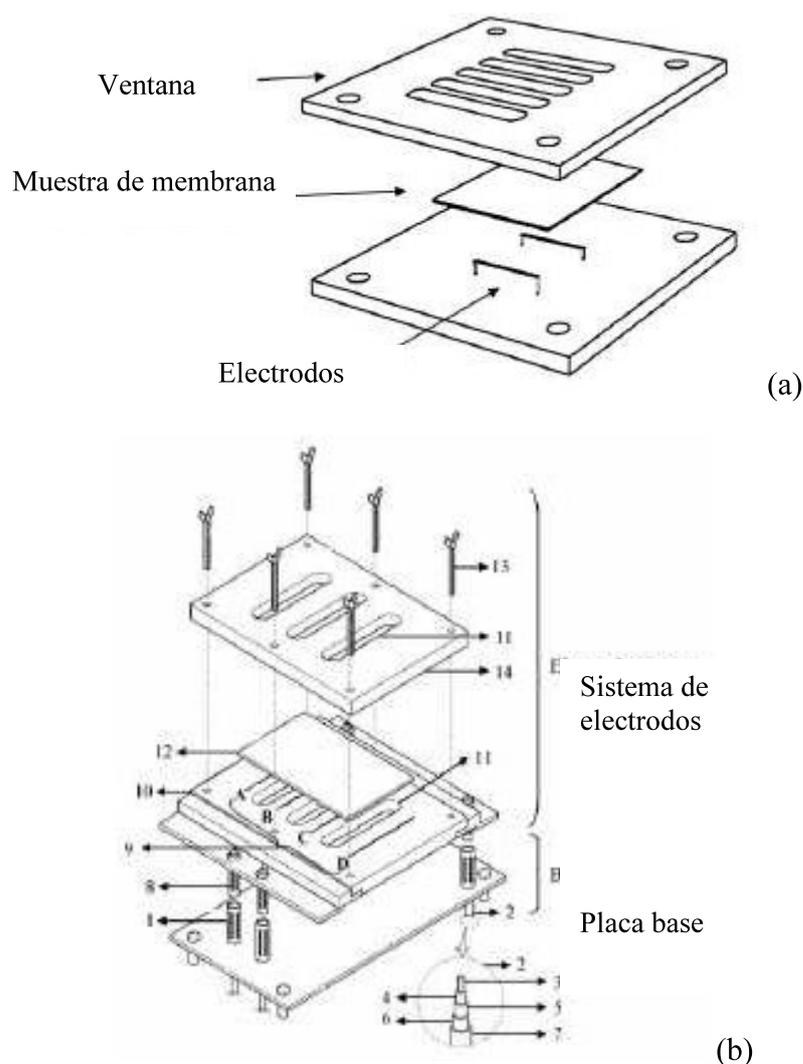
El hinchamiento de la membrana se calculó como:

$$Hinchamiento = \frac{\Delta \delta}{\delta_0} \quad (3.9)$$

siendo  $\Delta \delta$  el incremento de espesor de la membrana en equilibrio con una dada actividad de agua y  $\delta_0$  el espesor de la película seca.

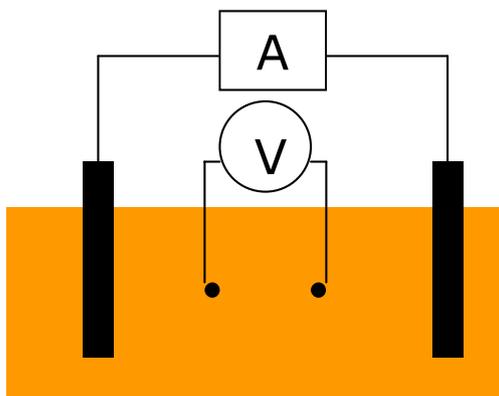
### 3.4 Conductividad eléctrica. Método de espectroscopía de impedancia electroquímica AC

Se midió la conductividad eléctrica específica de membranas de PSQ, utilizando la técnica de impedancia de corriente alterna (AC) con una celda de cuatro electrodos. Lee *et al.*<sup>104</sup> discutieron en detalle las técnicas de medición de conductividad en membranas por impedancia AC. Haciendo hincapié en el diseño de la celda y las condiciones de medición, analizan las diferencias de las configuraciones de dos y cuatro electrodos, esquematizadas en la figura 3.6. En la primera configuración se mide la diferencia de potencial entre dos electrodos a través de los cuales circula una corriente impuesta, mientras que en la configuración de cuatro electrodos se hace circular una corriente a través del par de electrodos externos, mientras se mide la diferencia de potencial entre los electrodos internos. En la celda de cuatro electrodos se evitan errores de medición causados por la polarización de los electrodos y las resistencias de contacto.



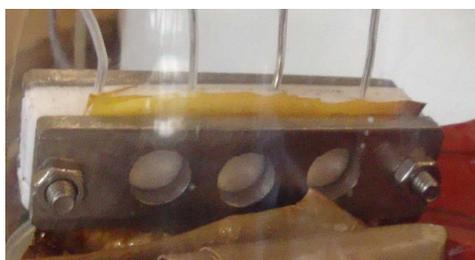
**Figura 3.6** – Esquema de celda para la medición de conductividad de membranas (a) 2 electrodos (b) 4 electrodos (A, B, C, D), (12) membrana, (11) aberturas para permitir que la membrana se equilibre con el ambiente exterior.

En la celda de cuatro electrodos, esquematizada en la figura 3.7, una muestra rectangular de membrana de ancho aproximado 10 mm y largo aproximado 30 mm se pone en contacto con los cuatro electrodos: dos exteriores o de polarización, constituidos por láminas de Pt de unos 4 mm de ancho y dos interiores o de medición, constituidos por dos alambres de Pt separados por una distancia de 11 mm. Los electrodos se sueldan a conductores de plata con cubierta aislante plástica.



**Figura 3.7** – Celda de cuatro electrodos para medidas de conductividad eléctrica en membranas.

La membrana queda fijada por bloques de teflón y bloques exteriores de acero inoxidable fijados por tornillos que se ajustan con un torque de 0,5 kg·cm, a fin de asegurar un buen contacto entre la membrana y los electrodos. En uno de los lados los bloques cuentan con aberturas circulares que permiten el contacto de la membrana con el ambiente exterior. La celda de cuatro electrodos armada tal como se muestra en la figura 3.8 se coloca en equilibrio isopiéstico dentro de una celda encamisada de vidrio, que en su cubierta superior cuenta con orificios de salida para los conductores.



**Figura 3.8** – Celda de conductividad de cuatro electrodos completa.

Las mediciones de impedancia se efectuaron en el rango de frecuencias entre 1 Hz y 100 kHz, utilizando un potenciostato AutoLab PGSTAT 302N con módulo analizador de impedancia (FRA), método potenciostático con una corriente de 10  $\mu\text{A}$ .

La conductividad específica,  $\sigma$ , se calculó por medio de la expresión:

$$\sigma = \frac{l}{R\delta a} \quad (3.10)$$

siendo  $R$  la resistencia de la membrana, obtenida de la intersección con el eje real del diagrama de impedancia de Nyquist,  $l$  la distancia entre los electrodos interiores, y  $a\delta$ , el producto del ancho y el espesor de la membrana respectivamente, representa el área transversal al pasaje de la corriente eléctrica.

Para determinar la conductividad iónica específica de una membrana de Nafion submicrométrica, se midió la conductividad de un película de Nafion de 610 nm sobre sustrato de óxido conductor de In /Sn (ITO), a temperatura ambiente y  $\alpha_w=0,5$ . Se empleó una técnica de corriente continua, utilizando los posicionadores de un microscopio electroquímico de barrido (MEB) para ubicar un microelectrodo de oro sobre la superficie de la película, midiendo luego la corriente ( $I$ ) que circula por aplicación de un potencial conocido ( $V$ ) entre el microelectrodo y el sustrato conductor (ITO). La conductividad específica  $\sigma$  se calculó por medio de la expresión:

$$\sigma = \frac{I\delta}{VA} \quad (3.11)$$

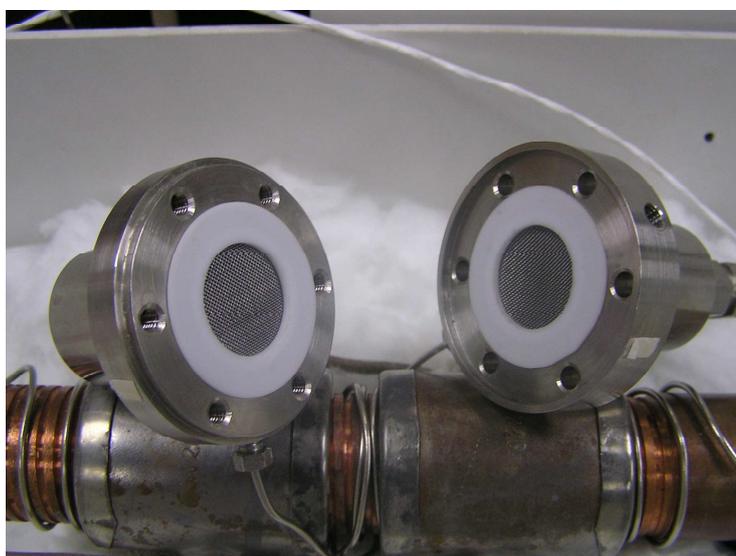
donde  $I$  es la corriente eléctrica medida,  $\delta$  es el espesor de la membrana,  $V$  es el potencial aplicado y  $A$  es el área del microelectrodo ( $A=490 \mu\text{m}^2$ ).

### 3.5 Permeabilidad de metanol y etanol

La permeabilidad de alcohol se mide por lo general mediante el método de la difusión, utilizando una celda de permeación, constituida por dos compartimientos separados por la membrana a medir. Uno de los compartimientos (emisor) se llena con una solución de alcohol en agua de determinada concentración, mientras que el otro (receptor) se llena inicialmente con agua pura. Manteniendo una buena agitación durante el experimento y a causa de la diferencia de concentración, el alcohol difunde desde el primer compartimiento hacia el segundo. En este último se mide la variación de la concentración de alcohol en función del tiempo, calculándose el coeficiente de permeabilidad a partir de estos datos.

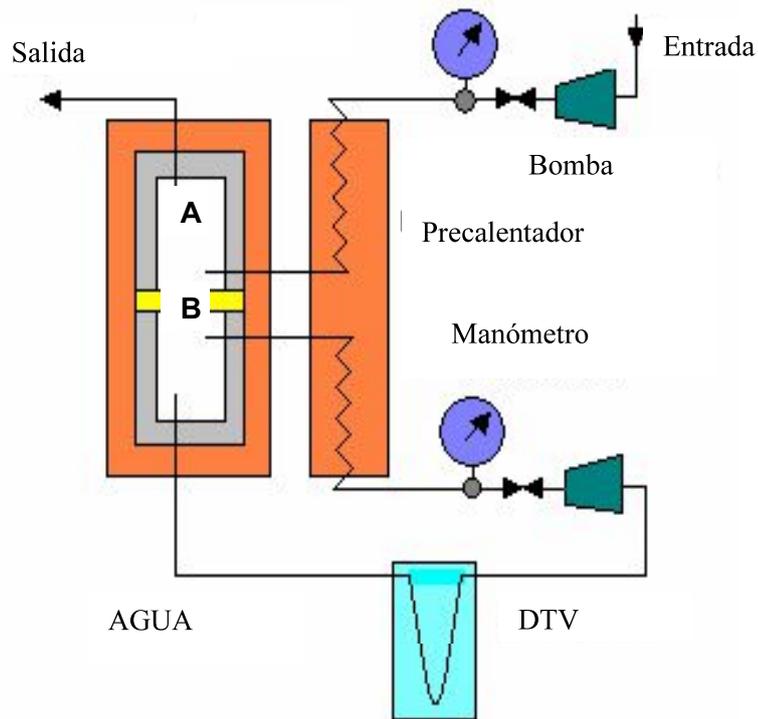
En la presente Tesis se midió en membranas de Nafion 117 la permeabilidad de metanol y etanol y en membranas de PSQ la permeabilidad de metanol, en el rango de temperaturas desde temperatura ambiente hasta 90 °C.

La permeabilidad de alcohol se midió utilizando una celda de permeación de acero inoxidable constituida por dos compartimientos separados por la membrana, tal como se muestra en la figura 3.9. Cada compartimiento tiene un volumen de 11,3 cm<sup>3</sup>. La membrana en estudio se fija por medio de dos anillos de teflón de 20 mm de diámetro interno, exponiendo por lo tanto un área de membrana para la permeación  $A = 3,14 \text{ cm}^2$ . La membrana se coloca entre dos mallas de acero inoxidable para evitar su deformación causada por presiones no compensadas entre ambas cámaras durante el experimento.



**Figura 3.9** – Celda de permeación de dos compartimientos.

Tal como se muestra en la figura 3.10, la celda de permeación se conecta a un sistema de circulación de fluido, compuesto por dos bombas pistón HPLC (Gilson 305 master Pump) y un precalentador que tiene por fin llevar la temperatura del fluido apenas por debajo de la temperatura de trabajo previo su entrada a la celda de permeación.



**Figura 3.10** – Sistema de circulación de fluido.

La temperatura de la celda de permeación se fija por medio de un controlador de temperatura proporcional conectado a dos resistencias calefactoras, tipo suncho, que abrazan cada uno de los compartimientos y conectado a su vez a una termoresistencia de Pt (RPT) introducida en uno de los compartimientos y utilizada como sensor. Se emplearon tuberías de PEEK (poly-ether-ether-ketone) de 0,030” de diámetro interno y 1/16” de diámetro externo en las zonas frías y de acero inoxidable 1/16” de diámetro externo en las zonas calientes del sistema de flujo. Se utilizaron conectores LiteTouch® (Upchurch Scientific Inc.) para las conexiones de las tuberías a la celda y demás componentes del sistema.

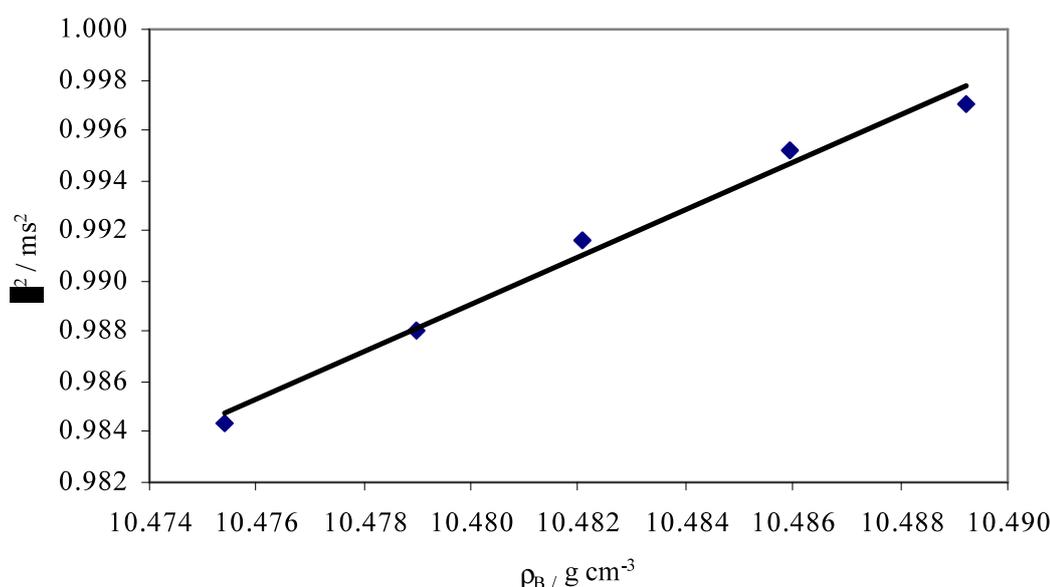
Para mantener una concentración constante en el compartimiento emisor se circula un caudal de  $1 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$  de una solución de alcohol en agua de concentración  $c_A$ , que se descarta a la salida. Simultáneamente a través del compartimiento receptor se circula agua pura al mismo caudal, que a su vez es descartada a la salida. De este modo se establece un gradiente de concentración de alcohol estacionario a través de la membrana. Luego de transcurridos unos 30 a 60 minutos se cierra el circuito ( $t = 0$ ) a través de un densímetro de tubo vibrante (DTV), intercalado en el sistema de flujo e inmerso en un baño de agua termostatzado a 25 °C. El alcohol comienza a difundir desde el compartimiento emisor al receptor y su concentración % p/p en el seno de la solución contenida en éste último,  $c_B(t)$ , se determina en función del tiempo

a intervalos regulares por medio del DTV, previamente calibrado con soluciones acuosas de alcohol (metanol o etanol) en el rango 0 % - 7 % p/p, tal como se muestra en la figura 3.10.

La concentración de alcohol en la solución se estima a partir de la densidad de la misma, que a su vez se calcula a partir del período de vibración del DTV como:

$$K_{DTV} = \frac{\rho_w - \rho_B(t)}{\tau_w^2 - \tau_B(t)^2} \quad (3.12)$$

donde  $K_{DTV}$  es la constante del DTV, siendo  $K_{DTV} = 9,11 \cdot 10^5 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-2}$  para la curva de calibración de la figura 3.11;  $\tau_w$  y  $\tau_B$  son los períodos de vibración del densímetro (inversa de la frecuencia de vibración), para agua y para la solución circulada procedente del compartimiento receptor, respectivamente, y  $\rho_w$  y  $\rho_B$  son las densidades del agua y de la solución del compartimiento receptor, respectivamente.



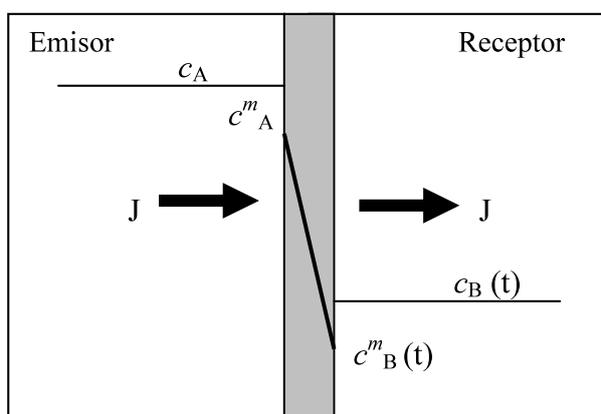
**Figura 3.11** – Curva de calibración del DTV en soluciones de metanol

La circulación a través de ambos compartimientos se mantiene durante todo el experimento, asegurando un buen nivel de mezclado para el manteniendo de una concentración homogénea en el seno de las soluciones desde y hacia donde se produce la difusión del alcohol. La concentración a en el compartimiento emisor se mantiene constante durante el experimento y la concentración en el compartimiento receptor se deja elevar hasta un valor máximo aproximado de 1 %, de modo de mantener el gradiente de concentración de alcohol a través de la membrana prácticamente imperturbable. El volumen de fluido que circula a través del circuito cerrado que pasa a través del compartimiento receptor,  $V_B$ , es de  $17 \text{ cm}^3$  a  $18 \text{ cm}^3$ .

El flujo de alcohol (moles por unidad de área por unidad de tiempo) a través de la membrana puede expresarse mediante la ecuación de Fick:

$$J = P \left( \frac{\partial c}{\partial x} \right)_s \quad (3.13)$$

donde  $P$  [ $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ] es el coeficiente de permeabilidad de alcohol en la membrana y el sufijo  $s$  indica que el gradiente de concentración de alcohol se mide del lado de la solución, tal como se indica en la figura 3.12.



**Figura 3.12** – Perfiles de concentración (p/p) de alcohol en los compartimentos emisor y receptor y dentro de la membrana (se asume gradiente lineal)

La relación entre el coeficiente de permeabilidad y el coeficiente de difusión,  $D$ , se obtiene al considerar el coeficiente de partición, que establece la relación entre la concentración en la solución y en la membrana:

$$P = DK \quad (3.14)$$

$$K = \frac{c_a^m}{c_a}; \quad K' = \frac{x_1^m}{x_1} \quad (3.15)$$

donde  $K$  y  $K'$  son los coeficientes de partición expresados como la relación entre concentraciones másicas y fracciones molares, respectivamente,  $c_a^m$  y  $c_a$  son las concentraciones másicas de alcohol en la membrana y en la solución, respectivamente y  $x_1^m$  y  $x_1$  son las fracciones molares de alcohol en la membrana y en la solución, respectivamente.

La determinación de  $D$  a partir del coeficiente de permeabilidad de alcohol en la membrana requiere el conocimiento del coeficiente de partición del alcohol entre las fases acuosa y membrana. La determinación de  $c_m$  para metanol en membranas de Nafion 117 y PSQ (3.3.1.3), permitirá por lo tanto calcular  $D$  para metanol en dichas membranas.

Partiendo de la ecuación 3.13 y asumiendo un gradiente de concentración lineal dentro de la membrana se llega a la ecuación 3.15:

$$\frac{dc_B(t)}{dt} = \frac{AP}{V_B \delta} [c_A - c_B(t)] \quad (3.16)$$

Donde  $V_B$  es el volumen de solución circulada en circuito cerrado a través del compartimiento receptor de la celda de permeación,  $A$  es el área de membrana expuesta a la permeación y  $\delta$  el espesor de la membrana. La ecuación 3.15 se puede integrar para dar:

$$\ln\left(1 - \frac{c_B(t)}{c_A}\right) = -\frac{AP}{V_B \delta} t \quad (3.17)$$

Suponiendo  $c_B(t) < c_A$ , se recupera la expresión lineal:

$$\frac{c_B(t)}{c_A} = \frac{AP}{V_B \delta} t \quad (3.18)$$

Esta condición se cumple en el experimento, ya que la máxima concentración de alcohol en el compartimiento receptor nunca excede  $c_B(t) = 0,05 c_A$ .

La energía de activación, suponiendo un comportamiento de Arrhenius, se calcula a partir de la expresión:

$$E_a = -b \cdot R \quad (3.19)$$

donde  $E_a$  es la energía de activación del fenómeno de permeación de alcohol a través de la membrana, en  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $b$  es la pendiente de la regresión lineal del gráfico  $\ln P / \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  vs.  $(1.000 / T) / \text{K}^{-1}$ , y  $R$  es la constante molar de los gases, siendo  $R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

### 3.6 Propiedades mecánicas

Se midieron las propiedades elásticas de membranas de PSQ y Nafion inmersas en agua, por medio de la técnica espectroscopía de fuerza, utilizando un microscopio de fuerza atómica (AFM) con una celda para líquidos. Se utilizó un AFM comercial (Veeco - DI Multimode Nanoscope IIIa) equipado con un rango de barrido lateral de  $150 \mu\text{m}$  y un posicionador  $z$  de  $5 \mu\text{m}$ . Las mediciones de elasticidad se realizaron con una punta de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , con una constante de resorte de  $0.46 \text{ N/m}$  (Nano Devices, Veeco Metrology, Santa Barbara, California, forma de punta piramidal, semi-ángulo de cono  $\alpha = 18^\circ$ , radio de curvatura de la punta  $r < 10 \text{ nm}$ , frecuencia de resonancia nominal:  $57 \text{ kHz}$ , frecuencia de resonancia medida:  $47,50 \text{ kHz}$ ).

El modelo desarrollado por Stark *et al.*<sup>145</sup> se usó para obtener el módulo de Young a partir de la parte lineal de las curvas de fuerza, que relacionan la carga y la profundidad de la indentación de la punta del AFM en la membrana. La indentación de una punta de AFM fija a un *cantilever* (constante de resorte  $k$ ) dentro de una muestra blanda (módulo de Young  $E$ , relación de Poisson  $\nu$ ) se puede modelar usando una mecánica de contacto Hertziano<sup>146</sup>. Esta teoría suministra un acercamiento muy simple y directo a la elasticidad del material para una muestra de espesor semiinfinito. El procedimiento para obtener las curvas de fuerza fue descrito por Franceschini y Corti<sup>147</sup>.



## **4. Resultados y discusión**

En este capítulo se muestran los resultados de la evaluación de las propiedades de membranas de Nafion y PSQ gruesas, delgadas y ultradelgadas, se comparan los mismos con los valores de referencia y se discute el patrón de comportamiento de las membranas delgadas y ultradelgadas en relación a las gruesas. Las propiedades evaluadas son la sorción de agua, alcohol y sus mezclas, capacidad de intercambio iónico, conductividad y propiedades de transporte de alcohol (permeabilidad y coeficientes de partición y difusión) y propiedades mecánicas, siendo las mismas discutidas en relación al uso de estas membranas en celdas de combustible de alcohol directo.

#### 4.1 Capacidad de intercambio en membranas de PSQ

En la tabla 4.1 se muestran los resultados de la medición de CII determinados por nosotros en muestras de membranas de PSQ de diferentes partidas. Si se tiene en cuenta que el peso equivalente de la membrana de PSQ es de  $515 \text{ g}\cdot\text{eq}^{-1}$ , considerando una cuaternización completa del polímero, la capacidad de intercambio iónico máxima sería de  $1,94 \text{ meq}\cdot\text{g}^{-1}$ . Los valores de CII del material preparado en el CSIR y estudiado en esta Tesis indican que el material no presenta una cuaternización completa.

La membrana alcalina comercial A201 (Tokuyama Corporation) que se utiliza como comparación en esta Tesis posee una CII de  $1,7 \text{ meq}\cdot\text{g}^{-1}$ , según información del fabricante.

**Tabla 4.1** – Capacidad de intercambio iónico en membranas de PSQ.

Partida	Solución de inmersión para la conversión a forma alcalina	CII – $\text{meq}\cdot\text{g}^{-1}$
M1	KOH 1 M	1,01
M2	$\text{OHNH}_4$ 7 M	0,76
M4	KOH 2 M	0,85
M5	KOH 2 M	0,56

La diferencia entre la CII medida y la máxima teórica puede estar relacionada con el proceso de síntesis, es decir, con la eficiencia alcanzada en la cuaternización del polímero e incluso en la clorometilación. Wang<sup>130</sup> observó al estudiar las reacciones de clorometilación y cuaternización de la polisulfona, que la clorometilación no es fácil de controlar, pudiendo resultar en una baja cantidad de grupos clorometilados unidos al polímero.

#### 4.2 Sorción de agua y mezclas agua–alcohol en Nafion

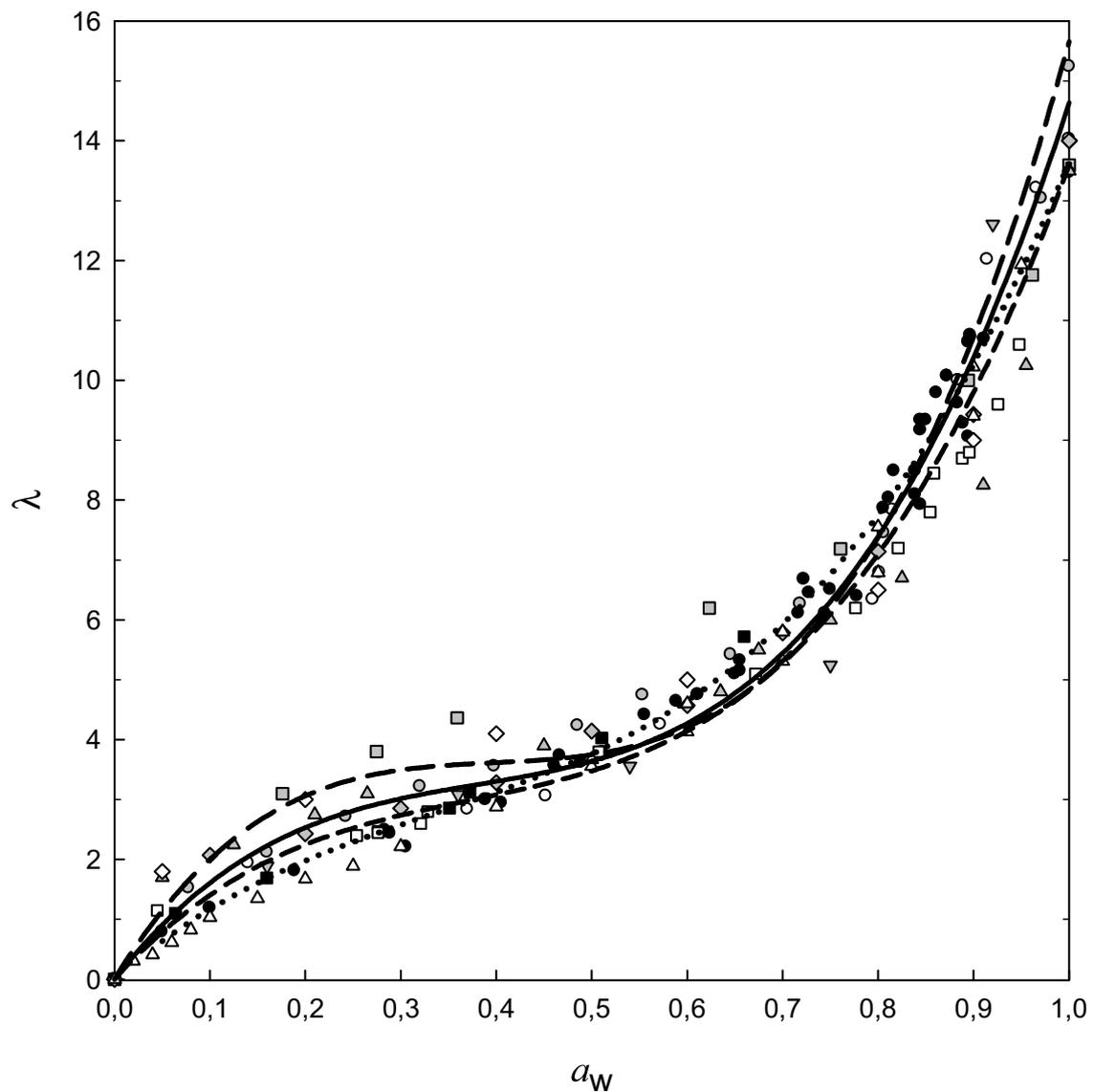
Para poder comparar los resultados de sorción de agua y alcohol de membranas delgadas de Nafion medidos en esta Tesis con la sorción en membranas masivas publicados por diversos autores es necesario establecer valores de referencia en estas últimas (sección 4.2.1). En las restantes subsecciones se analiza la sorción de agua en membranas delgadas y ultra-delgadas de Nafion y el efecto del espesor, el sustrato y el envejecimiento. Asimismo se determina la sorción de agua–metanol y agua–etanol desde la fase vapor en membranas ultradelgadas de Nafion y el coeficiente de partición de metanol desde sus soluciones en membranas masivas.

#### 4.2.1 Sorción de agua en membranas de Nafion gruesas

Varios autores midieron la sorción de agua en membranas de Nafion de espesores típicos 178  $\mu\text{m}$  (Nafion 117) en su forma  $\text{H}^+$ , desde la fase vapor y en un rango de temperaturas de 25  $^{\circ}\text{C}$  a 30  $^{\circ}\text{C}$ .

La figura 4.1 resume las isotermas de sorción de agua en membranas de Nafion 117, a partir de los datos publicados. Los datos incluidos en este gráfico corresponden a la sorción desde la fase vapor a temperaturas comprendidas entre 20  $^{\circ}\text{C}$  y 30  $^{\circ}\text{C}$ , en todo el rango de actividades. A pesar de la dispersión lógica por tratarse de datos provenientes de numerosos autores y diferentes condiciones experimentales, las isotermas a 20  $^{\circ}\text{C}$ , 25  $^{\circ}\text{C}$  y 30  $^{\circ}\text{C}$  prácticamente se solapan a  $a_w > 0.4$  y presentan una forma de tipo II de acuerdo a la clasificación de Brunauer<sup>153</sup>, típica de una adsorción física fuerte seguida de una absorción en multicapas. Para su comparación con la sorción de agua en películas delgadas se utilizará el mejor ajuste de todos los datos, indicado por la línea llena en la figura 4.1.

La tabla 4.2 reúne los valores de sorción desde la fase vapor a  $a_w=1$  (V) y desde la fase líquida (L) obtenidos en membranas de Nafion 117, 120 y 125 en su forma ácida ( $\text{H}^+$ ) a temperaturas comprendidas entre 20  $^{\circ}\text{C}$  y 94  $^{\circ}\text{C}$ .



**Figura 4.1** – Isotermas de sorción de agua en membranas de Nafion 117 a temperaturas entre 20 y 30 °C. A 20 °C: (●) Ref. 73; (■) Ref. 76. A 25 °C: (■) Ref. 67; (▲) Ref. 68; (▼) Ref. 79 (excluido el punto a  $a_w=1$ ); (●) Ref. 75; (◆) Ref. 77. A 30 °C: (○) Ref. 64; (Δ) Ref. 81; (□) Ref. 82; (◇) Ref. 78. Las líneas corresponden a el ajuste de los datos a 20 °C (.....), 25 °C (---), y 30 °C (- - - -). La línea llena corresponde al mejor ajuste de todos los datos.

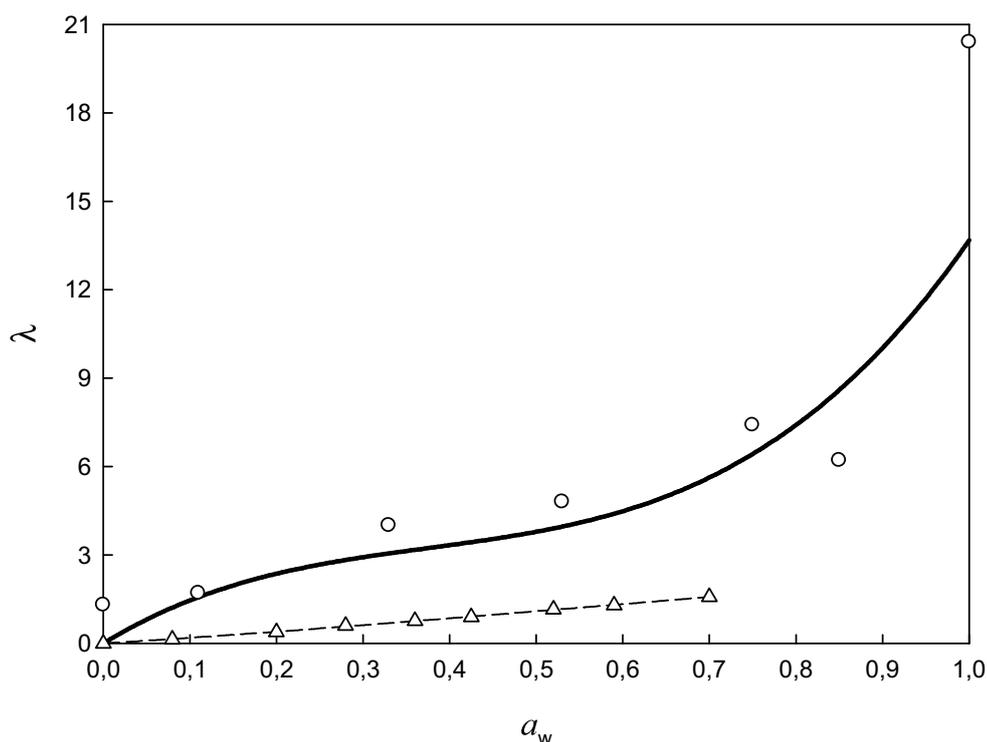
**Tabla 4.2 - Sorción de agua en Nafion (H<sup>+</sup>) para  $a_w = 1$**

Membrana	Fase	T (°C)	$\lambda$	Tratamiento	Ref.
Nafion 117	V	30	14	Secada al vacío T amb. Secada al vacío T amb. + 1h 105°C Secada con P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> T amb Secada con P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> T amb + 1 h 105°C Secada al vacío T amb. Secada al vacío T amb. + 1h 105°C Secada al vacío T amb. Secada al vacío T amb. + 1h 105°C	64
	L	27	21,3		
		27	11,3		
		27	21,0		
		27	12		
		65	21,0		
		65	15,2		
		80	20,7		
		80	15,9		
Nafion 117	V	30	13	Secado a 105°C Secado a 105°C Secado a 105°C	148
	L	27-94	21		
		27	12		
		65	14		
		80	16		
Nafion 120	L	25	16,7	Hervida en agua > 3 h.	66
		25	22,3		
Nafion 117	V	25	13,6		67
Nafion 117	V	25	13,5		68
Nafion 117	L	25	22,6	Hervida en agua 2 h. Secada al vacío 3 h. a 80°C Secada al vacío 3 h. a 105°C Secada al vacío 3 h. a 105°C	46
	L	25	13,4		
	L	25	11		
	V	80	9,2		
Nafion 125	L	25	15,0	Hervida en agua 2 h. Secada al vacío 3 h. a 80°C Secada al vacío 3 h. a 105°C	
	L	25	10		
	L	25	8,7		
Nafion 117	V	No esp.	17,7-18,6	Hervida en agua 0,5 h.	50
Nafion 117	V	Amb.	19	Hervido en agua 1 h. Secada con P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 4 h. a T ambiente.	70
Nafion 117	L	No esp.	20,6		71
Nafion 117	L	60	22	Hervida en agua 1 h.	72
	V	60	8,3	Hervida en agua 1 h.	
Nafion 117	V	20	13,4	Secadas a 95 °C y luego en N <sub>2</sub> (noche)	73
Nafion 117	V	25	14-15,4	Hervida en HNO <sub>3</sub> 2h. H <sub>2</sub> O hasta neutral.	75
Nafion 115	V	30	14,0	Calentada a 60 °C en agua líquida	78
		30	13,5		
		30	15,5		
		90	16,6		
Nafion 117	L	25	24	Secada al vacío 16 h a 80 °C. Inmersión en agua líquida 4 días a 25 °C.	80

#### 4.2.2 Sorción de agua en membranas delgadas y ultra-delgadas de Nafion

En la figura 4.2 se muestran las isothermas de sorción de agua obtenidas por Krttil *et al*<sup>123</sup> y Yamamoto *et al*<sup>124</sup> con MBC en membranas de Nafion de  $\approx 80$  nm y  $1,5 \mu\text{m}$  respectivamente, preparadas por *casting* sobre el cristal de la MBC. Los valores de sorción medidos por Krttil son similares a los de membranas gruesas para todo el rango de actividades, como puede verse en la figura 4.2. Llama la atención que la sorción de agua a  $a_w = 1$  es inusualmente alta para una sorción desde la fase vapor, y también que la sorción a  $a_w = 0$  no sea nula. Los autores señalan que la medición de la MBC es independiente del caudal de aire humidificado en un rango de 10 a  $15 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ , aunque debe tenerse en cuenta que los altos valores de caudal de aire utilizados pueden afectar la medición.

En el estudio de Yamamoto *et al*<sup>124</sup> de sorción de agua en membranas masivas y de  $1,5 \mu\text{m}$  de Hyflon Ion, preparadas por casting con MBC, los valores de sorción obtenidos a  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  en la membrana delgada fueron considerablemente menores a los obtenidos en la membrana masiva en todo el rango de actividades a la misma temperatura; y también muy inferiores a los de la membrana masiva de Nafion, tal como puede verse en la figura 4.2. Los autores interpretaron esta diferencia suponiendo que hay una estructura distinta del polímero en las membranas masivas preparadas por extrusión y las delgadas preparadas por *casting* y esto afecta las propiedades de sorción de agua. Este efecto también fue observado por Burnett *et al*.<sup>81</sup> en membranas gruesas preparadas por *casting*.



**Figura 4.2** – Isotermas de sorción de agua a temperatura ambiente de películas delgadas de Nafion determinadas por MBC, comparadas con membrana de Nafion masiva (línea llena): (○) Ref. 123 ( $\leq 80$  nm); (Δ) Ref. 124 (1,5  $\mu\text{m}$ ).

Murthi *et al.*<sup>125, 126</sup>, que midieron la sorción de agua en membranas de 50 nm preparadas por *spin coating* sobre sustratos de SiO<sub>2</sub>, oro y Pt por reflectometría neutrónica, observaron que sobre la superficie de SiO<sub>2</sub> se forma una estructura multilaminar, con láminas delgadas alternadas ricas en agua y en Nafion y que tanto el espesor como el número de láminas aumenta con el grado de hidratación de la película. Observaron que las multilaminas no se forman sobre las superficies de oro ni Pt, y en su lugar se forma una única lámina rica en agua de 1,5 nm a 3 nm de espesor.

La medición de la sorción de agua a 23 °C en membranas de Nafion de 50 nm soportadas sobre oro demostraron que a unos pocos nanómetros adyacentes al sustrato hay una capa de Nafion que sorbe más agua que el resto de la película. Los resultados obtenidos para sorción desde la fase vapor a  $a_w=0,97$  fueron  $\lambda = 10,6$  para toda la película y  $\lambda = 13,2$  para una capa de 2,8 nm adyacente a la superficie de oro.

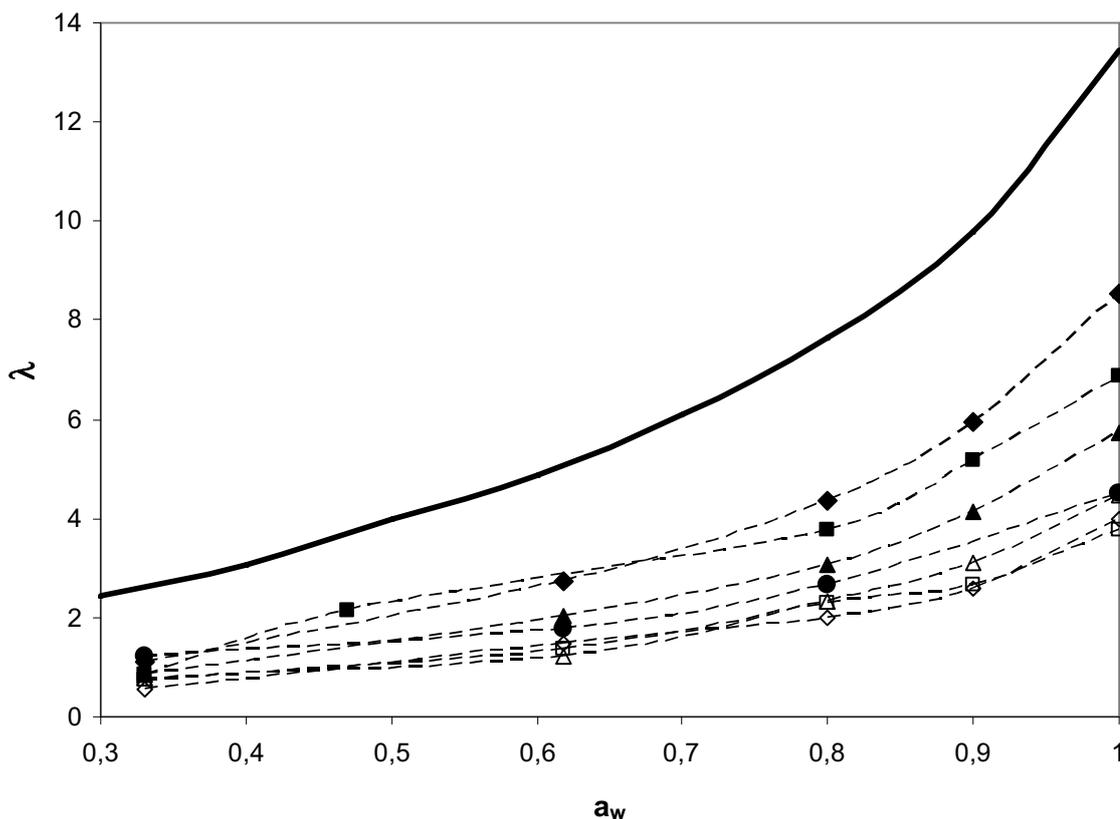
En resumen, los resultados publicados de sorción de agua en membranas delgadas de Nafion utilizando MBC son contradictorios y motivaron en parte los objetivos de la presente tesis, cuyos resultados se detallan a continuación.

En la figura 4.3 se muestran los resultados obtenidos para la sorción de agua en películas ultradelgadas de Nafion depositadas sobre la superficie de oro del cristal de la microbalanza de cristal de cuarzo.

Cada curva  $\lambda$  vs.  $a_w$  se construyó a partir de los datos de frecuencia de resonancia del cristal desnudo, con la película depositada seca y con la misma película equilibrada con agua en fase vapor, tal como se ejemplifica en la tabla 4.3 con los datos de una membrana de Nafion de 17 nm. El incremento de masa debido a la sorción,  $\Delta w$ , se calculó a partir del  $\Delta f$  de la película equilibrada con una dada actividad de agua con respecto a la película seca, por medio de la ecuación 3.4. La masa del cristal seco,  $w_0$ , se calculó a partir del  $\Delta f$  de la película seca con respecto al cristal desnudo. En la tabla 4.3 se incluye como blanco el incremento de masa,  $\Delta w_b$ , en el cristal desnudo expuesto a una dada actividad de agua.

**Tabla 4.3** – Cálculo de  $\lambda$  a partir de las frecuencias de resonancia a distintas actividades de agua

$a_w$	Frecuencia Hz	$\Delta w / \mu\text{g}$	$\lambda$	$\Delta w_b / \mu\text{g}$
Cristal desnudo	8868676			
0	9967965	$w_0 = 0,644$	0	
0,33	9967956	$w_w = 0,008$	0,8	0,002
0,62	9967951	$w_w = 0,013$	1,2	
0,81	9967948	$w_w = 0,024$	2,3	0,009
0,92	9967939	$w_w = 0,033$	3,1	
1	9967923	$w_w = 0,047$	4,5	0,011



**Figura 4.3** – Isothermas de sorción de agua a temperatura ambiente en membranas ultradelgadas de Nafion depositadas sobre oro, comparadas con membrana de Nafion masiva (línea llena). Espesores: (◆) 9 nm; (■) 12 nm; (△) 17 nm; (◇) 26 nm; (□) 61 nm; (●) 80 nm; (▲) 88 nm.

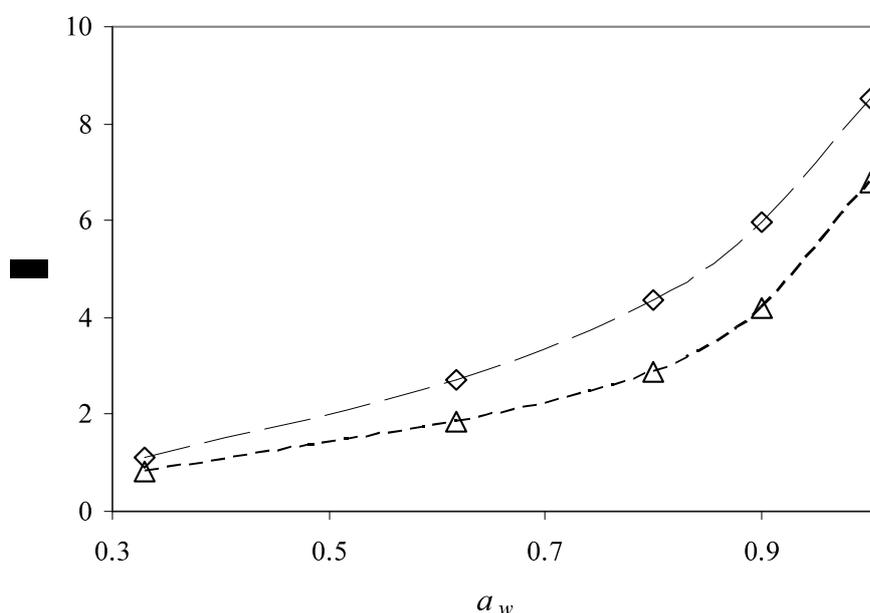
Los espesores de las películas preparadas sobre la superficie de oro varían entre 9 nm y 88 nm y la sorción de agua no parece tener una dependencia clara con el espesor de la película. En todos los casos la sorción es inferior (entre 1/3 y 2/3) a la de la membrana gruesa, en todo el rango de actividades de agua.

Aunque la sorción de agua en las películas de espesor 17 nm, 26 nm y 61 nm es inferior a la de 80 nm y 88 nm, ésta diferencia podría deberse al hecho de que éstas últimas fueron preparadas por *spin coating* y las anteriores por *casting*, habida cuenta que las películas formadas por *spin coating* son más uniformes, tal como se observó en las mediciones de espesor por PEA en distintas regiones de películas preparadas por ambos métodos.

La sorción comparativamente alta de las membranas más delgadas (9 nm y 12 nm) podría interpretarse en función de la existencia de una capa rica en agua junto a la superficie de oro, tal como sugieren Murthi *et al.*<sup>125, 126</sup>, o bien suponiendo que el cubrimiento de la superficie de oro

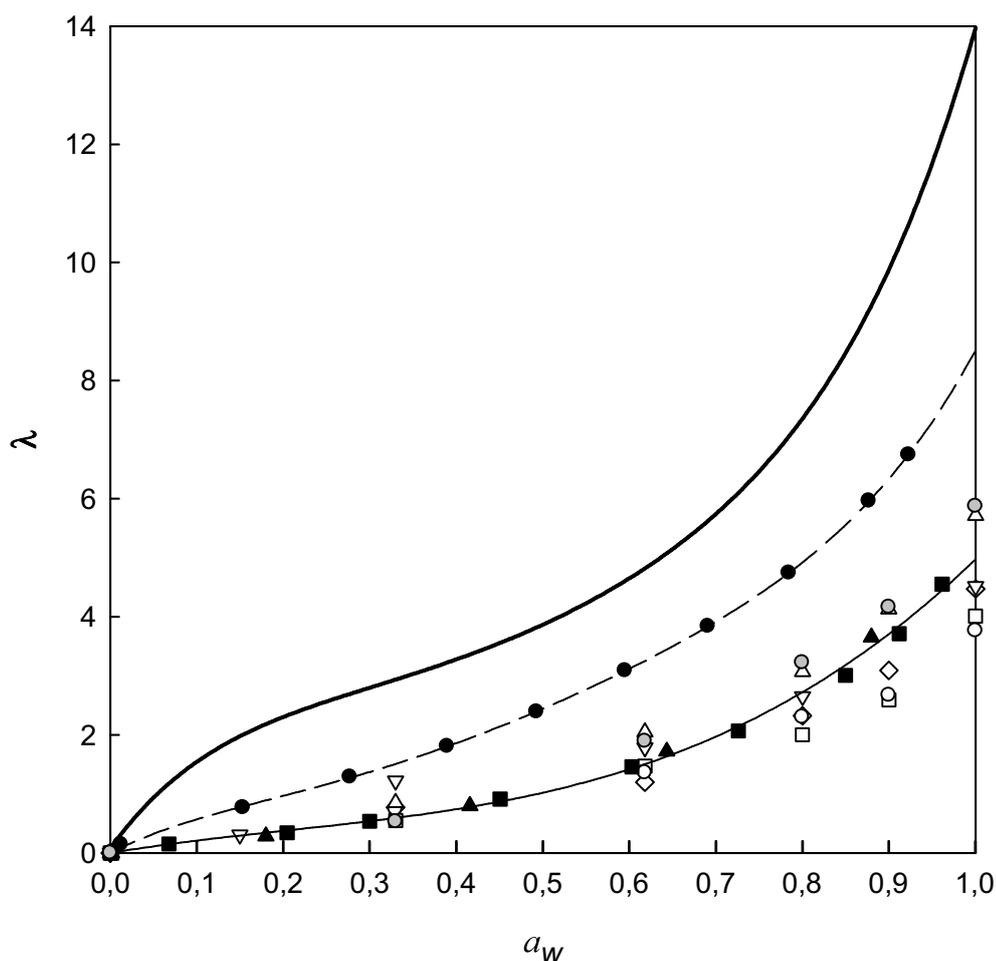
puede ser muy inferior al 100 % en el caso de membranas de espesores muy bajos preparados por *casting*.

Para ejemplificar la última suposición, en la figura 4.4 se muestra como se modifica la curva de sorción de la membrana de 9 nm, cuando se supone un cubrimiento del 10 % de la superficie de oro y se aplica una corrección, que consiste en descontar del  $\Delta w$  medido a cada  $a_w$ , la masa de agua adsorbida sobre el oro no cubierto a la actividad  $a_w$  ( $\Delta w_b$  en tabla 4.3). Al aplicar la corrección por cubrimiento parcial del sustrato, la sorción disminuye, acercándose a los valores encontrados en membranas de espesor  $\delta > 10$  nm.



**Figura 4.4** – Isotermas de sorción de agua a temperatura ambiente en membranas ultradelgadas de Nafion determinada por MBC. Películas sobre oro: ( $\diamond$ ) 9 nm; ( $\Delta$ ) 9 nm corregido suponiendo un cubrimiento del 10 % de la superficie de oro.

En la figura 4.5 se muestran algunas de las isotermas de sorción de agua incluidas en la figura 4.3, junto con isotermas de sorción de agua obtenidas por PEA en películas de Nafion preparadas sobre sustrato oro.



**Figura 4.5** – Isotermas de sorción de água a temperatura ambiente em películas de Nafion ultradelgadas suportadas (símbolos sin relleno y rellenos color gris) y PEA (símbolos rellenos color negro) comparados con membrana masiva de Nafion (línea llena). Sustrato oro: ( $\diamond$ ) 17 nm; ( $\square$ ) 26 nm; ( $\circ$ ) 61 nm; ( $\nabla$ ) 80 nm; ( $\Delta$ ) 88 nm; ( $\blacksquare$ ) 75 nm; ( $\blacktriangle$ ) 75 nm – 10 días de envejecimiento. Sustrato teflón: ( $\bullet$ ) 66 nm. Sustrato vidrio: ( $\bullet$ ) 81 nm.

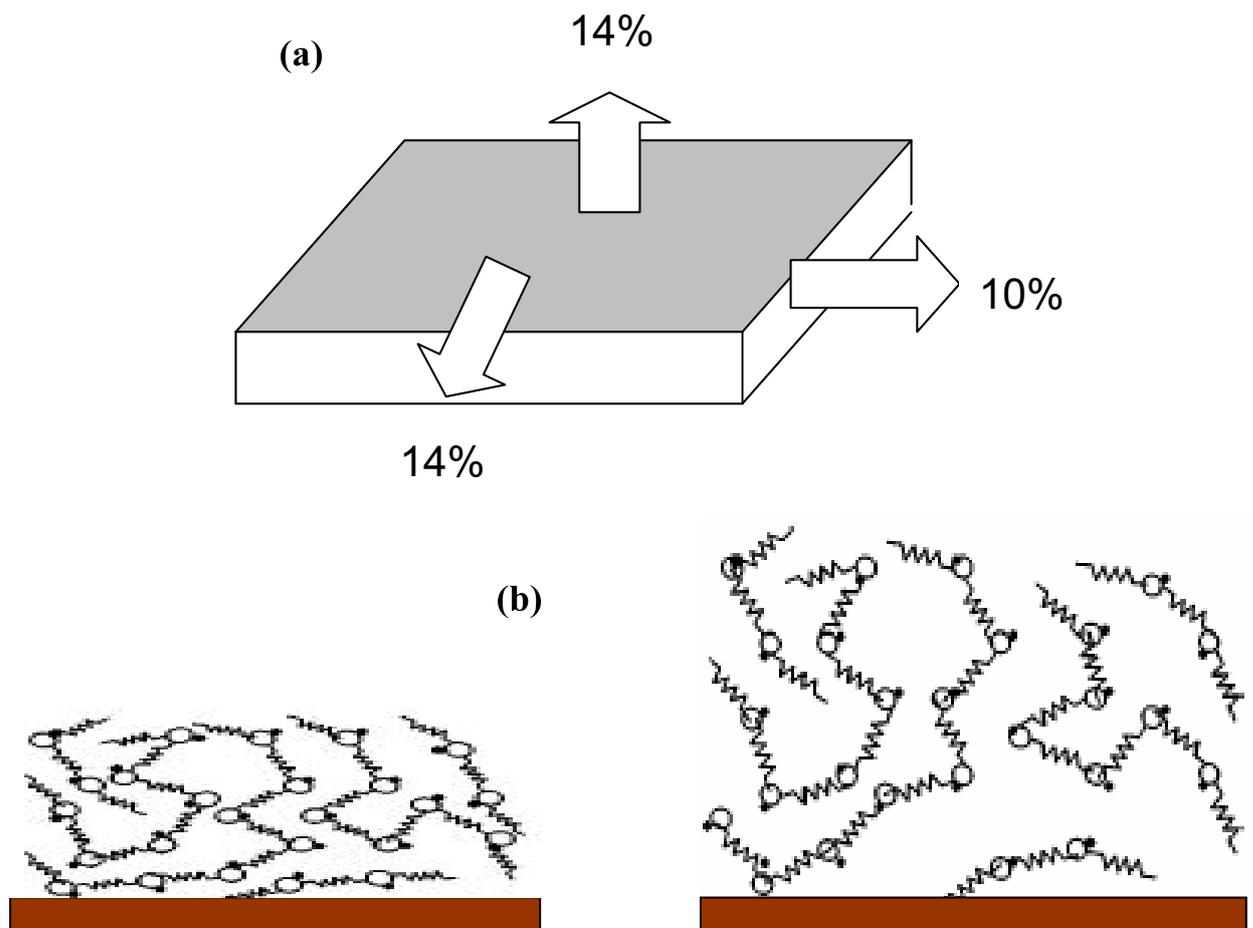
Los resultados indican que la sorción de la membrana con 10 días de envejecimiento medido por PEA se encuentra dentro del rango de valores determinados por la técnica de MBC. Asimismo se observa una mayor sorción de agua en la membrana recién preparada comparada con la misma membrana envejecida.

La dispersión de los resultados es atribuible a heterogeneidades en la distribución de la película de polímero de espesor nanoscópico sobre la superficie del sustrato. La longitud de una cadena de ionómero Nafion ( $M_0 \approx 2 \cdot 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) se encuentra alrededor de los 350 nm, pero esta cadena forma arreglos tipo rodillos hexagonales o cúbicos en soluciones acuosas y alcohólicas,

con longitud en el rango de 20 nm a 45 nm<sup>149</sup>. Teniendo en cuenta esto, es esperable que la microestructura de membranas ultra-delgadas depositadas sobre un sustrato, con espesores del orden de la longitud de los rodillos, sean altamente heterogéneas debido, entre otras cosas, a la rugosidad de la superficie.

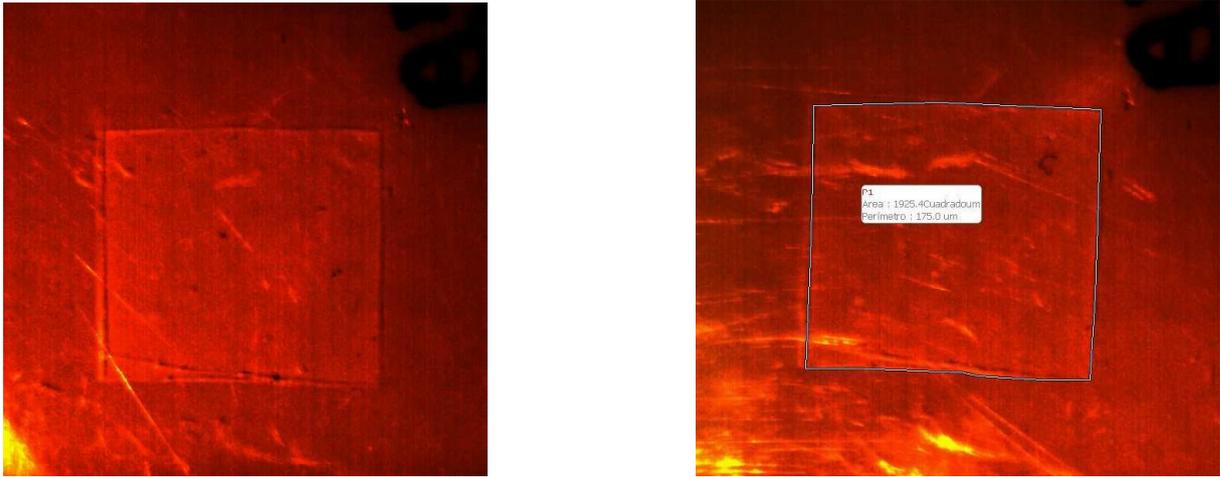
A fin de estudiar el efecto del sustrato en la microestructura de la membrana, y consecuentemente, en la sorción de agua, llevamos a cabo mediciones de sorción de agua en películas de Nafion de espesor aproximado 80 nm preparadas sobre sustrato teflón (por MBC) y vidrio (por PEA). Las isotermas, también incluidas en la figura 4.5, indican que la película de Nafion de 66 nm de espesor depositada sobre teflon tiene un comportamiento similar al de las películas soportadas sobre oro, mientras que la película de 81 nm de espesor depositada sobre vidrio presenta una sorción de agua mayor, pero aún inferior a los valores de sorción de la membrana masiva.

Tal como se mencionó en el punto 3.3.3, la técnica de PEA permite medir simultáneamente el contenido de agua y el espesor de la película en función de la actividad de agua. En las mediciones aquí descritas, la evolución del espesor se utilizó para calcular la relación de masas entre el agua y el Nafion a cada valor de  $a_w$ . El espesor es en este caso una medida del hinchamiento en la dirección perpendicular a la superficie de la película. Ahora bien, esto implica suponer que, cuando sorbe agua, la película de Nafion sólo se hincha en la dirección perpendicular, sin expandirse en las direcciones laterales. Si bien Thampan *et al.*<sup>47</sup> midieron en membranas de Nafion hidratadas hinchamientos de 14 % en la dirección lateral y 10 % en la dirección de extrusión para un incremento de 14 % en el espesor (Figura 4.6 a) se trataba en este caso de membranas masivas no soportadas, y cabe suponer que las membranas adheridas a un sustrato no experimentarán hinchamientos laterales, tal como se esquematiza en la figura 4.6 (b). En la figura 4.6 (b) derecha se esquematiza una membrana soportada hidratada, donde se observa que el hinchamiento ocurre en la dirección del espesor, quedando fuertemente impedida la expansión lateral por el anclaje del polímero al sustrato a causa de las interacciones polímero-sustrato.



**Figura 4.6** – Hinchamiento de membranas de Nafion masivas<sup>47</sup> (a) y delgadas soportadas (b).

Para comprobar esta suposición se preparó una membrana de Nafion de unos 500 nm soportada sobre vidrio (figura 4.7) y se la fotografió en las condiciones: seca, en equilibrio isopiéstico con agua ( $a_w=1$ ) durante 15 min., en equilibrio isopiéstico con agua ( $a_w=1$ ) durante 30 min. y sumergida en agua líquida y secada superficialmente con papel absorbente. Se obtuvo el área del interior de un polígono trazado sobre el perímetro de la membrana, mediante el software “Motic Images Plus 2.0”, tal como también se muestra en la figura 4.7.



**Figura 4.7** – Cálculo del perímetro y área de una membrana de Nafion preparada sobre vidrio (espesor  $\approx 500$  nm).

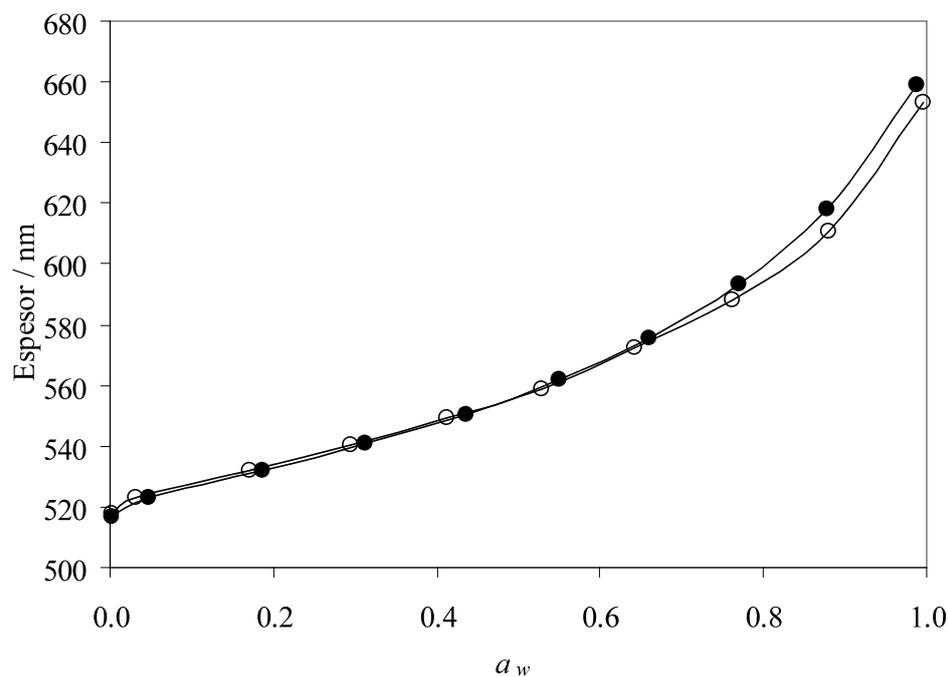
Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 4.4. Tal como puede observarse, hay un aumento de área cercano al 2 % de la membrana hidratada con respecto a la membrana seca, y no se ven diferencias de área entre las membranas con distintas condiciones de hidratación. Por lo tanto se considera válida la suposición de hinchamiento lateral despreciable frente al hinchamiento en espesor.

**Tabla 4.4** – Variación del área de una membrana de Nafion soportada en vidrio con distintas condiciones de sorción de agua.

Condición de la membrana	Área [cm <sup>2</sup> ]
Seca	1.127 ± 0.001
En equilibrio isopiéstico con agua ( $a_w=1$ ) durante 15 min	1.150 ± 0.004
En equilibrio isopiéstico con agua ( $a_w=1$ ) durante 30 min	1.146 ± 0.006
Sumergida en agua (L)	1.142 ± 0.004

Se comprueba, por lo tanto, que el hinchamiento ocurre sólo en la dirección del espesor, ya que la expansión lateral no puede producirse a causa de las interacciones del polímero con el sustrato. Por lo tanto es válido el cálculo de la sorción a partir de la evolución del espesor, medido con la técnica de PEA.

En la figura 4.8 se grafica el cambio de espesor de una membrana de Nafion delgada depositada sobre una superficie de vidrio, determinada por PEA.



**Figura 4.8** – Hinchamiento de una membrana delgada de Nafion depositada sobre vidrio en función de la actividad de agua durante la sorción (•) y desorción (○)

El espesor de la película seca es de 518 nm y el hinchamiento observado sigue el patrón de isoterma mostrado en la figura 4.5 para películas delgadas. El espesor de película extrapolado a  $a_w=1$  es 655 nm, esto significa un cambio de espesor relativo de aproximadamente 26 %.

En síntesis, la técnica de MBC permitió medir la sorción de membranas ultradelgadas, de espesores inferiores a 80 nm, rango en el cual no se obtuvieron resultados precisos con la técnica de PEA, la cual a su vez, permitió medir la sorción de membranas de espesores comprendidos entre 80 nm y 1.000 nm. La comprobación de que las isotermas de sorción de agua obtenidas por ambos métodos en una membrana de espesor intermedio ( $\approx 80$  nm) son coincidentes permite validar la técnica de PEA para estas membranas, teniendo en cuenta que la misma no ofrece una medida absoluta como sí lo hace la técnica de MBC.

Los resultados obtenidos en esta sección por ambos métodos, MBC y PEA, permiten afirmar que la sorción de agua en membranas delgadas ( $< 1 \mu\text{m}$ ) y ultra-delgadas ( $< 100$  nm) es mucho menor que la sorción en membranas masivas en todo el ámbito de humedades relativas a temperatura ambiente. Atribuimos estos resultados las diferencias microestructurales existentes entre el Nafion de las membranas masivas, preparadas por extrusión y el de las membranas delgadas y ultradelgadas, preparadas por *casting* y *spin coating*.

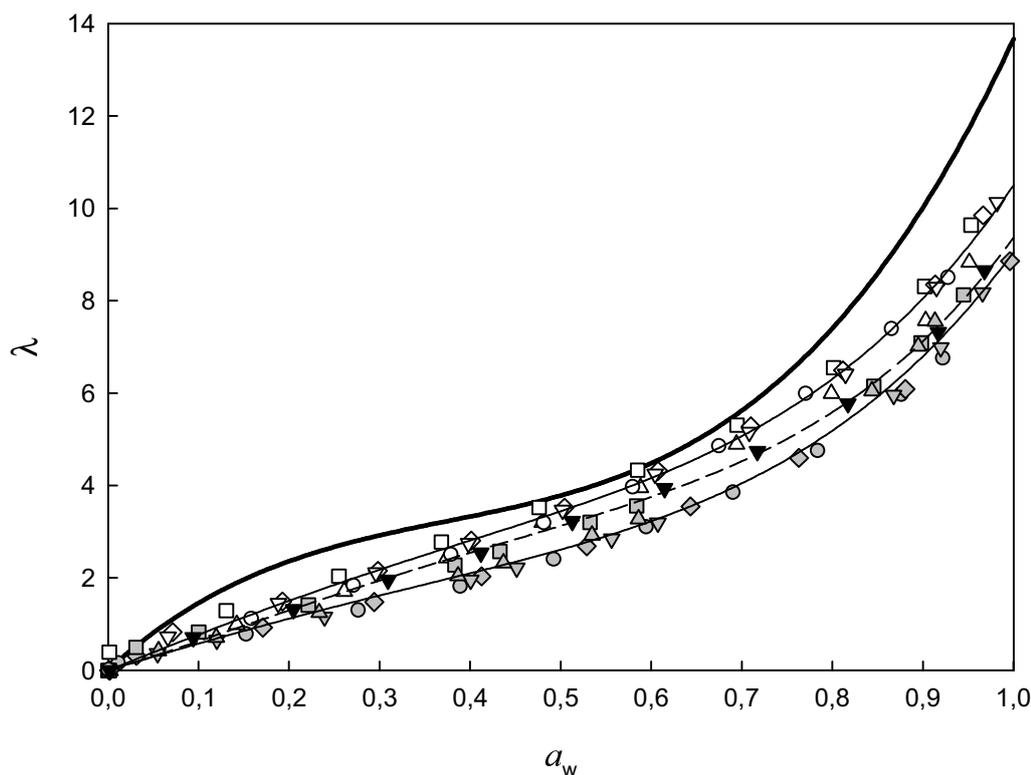
### 4.2.3 Sorción de agua en membranas de Nafion delgadas: efecto del espesor y el envejecimiento

A fin de conocer el efecto del espesor de la película en la sorción de agua en membranas delgadas de Nafion soportadas, se prepararon películas sobre vidrio, con espesores de película seca en el rango de 81 nm a 1028 nm; determinándose en todos los casos la sorción de agua y el hinchamiento por medio de la técnica de PEA. La sorción de las películas se midió a distintos tiempos luego de preparados, como se observa en la tabla 4.5.

**Tabla 4.5** – Espesor y sorción de agua a  $a_w=0,9$  de membranas de Nafion delgadas depositadas sobre vidrio.

Muestra	$\delta$ película seca (nm)	$\delta$ película a $a_w=1$ (nm)	Hinchamiento %	Tratamiento	$\lambda$ ( $a_w=0.90$ )
1	81	100	23	Envejecimiento 10 días	6,40
2	305	395	30	Envejecimiento 2 días	7,55
3	518	655	26	Envejecimiento 15 días	6,55
4	534	704	32	Envejecimiento 2 días	8,30
5	536	684	28	Envejecimiento 30 días	7,25
6	622	788	27	Envejecimiento 30 días	7,65
7	663	860	30	Envejecimiento 30 días	7,10
8	954	1257	32	-----	8,30
9	983	1291	31	-----	8,10
10	983	1233	28	1 hora a 60 °C	7,13
11	1028	1377	34	Envejecimiento 2 días	7,96

Los resultados, resumidos en la figura 4.9, indican que la sorción de agua en películas frescas, medidas con un lapso máximo de dos días luego de la preparación (símbolos abiertos), presentan, en todo el rango de actividades de agua, valores de  $\lambda$  superiores entre una y dos unidades a los medidos en películas envejecidas por períodos entre 10 y 30 días. La sorción de agua promedio a  $a_w=0,9$ , promediada para las diferentes películas, es  $\lambda=8,0 \pm 0,5$  para películas frescas y  $\lambda=7,0 \pm 0,6$  para películas envejecidas.



**Figura 4.9** – Isotermas de sorción de agua a temperatura ambiente de películas delgadas de Nafion soportadas en vidrio determinadas por PEA, comparadas con membrana masiva (línea llena). Espesores: (●) 81 nm; (Δ) 305 nm; (◆) 518 nm; (□) 534 nm; (■) 534 nm envejecido; (▼) 622 nm; (▲) 663 nm; (◇) 954 nm; (▽) 983 nm; (▼) 983 nm envejecido térmicamente; (○) 1028 nm. Las líneas llenas delgadas corresponden a los mejores ajustes con las películas frescas y envejecidas, y la línea punteada al mayor ajuste de la película envejecida térmicamente.

Este efecto se observa claramente en el caso de las muestras 4 y 5 (tabla 4.5): una membrana de espesor de película seca de 534 nm (muestra 4) medida dos días después de preparada (muestra 4) presenta  $\lambda=8,30$  a  $a_w=0,9$ , mientras que una membrana de espesor similar (muestra 5) luego de 1 mes presenta una sorción menor ( $\lambda=7,25$ ) en las mismas condiciones.

Una de las membranas (muestra 9) se midió inmediatamente después de preparada, y la misma membrana fue calentada a 60 °C durante 1 hora (muestra 10). Los resultados de la figura 4.9 y la tabla 4.5 muestran que este tratamiento térmico (muestra 10) genera una reducción en la sorción de agua desde  $\lambda=8,10$  a  $\lambda=7,13$  a  $a_w=0,9$ , es decir un efecto similar al que se produce por medio de un largo envejecimiento a temperatura ambiente.

En resumen, estos resultados sobre vidrio parecen demostrar que no hay un efecto del espesor en la sorción de agua en películas delgadas de Nafion soportadas ya que, independientemente de su espesor, las películas frescas sorben más agua que las películas envejecidas durante más de 10 días, posiblemente como consecuencia de una relajación lenta de la microestructura del polímero. El aumento del espesor (hinchamiento) durante la sorción de agua se muestra en la tabla 4.6. El espesor de las películas frescas a  $a_w=1$  aumenta en promedio un 32 % respecto del espesor de la película seca, mientras que el hinchamiento medio de las películas envejecidas es de 28 %. Claramente, el hinchamiento de la película en la dirección perpendicular a la superficie está relacionado con la sorción de agua y es independiente del espesor de la película. El hinchamiento en la dirección perpendicular de las membranas de Nafion masivas medido por Thampan *et al.*<sup>47</sup> es del 14 % y es del 9,5 % para Nandan *et al.*<sup>48</sup>. Nuestros resultados indican que en las membranas de Nafion soportadas el incremento de espesor por hidratación es mayor (por un factor entre 2 y 3) que en las membranas masivas. Esto es, la restricción al hinchamiento lateral en las membranas soportadas potencia el hinchamiento perpendicular al sustrato, pero este hinchamiento unidireccional no alcanza los valores del hinchamiento volumétrico de las membranas masivas no soportadas (del orden del 43 %).

Para comprobar esta afirmación y para determinar el tiempo transcurrido hasta que se estabiliza el comportamiento a la sorción, se midió durante más de 40 días la sorción de agua en dos membranas de Nafion preparadas sobre vidrio, una de ellas con el doble de espesor de película seca inicial que la otra (324 y 736 nm). Los resultados se muestran en la tabla 4.6 y en las figuras 4.10 y 4.11.

La sorción de agua a  $a_w=0,9$ , es  $\lambda=8,9$  y  $\lambda=8,7$  para las películas P1 y P2 recién preparadas, coincidente con los valores de sorción medidos en las muestras anteriores preparadas sobre vidrio; y en acuerdo con el comportamiento encontrado en las muestras anteriores, el espesor de las películas frescas a  $a_w=1$  aumenta en un 34 % y 32 % respecto del espesor de la película seca en las muestras P1 y P2 respectivamente. El espesor de la película seca prácticamente no varía con el envejecimiento.

La sorción de agua a  $a_w=0,9$  se reduce a  $\lambda=4,7$  y  $\lambda=4,5$  para las películas envejecidas durante 21 días, esto es, las membranas presentan valores de sorción inferiores en  $\approx 4$  unidades a los valores medidos en las películas frescas. Por su parte el hinchamiento de las películas P1 y P2 se reduce a la mitad del hinchamiento experimentado por las películas frescas. No se verifica un efecto claro del espesor en la sorción de agua (figura 4.10) y se observa un leve efecto en el

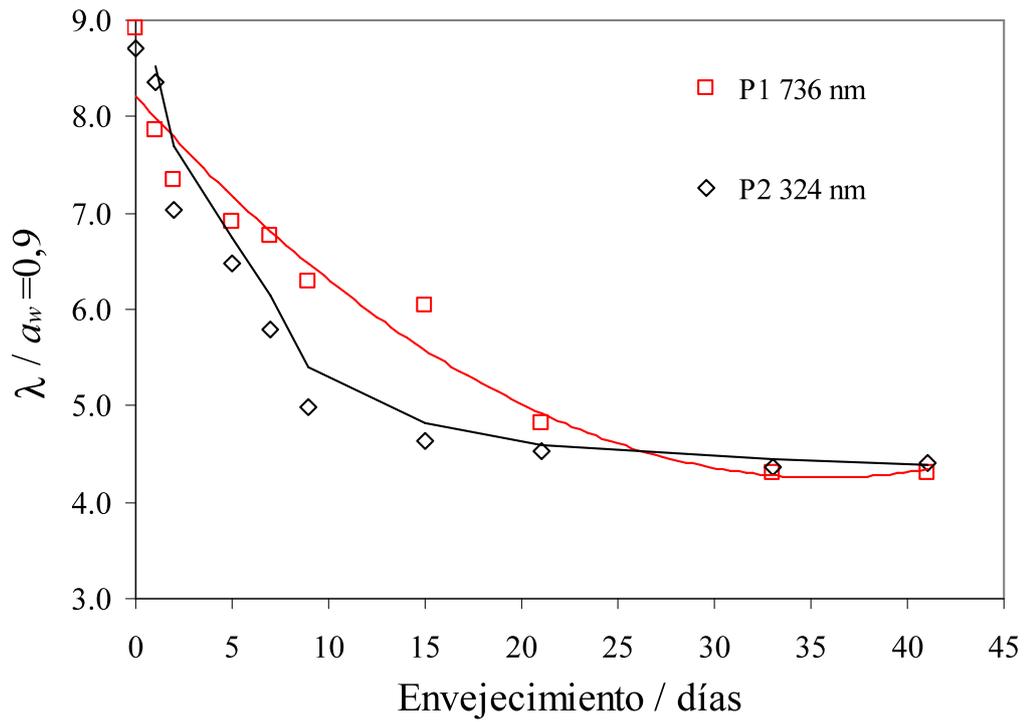
hinchamiento de la película a  $a_w=1$ , con una menor expansión de la membrana más delgada, tal como puede observarse en la figura 4.11.

**Tabla 4.6** – Efecto del envejecimiento en la sorción de agua e hinchamiento de membranas de Nafion delgadas sobre vidrio.

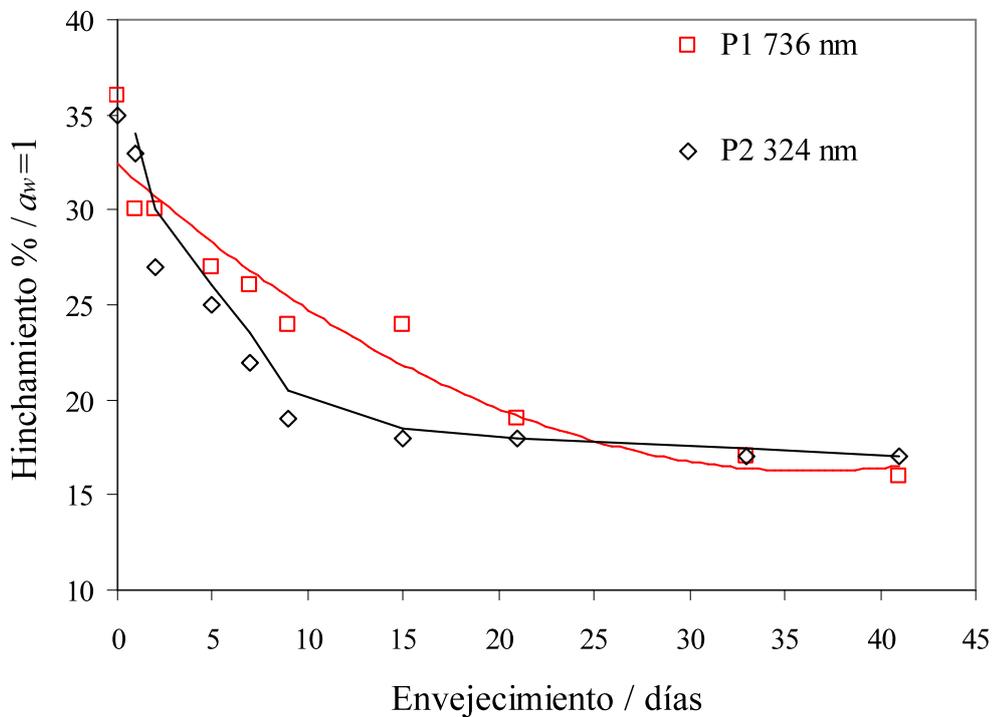
<i>t</i> (días)	P1				P2			
	$\delta$ película seca / nm	$\delta$ película a $a_w=1$ / nm	Hinch. %	$\lambda$ ( $a_w=0,9$ )	$\delta$ película seca / nm	$\delta$ película a $a_w=1$ / nm	Hinch. %	$\lambda$ ( $a_w=0,9$ )
0	736	999	36	8,91	324	434	34	8,71
1	725	945	30	7,86	306	405	32	8,35
2	725	944	30	7,34	318	405	27	7,03
5	724	921	27	6,92	315	393	25	6,47
7	724	912	26	6,76	317	386	22	5,80
9	718	891	24	6,30	311	371	19	4,99
15	718	887	24	6,05	326	386	18	4,64
21	717	850	19	4,83	315	365	17	4,52
33	716	837	17	4,30	304	355	17	4,38
41	710	826	16	4,31	313	367	17	4,41

No se verifica un efecto del espesor de la membrana en las propiedades de sorción de agua. En las muestras preparadas sobre sustrato vidrio, de espesor inicial 736 nm y 324 nm, las películas frescas sorben más agua que las películas envejecidas durante más de 10 días, como consecuencia de una relajación lenta de la microestructura del polímero.

Se verificó que la restricción al hinchamiento lateral en las membranas soportadas, comprobada en la sección anterior, potencia el hinchamiento perpendicular al sustrato, como puede comprobarse comparando los resultados obtenidos (tabla 4.6) con los valores de hinchamiento publicados para membranas masivas equilibradas a temperatura ambiente con agua en fase vapor a  $a_w=1$  que pueden observarse en la tabla 2.1 (10 % a 14 %) <sup>47-49</sup>. Sin embargo, este hinchamiento unidireccional (28 a 32 %) no alcanza los valores del hinchamiento volumétrico de las membranas masivas no soportadas (del orden del 43 %) <sup>49</sup>.



**Figura 4.10** – Efecto del envejecimiento en la sorción de agua a  $a_w = 0.9$



**Figura 4.11** – Efecto del envejecimiento en el hinchamiento de la película a  $a_w = 0.1$ .

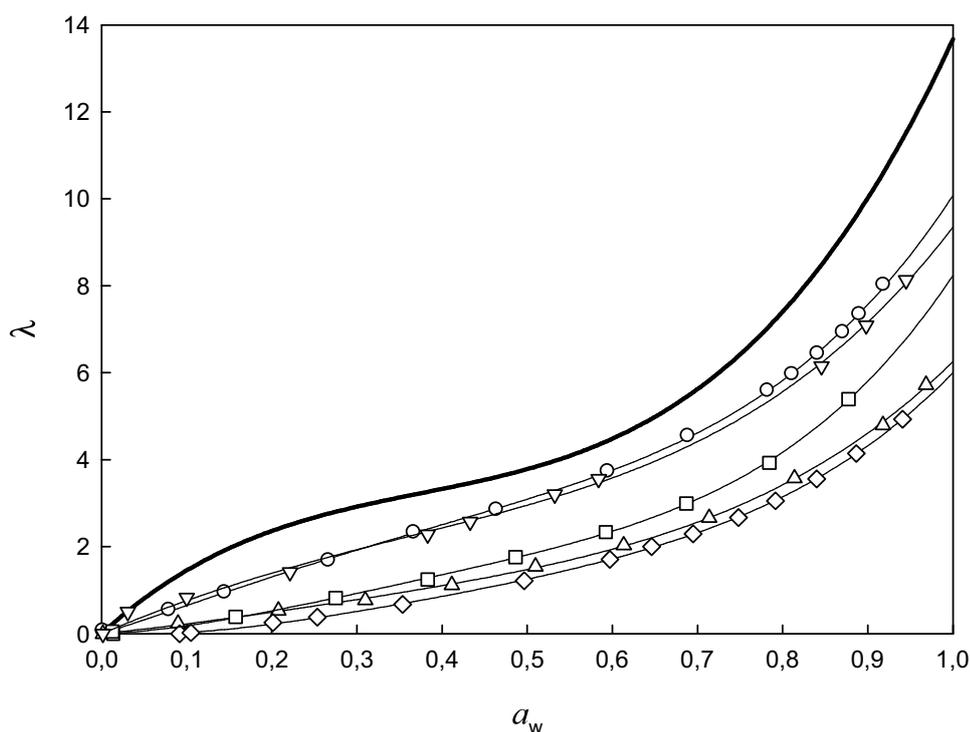
#### 4.2.4 Sorción de agua en membranas de Nafion delgadas: efecto del sustrato

En la tabla 4.7 se compendian los espesores de películas delgadas y envejecidas de Nafion depositadas sobre diferentes sustratos, junto con los valores de espesor hidratado y el correspondiente hinchamiento.

**Tabla 4.7** – Espesor a  $a_w=1$ , sorción de agua a  $a_w=0,9$  de películas de Nafion depositadas sobre distintos sustratos.

Sustrato	$\delta$ película seca / nm	$\delta$ película a $a_w=1$ / nm	Hinchamiento %	Tratamiento	$\lambda$ ( $a_w=0,9$ )
Si	396	512	29	Envejecido 30 días	7,60
Vidrio	536	684	28	Envejecido 30 días	7,20
Oro	605	740	22	Envejecido 10 días	5,75
Grafito	318	372	17	Envejecido 10 días	4,58
ITO	606	719	19	Envejecido 40 días	4,32

Las isothermas de sorción se muestran en la figura 4.12, donde se puede ver que la sorción de agua de las películas depositadas sobre las superficies hidrofílicas de Si y vidrio es muy similar. Por otro lado, la sorción en las películas depositadas sobre las superficies hidrofóbicas de grafito e ITO es mucho menor, siendo la sorción sobre oro intermedia entre estos tipos de superficie. Es interesante notar que el hinchamiento en los sustratos Si y vidrio es consistente con la sorción.



**Figura 4.12** – Isothermas de sorción de agua a temperature ambiente en membranas delgadas de Nafion medidas por PEA, soportadas en distintos sustratos y comparadas a membranas masivas (línea llena): ( $\diamond$ ) ITO; ( $\nabla$ ) vidrio; ( $\circ$ ) Si; ( $\square$ ) Au; ( $\Delta$ ) grafito.

En el ionómero Nafion, la cadena lateral cargada es la parte hidrofílica del polímero, mientras que el esqueleto fluorocarbonado constituye la región hidrofóbica. Como ya se mencionó, los estudios de reflectometría neutrónica en películas delgadas revelaron la existencia de diferentes estructuras laminares de Nafion en contacto con carbono vítreo y Pt. Se encontró evidencia experimental de que las propiedades estructurales interfaciales y de largo alcance del Nafion resultaban afectadas por el sustrato, y se verifica que sobre las superficies de Pt y carbono vítreo se forman dominios hidrofóbicos o “menos hidrofílicos”<sup>125, 126, 150</sup>.

El exceso de agua adsorbida por las regiones hidrofílicas en comparación con las hidrofóbicas podría deberse a dos contribuciones: la mayor afinidad por el agua de la región interfacial Nafion–sustrato, y una mayor extensión de las cadenas poliméricas cuando éstas se unen al sustrato por las cadenas laterales cargadas.

Los resultados obtenidos en esta sección indican que si bien no hay un efecto del espesor sobre la sorción de agua en películas delgadas de Nafion soportadas, en cambio, la sorción es dependiente de la naturaleza del sustrato: la sorción de agua de las películas depositadas sobre

las superficies hidrofílicas de Si y vidrio es muy similar, mientras que la sorción en las películas depositadas sobre las superficies hidrofóbicas de grafito e ITO es mucho menor.

#### **4.2.5 Sorción de agua desde vapor y líquido en membranas delgadas y ultra-delgadas de Nafion**

Zawodzinski *et al.*<sup>64</sup>, como ya se señaló en la sección 2.1.2, observaron que la sorción de agua desde la fase líquida en membranas de Nafion 117 en la forma ácida ( $H^+$ ) a 30 °C es mayor que la sorción de agua desde la fase vapor a actividad de agua  $a_w=1$ , alcanzando en el primer caso valores de  $\lambda$  tan altos como 21 – 23; un fenómeno que se presenta en otros sistemas y se conoce como paradoja de Schroeder<sup>69</sup>.

Estos autores también observaron que la sorción dependía del pretratamiento de las membranas. En muestras hervidas en agua obtuvieron  $\lambda=21$  y este valor se mantuvo por reimmersión en agua líquida a temperaturas menores. En muestras secadas en vacío durante 24 h o a 105 °C durante 1h obtuvieron  $\lambda=12$  por inmersión en agua líquida a 27 °C. El aumento posterior de la temperatura del agua hasta 80 °C hizo que la sorción aumentara hasta  $\lambda=16$ . Como ya se señaló en el punto 2.1.1, este comportamiento tiene su origen en variaciones microestructurales que se producen en el material. En el último caso los pre-tratamientos de secado, si bien redujeron la sorción de agua, no resultaron en una contracción irreversible de los *clusters* iónicos.

La paradoja de Schroeder también fue observado por Hinatsu *et al.*<sup>46</sup>, quienes asignaron las diferencias observadas en la sorción desde líquido y vapor al pretratamiento de la membrana y encontraron que las diferencias desaparecen cuando las membranas son tratadas previamente por secado en vacío a temperaturas superiores a 110 °C, es decir por encima de la temperatura en que se produce el colapso de los *clusters* iónicos.

Gates y Newman<sup>109</sup> determinaron la sorción de agua en Nafion 117 a 60 °C y también observaron diferencias entre la sorción desde líquido y vapor.

A fin de comprobar si se presenta la paradoja de Schroeder en las películas delgadas y ultra-delgadas de Nafion, se realizaron mediciones de sorción desde la fase líquida y vapor en membranas depositadas sobre sustratos vidrio y teflón. Las determinaciones se realizaron por PEA y MBC. Para medir la sorción desde la fase líquida, las membranas, soportadas sobre el correspondiente sustrato, se sumergieron en agua, se retiraron y se colocaron rápidamente en el

sistema de medición, mantenido con una actividad de agua en fase vapor  $a_w \approx 1$ . Los resultados se muestran en la tabla 4.8.

**Tabla 4.8** – Sorción de agua en Nafion (delgado) desde vapor y líquido.

Sustrato	$\delta_0$ (nm)	Tratamiento	Técnica	$\lambda(V)$	$\lambda(L)$	$a_w$	$100x \frac{\lambda(L) - \lambda(V)}{\lambda(V)}$
Vidrio	282	Recién hecha	PEA	6,82	7,37	0,93	8
Vidrio	282	1 hora a 130 °C	PEA	7,16	8,50	0,93	19
Vidrio	68	Recién hecha	PEA	8,10	8,35	0,99	3
Teflon	66	Envej. 10 días	MBC	5,75	7,70	1	29

Si bien la sorción desde la fase líquida es mayor en todos los casos a la sorción desde la fase vapor, esta diferencia es muy inferior a la que se observa en las membranas gruesas. En el caso de membranas recién preparadas, no se encuentra prácticamente diferencia entre  $\lambda(V)$  y  $\lambda(L)$ . Se concluye que en membranas delgadas la sorción desde el líquido es prácticamente igual a la sorción desde el vapor cuando las membranas están recién preparadas y su estructura no es aún la de equilibrio. A medida que la estructura del polímero relaja (envejecimiento) parece recobrase la paradoja de Schoeder. Este hecho es contradictorio con lo observado en membranas masivas y debería estudiarse más exhaustivamente.

#### 4.2.6 Sorción de alcohol y mezclas agua-alcohol en Nafion: efecto del espesor

En la tabla 4.9 se resumen los resultados de la medición de la sorción de metanol desde la fase líquida y vapor en membranas de Nafion, según diversas fuentes; y en la tabla 4.10 se muestran los resultados de varios autores que midieron sorción agua–metanol desde sus mezclas y de ambos componentes puros. En la tabla 4.10 se incluyen también los coeficientes de partición determinados por estos autores. Hallinan *et al.*<sup>91</sup> calculan el coeficiente de partición a partir de la determinación de los coeficientes de permeabilidad y difusión (ver ecuación 3.16). Skou *et al.*<sup>88</sup> definen el coeficiente de partición como la relación de las fracciones molares de metanol en la membrana y en la solución.

**Tabla 4.9** - Sorción de metanol ( $\lambda_m$ ) a temperatura ambiente en Nafion ( $H^+$ ) para  $a_a=1$ 

Membrana	Fase	$T$ ( $^{\circ}C$ )	$\lambda_m$	Referencia
Nafion 117	L	18-25	27	91
Nafion 117	L	30	23	88
Nafion 117	L	60	21,5	72
Nafion 117	V	20	16,8	73
Nafion 117	V	25	11,5-12	91
Nafion 115	V	30	11,5	78
Nafion 117	V	30	11,3	77
Nafion 117	V	60	7,35	72

Tal como puede verse en la tabla 4.9, la sorción desde el líquido es mayor que la sorción desde la fase vapor a  $a_a=1$ , siendo los valores similares a los que se obtienen en agua.

Skou *et al.*<sup>88</sup> observaron en sus resultados de sorción agua – metanol desde los componentes líquidos puros y sus mezclas, reseñados en la tabla 4.10, que la sorción de agua y metanol desde la fase líquida era mayor para las mezclas en todo el rango de concentración que para los componentes líquidos puros, con un máximo de  $\lambda_{w/a} \approx 30$  ( $m_{w/a} \approx 0.7$ ) a  $x_I=0,6$ . Los coeficientes de distribución de metanol determinados por estos autores están en buen acuerdo con datos de Ren *et al.*<sup>110</sup>, cuyas mediciones fueron realizadas a la misma temperatura y pretratamiento de la membrana; y son algo mayores a los de Nandan *et al.*<sup>48</sup>. Esta falta de coincidencia se debe muy probablemente a condiciones de temperatura y pretratamiento por parte de Nandan *et al.*, quienes no especifican estas condiciones experimentales en su trabajo<sup>48</sup>.

Los resultados de Hallinan *et al.*<sup>91</sup> muestran tendencias similares a las observadas por Skou *et al.*<sup>88</sup>, con un máximo cerca de  $x_I=0,5$  ( $\lambda = 32$ ), también observado por Gates y Newman<sup>72</sup>.

**Tabla 4.10** - Sorción de agua – metanol desde mezclas líquidas y componentes puros líquidos en membranas de Nafion 117.

Sorbato	$\lambda$	$K$	$T / ^\circ\text{C}$	Pretratamiento	Ref.
Metanol-agua máximo ( $x_I=0,6$ )	30	0,945 (en todo el rango de $x_I$ )	30	Hervido en: H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 3 % p/p / H <sub>2</sub> O / H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1 M / H <sub>2</sub> O	88
Metanol puro	23				
Agua pura	23				
Metanol-agua (máximo) ( $x_I=0,5$ )	43		60	Hervido en: H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 3 % p/p / H <sub>2</sub> O / H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M / H <sub>2</sub> O	72
Metanol puro	21,5				
Metanol-agua (máximo) ( $x_I=0,5$ )	32	0,95 a 1 ( $x_I=0,12$ )	18-25	Hervido en: H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 3 % p/p / H <sub>2</sub> O / H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1M / H <sub>2</sub> O	91
Metanol puro	27				
Agua pura	22				
Metanol-agua		0,91 ( $x_I=0,12$ )	30	Hervido en: H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 3 % p/p / H <sub>2</sub> O / H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M / H <sub>2</sub> O	110
Metanol-agua (máximo no det.)	31 ( $x_I=0,5$ )	0,84 ( $x_I=0,5$ )	No esp.	Sin pretratamiento, se convierte a la forma H <sup>+</sup> por inmersión en HCl 2 M	48
Metanol puro	14,1				
Agua pura	15,4				
Metanol-agua (máximo no det.)	20 ± 6 ( $x_I=0,12$ )	1,15 ( $x_I=0,12$ ) promedio de 2 medidas	25	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 3% p/p a 80 °C / H <sub>2</sub> O hirviendo / H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1 M a 80 °C / H <sub>2</sub> O hirviendo	<b>Esta Tesis</b>

Los resultados de sorción de etanol son menos abundantes que los de metanol, y se resumen en la tabla 4.11. Las membranas son pretratadas, en todos los casos, por hervido en: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 3% p/p / H<sub>2</sub>O / H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,5M ó 1M) / H<sub>2</sub>O.

**Tabla 4.11** – Sorción de metanol ( $\lambda_m$ ) y etanol ( $\lambda_e$ ) en membranas de Nafion a temperatura ambiente.

Actividad – conc. De alcohol	Fase	$\lambda_m$	$\lambda_e$	Tipo membrana	Ref.
0,02 (metanol) 0,03 (etanol)	V	0,03	0,036	delgada (250 a 900 nm)	127
0,1	V	1,2	2,1	117	73
0,2	V	1,7	2,4	117	73
0,5	V	3,4	3,4	117	73
0,9	V	10,7	7,4	117	73
1	V	16,8	10,3	117	73
1	V	13	10	Masiva, no esp.	79
Sol. acuosa de etanol 4M ( $x_j=0,09$ )	L		25,2	Nafion 115	33
Sol. acuosa de etanol 8M ( $x_j=0,16$ )	L		38,8	Nafion 115	33

La comparación de la sorción de etanol con la sorción de metanol reportada en el trabajo de Rivin *et al.*<sup>73</sup>, revela un comportamiento diferente según el rango de actividades de alcohol en la mezcla gaseosa, según puede observarse en la tabla 4.11. A actividad  $a_a=0,1$  la sorción de etanol es aproximadamente un 70 % mayor a la de metanol, mientras que para actividad  $a_a=1$  la sorción de metanol es aproximadamente un 60 % superior a la de etanol.

Jalani y Datta<sup>79</sup> encuentran que la sorción de metanol es superior a la sorción de etanol a  $a_a=1$ , en coincidencia con la tendencia observada por Rivin *et al.*<sup>73</sup>. Song *et al.*<sup>33</sup> por su parte, midiendo la sorción de etanol en membranas de Nafion 115 en soluciones en el rango 0,05 M a 8M, encuentran valores de sorción de mezcla superiores a los que se encuentran para cada uno de los componentes puros.

En la tabla 4.11 se incluyen los datos de sorción metanol y etanol de Sun y Okada<sup>127</sup>, obtenidos con MBC en membranas delgadas de Nafion expuestas a mezclas de alcohol con N<sub>2</sub>, en un rango de bajas actividades de alcohol.

Los datos de sorción de alcohol y mezclas alcohol–agua publicados para membranas masivas de Nafion (forma H<sup>+</sup>) pueden sintetizarse del siguiente modo:

- Metanol:  $\lambda_a(L) \approx \lambda_w(L)$  para ambos componentes puros
- Metanol:  $\lambda_a(V) \approx \lambda_w(V)$  para ambos componentes puros

- Metanol: La sorción desde mezclas con agua en fase líquida presenta un  $\lambda$  máximo en  $x_1 \approx 0.5$  a 0,6.
- Etanol: la sorción desde la fase V es mayor para etanol que para metanol a bajas actividades de alcohol y viceversa.
- Etanol: la sorción desde mezclas etanol - agua en fase líquida es mayor a la sorción de los componentes puros.

Hay una razonable cantidad de datos publicados sobre sorción de alcohol y sus mezclas con agua en membranas de Nafion, que por lo general son coherentes. Sin embargo consideramos conveniente medir la sorción de metanol desde una mezcla líquida  $x_1=0,12$  (20 % p/p) en una membrana de Nafion 117, dado que la concentración  $x_1=0,12$  es la que utilizaremos en la determinación de permeabilidad (compartimiento emisor). Los resultados de sorción nos permitirán conocer el coeficiente de partición y por ende el coeficiente de difusión de metanol en la membrana.

Los resultados de sorción de metanol y agua medida por  $^1\text{H}$  RMN (extracción en agua pesada) en dos muestras de membranas de Nafion 117 inmersas en una mezcla metanol-agua 20 % p/p ( $x_1 = 0,12$ ) a temperatura ambiente, se muestran en la tabla 4.12 junto con los coeficientes de partición másico y molar, calculados con la ecuación 3.15.

**Tabla 4.12** – Sorción de metanol en fase líquida desde solución de metanol 20 % p/p en Nafion 117, a 25 °C.

$m_a$	$m_w$	$m_{w/a}$	$\lambda_a$	$\lambda_w$	$\lambda_{w/a}$	$K$	$K'$
0,123	0,448	0,571	4,2	15,4	19,6	1,08	1,10
0,108	0,340	0,448	3,7	11,7	15,4	1.21	1,27

Tal como puede verse en la tabla 4.12, los coeficientes de permeación obtenidos están en el rango de los valores informados por Hallinan y Eladb<sup>91</sup>, quienes determinaron por espectroscopía FTIR-ATR a 25 °C coeficientes de partición entre 0,95 y 1,00 para membranas de Nafion 117 sometidos a un pretratamiento similar al empleado en esta Tesis, en solución acuosa de metanol 6 M ( $\approx 20$  % p/p).

Los resultados de nuestras mediciones de sorción de metanol y etanol desde mezclas de estos alcoholes con agua en fase vapor, en membranas ultra-delgadas de Nafion a temperatura

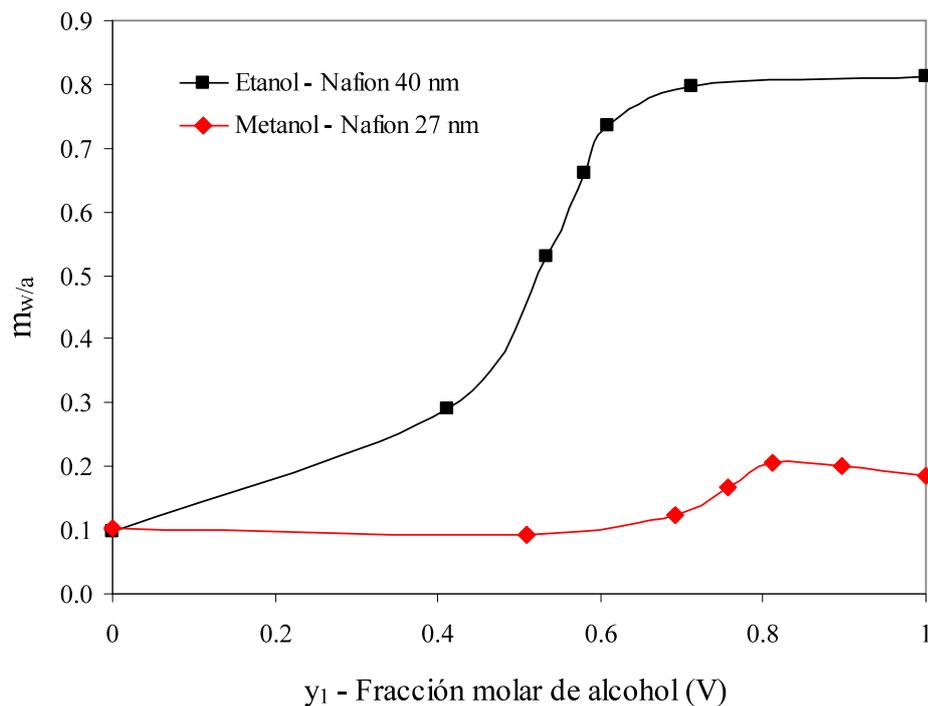
ambiente se muestran en la tabla 4.13 y en la figura 4.13, siendo  $y_1$  la fracción molar del alcohol en la fase vapor. Se incluyen valores de membranas de Nafion 117<sup>73,91</sup> para su comparación.

La composición de la mezcla metanol-agua en fase vapor se estimó a partir de la composición de la mezclas alcohol-agua en la fase líquida en equilibrio, y la composición de la mezcla etanol-agua se estimó del mismo modo<sup>151</sup>. El cálculo de  $\lambda$  para metanol se realizó suponiendo un coeficiente de partición similar al determinado a  $x_1 = 0,12$  ( $K = 1,15$ ) en todo el rango de  $y_1$ . El cálculo de  $\lambda$  para etanol se realizó suponiendo un coeficiente de partición  $K = 1$ .

**Tabla 4.13** – Sorción de mezclas alcohol–agua en fase vapor en membranas ultra-delgadas de Nafion a temperatura ambiente, medida con MBC. Comparación con membranas de Nafion 117.

Metanol-agua – Membrana 27 nm			Etanol-agua – Membrana 40 nm		
$y_1$	$m_{w/a}$	$\lambda$	$y_1$	$m_{w/a}$	$\lambda$
0	0,102	$\lambda_w = 6,3$	0	0,098	$\lambda_w = 6,0$
0,51	0,093	$\lambda_{w/a} = 3,9$	0,41	0,290	$\lambda_{w/a} = 10,8$
0,69	0,123	$\lambda_{w/a} = 4,6$	0,53	0,530	$\lambda_{w/a} = 17,7$
0,76	0,167	$\lambda_{w/a} = 6,1$	0,58	0,66	$\lambda_{w/a} = 21,2$
0,81	0,206	$\lambda_{w/a} = 7,3$	0,61	0,736	$\lambda_{w/a} = 23,1$
0,90	0,201	$\lambda_{w/a} = 6,8$	0,71	0,797	$\lambda_{w/a} = 23,1$
1	0,185	$\lambda_a = 6,4$	1	0,813	$\lambda_a = 19,4$
Metanol-agua – Membrana de Nafion 117			Etanol-agua – Membrana de Nafion 117		
1	Ref. 73	$\lambda_a = 16,8^{(a)}$	1	Ref. 73	$\lambda_a = 10,3^{(a)}$
1	Ref. 91	$\lambda_a = 11,5$ a $12^{(b)}$	1	Ref. 79	$\lambda_a = 10^{(c)}$

a) Ref. 73; b) Ref. 91; c) Ref. 79.



**Figura 4.13** – Sorción de mezclas alcohol – agua en membranas de Nafion ultra-delgadas a temperatura ambiente

La comparación de la sorción de una mezcla de metanol y agua en fase vapor en una membrana ultradelgada con una membrana masiva muestra que, si bien la sorción es inferior en la membrana delgada en todo el rango de fracciones molares de mezcla, (aproximadamente la mitad de la sorción de la membrana masiva), sigue el mismo patrón de comportamiento. Al igual que en la membrana de Nafion masiva se cumple:

- $\lambda_a \approx \lambda_w$  para  $a_a=1$  y  $a_w=1$  en los líquidos puros
- La sorción presenta un  $\lambda$  máximo en  $x_1 \approx 0.81$

En el caso de la sorción de una mezcla de etanol-agua, según se observa en la tabla 4.13 y en la figura 4.13, la membrana presenta una selectividad bien definida por el etanol. La sorción de etanol es alta comparada con la sorción de metanol en la membrana delgada, con  $\lambda_e(V) \approx 3 \cdot \lambda_m(V)$  para  $a_a = 1$ .

La sorción presenta un  $\lambda$  máximo en  $x_1 \approx 0,81$  a  $0,9$ . La sorción de etanol obtenida a actividad unitaria es superior a los valores publicados para membranas masivas.

Los resultados obtenidos demuestran que si bien los  $\lambda$  son inferiores, el patrón de comportamiento de sorción de alcohol y mezclas alcohol–agua en membranas ultradelgadas de Nafion es similar al de las membranas de Nafion masivas.

La extensión de estos estudios a otros materiales permitirá disponer de la posibilidad de medir por medio de las técnicas aquí aplicadas las propiedades de membranas delgadas y ultradelgadas de materiales de membrana nuevos o poco evaluados en forma confiable y mucho más rápida que con las técnicas de evaluación de sorción en membranas masivas.

### **4.3 Sorción de agua y mezclas agua – alcohol en PSQ**

En las subsecciones siguientes se evalúa la sorción de agua y de mezclas agua–metanol en membranas masivas de polisulfona cuaternizada con trimetilamina, que aún no habían sido determinadas, y se la compara con la sorción en membranas ultradelgadas. Los resultados obtenidos se comparan a su vez con las mediciones de sorción en membranas masivas y delgadas de Nafion, discutiéndose las similitudes y diferencias de comportamiento de sorción de ambos materiales.

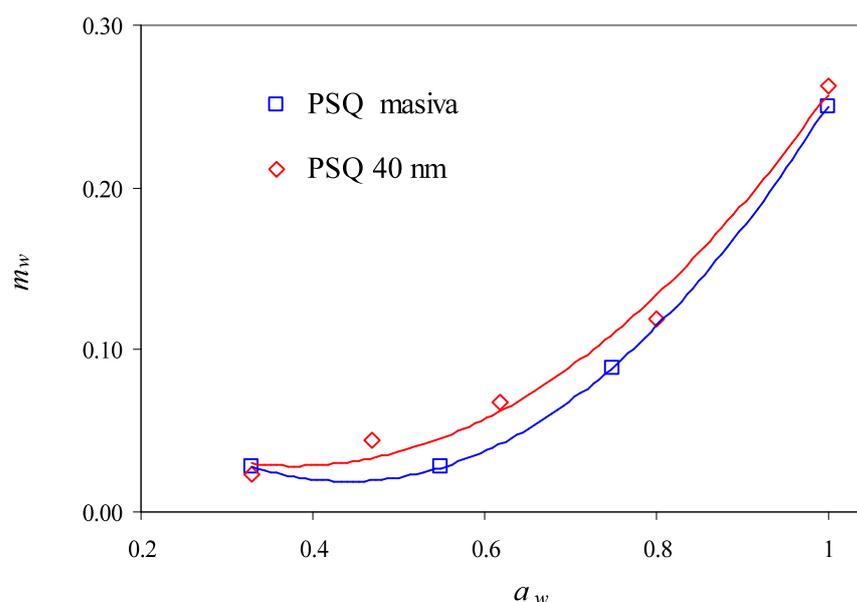
#### **4.3.1 Sorción de agua en PSQ: diferencia entre membranas gruesas y ultra-delgadas**

Se realizaron medidas de sorción de agua desde la fase vapor por medio del método isopiéstico a temperatura ambiente, en membranas de PSQ masivas, con conversión a la forma alcalina realizada por inmersión en solución de KOH 1 M. Dicha membrana, identificada como M1 en la tabla 4.1 poseía un espesor de 50  $\mu\text{m}$  y CII = 1,01 meq·g<sup>-1</sup>. Los resultados se muestran en la tabla 4.14 y en la figura 4.14.

Por otra parte, se determinó por MBC a temperatura ambiente, la sorción de agua en una membrana depositada por *casting* sobre el sustrato oro del cristal de cuarzo, con conversión a la forma alcalina realizada por inmersión en solución de KOH 1 M. El espesor calculado de dicha membrana es de 40 nm, y se calculó suponiendo una densidad de la película de PSQ ultradelgada formada por casting, similar a la densidad de la membrana masiva, formada también por casting, siendo  $\rho = 1,01 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ . Los resultados se incluyen en la tabla 4.14 y en la figura 4.14.

**Tabla 4.14** – Sorción de agua desde la fase vapor a temperatura ambiente en membranas de PSQ masivas y ultradelgadas

	PSQ (50 $\mu\text{m}$ )		PSQ (40 nm)		Nafion 117
$a_w$	$m_w$	$\lambda_w$	$m_w$	$\lambda_w$	$\lambda_w$
0,33	0,028	1,5	0,023	1,3	2,4
0,47			0,044	2,4	
0,55	0,028	1,5			
0,62			0,067	3,7	
0,75	0,089	4,9			
0,80			0,119	6,5	7,6
1	0,250	13,8	0,263	14,5	13,4



**Figura 4.14** – Sorción de agua desde la fase vapor a temperatura ambiente en membranas de PSQ masivas y ultradelgadas

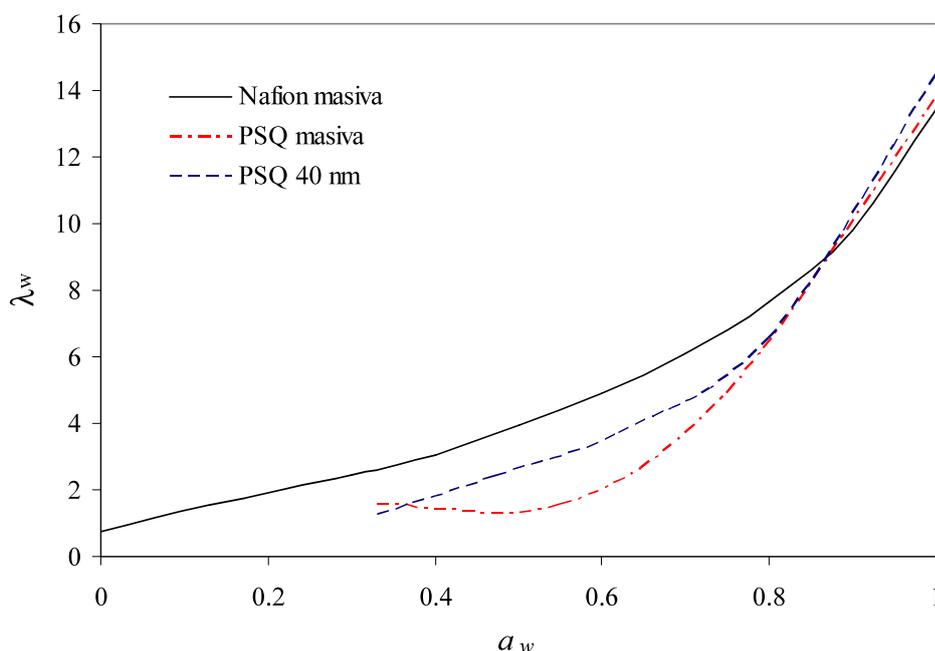
Contrariamente a lo que se observa en las membranas de Nafion, no hay diferencia en la sorción de agua de membranas de PSQ masivas y ultra-delgadas.

Como se ha señalado en la sección 4.2.2 en base a los resultados de sorción de agua en membranas masivas y delgadas de Nafion, la menor sorción de las membranas delgadas respecto de las masivas se origina en la estructura diferente en las membranas masivas preparadas por extrusión y las delgadas preparadas por *casting*. En el caso de las membranas masivas y

ultradelgadas de PSQ aquí analizadas, el proceso de preparación es idéntico, ya que ambas se preparan por *casting* y reciben los mismos tratamientos de cuaternización e hidroxilación posterior. Por otra parte, la particular estructura del Nafion formando micelas inversas cilíndricas difícilmente se encuentre en la PSQ.

Nuestros resultados se comparan con los de Komkova *et al.*<sup>133</sup> en membranas masivas de polisulfona clorometilada, cuaternizada con diaminas alifáticas. El valor de sorción de agua obtenido en membranas masivas a  $a_w=1$ ,  $m_w=0,25$  (tabla 4.14), es similar al valor de  $m_w \approx 0,3$  obtenido por estos autores a  $a_w=1$  en todas las membranas analizadas, vale decir, PSQ cuaternizadas con diaminas alifáticas de varias longitudes de cadena ( $n=1-6$ ), con CII 1,15 a 2,00 meq  $g^{-1}$ .

Comparada con Nafion, la sorción de agua de la membrana de PSQ, expresada en términos de moles de agua por mol de grupo iónico ( $\lambda$ ), es inferior en todo el rango de actividades y a altas actividades de agua ( $a_w > 0,9$ ), la sorción se vuelve muy similar en ambas membranas, tal como se observa en la figura 4.15.



**Figura 4.15** – Sorción de agua desde la fase vapor a temperatura ambiente en membranas de PSQ en comparación con Nafion

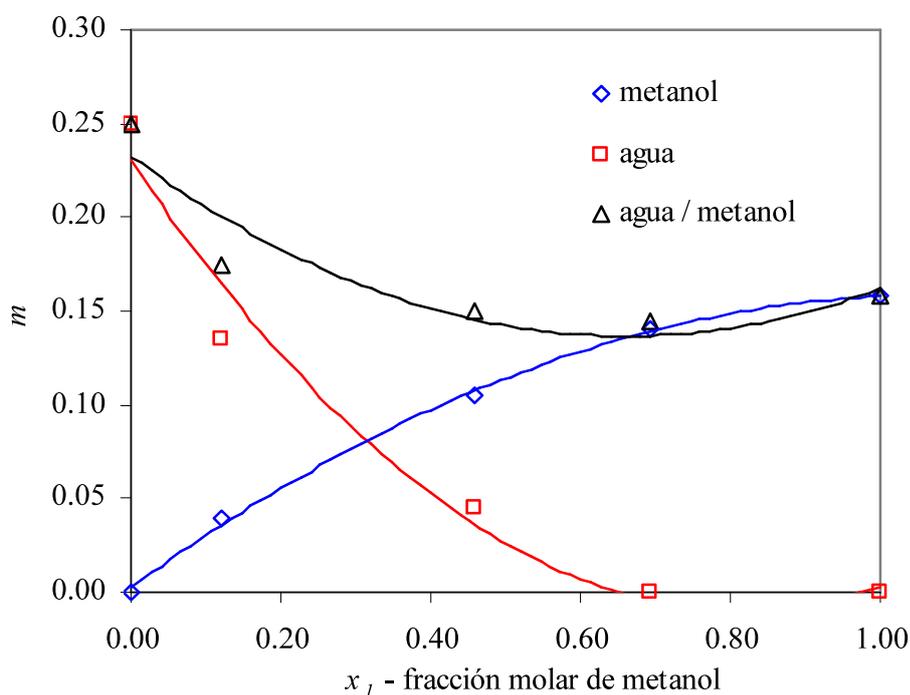
#### 4.3.2 Sorción de mezclas agua–alcohol en PSQ: efecto del espesor

Se midió la sorción de agua, metanol y mezclas agua-metanol desde la fase líquida a temperatura ambiente, por el método de inmersión en membranas de PSQ masivas idénticas a las

utilizadas en la sección anterior. El metanol sorbido se determinó por cromatografía en fase gaseosa. El punto  $x_1=0.12$  corresponde a la medición por  $^1\text{H}$  RMN del metanol y agua sorbidos y extraídos con  $\text{D}_2\text{O}$ . Los resultados se muestran en la tabla 4.15 y en la figura 4.16. En la tabla 4.15 se incluyen además los coeficientes de partición calculados.

**Tabla 4.15** – Sorción de agua y metanol desde mezclas líquidas a temperatura ambiente en membrana de PSQ masiva.

$x_1$	$m_m$	$m_w$	$m_w/m$	$\lambda_{w/m}$	$K$	$K'$
0,00	0,000	0,250	0,250	13,8		
0,12	0,040	0,135	0,175	8,7	1,14	1,19
0,46	0,105	0,046	0,150	5,8	1,16	1,22
0,69	0,140	0,004	0,144	4,9	1,22	1,38
1,00	0,158	0,000	0,158	4,9		



**Figura 4.16** – Sorción de agua y metanol desde mezclas líquidas a temperatura ambiente en membrana masiva de PSQ.

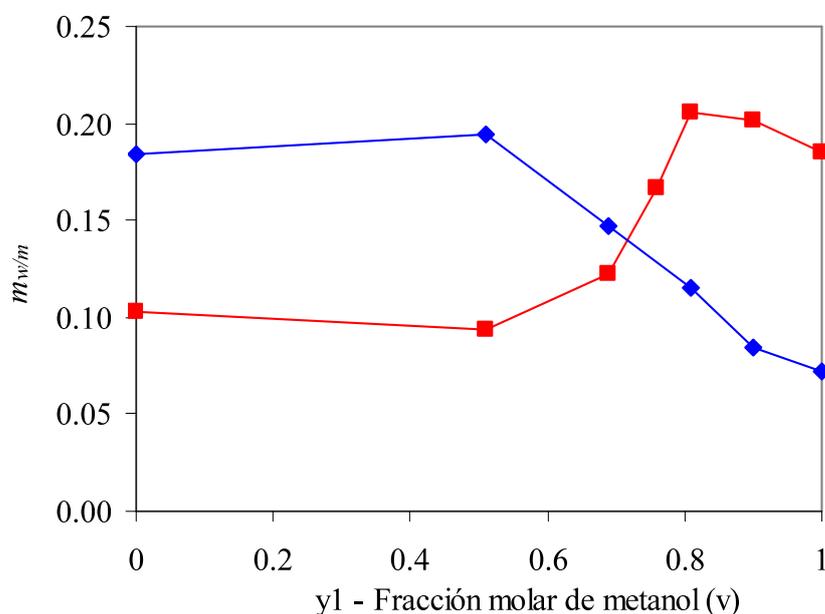
Tal como puede observarse en la tabla 4.15, los coeficientes de partición (considerando la relación entre concentraciones másicas) de metanol obtenidos en la membrana de PSQ a temperatura ambiente, en el rango de fracciones molares de metanol de 0,12 a 0,69, son

aproximadamente constantes, siendo  $K = 1,17 \pm 0,05$ . Los valores son bastante cercanos a los coeficientes de partición de metanol en Nafion.

Por otro lado se midió la sorción de agua y metanol a temperatura ambiente desde la fase vapor por MBC, utilizando el mismo procedimiento descrito para la sorción de agua en membranas delgadas de PSQ. Los resultados se incluyen en la tabla 4.16 y en la figura 4.17, en la cual se incluye la curva de sorción de agua y metanol desde sus mezclas en Nafion.

**Tabla 4.16** – Sorción de agua y metanol desde mezclas en fase vapor a temperatura ambiente en membranas de PSQ de 40 nm.

$y_1$	$m_{w/m}$	$\lambda_{w/m}$
0	0,184	10,1
0,50	0,195	7,3
0,66	0,147	5,0
0,77	0,115	3,7
0,87	0,085	2,6
1	0,072	2,1



**Figura 4.17** – Sorción de agua y metanol desde mezclas en fase vapor a temperatura ambiente en membrana de PSQ de 40 nm (♦) y Nafion de 27 nm (■).

Los resultados de sorción de metanol y mezclas metanol–agua en las membranas masivas y ultradelgadas de PSQ pueden sintetizarse del siguiente modo:

- $\lambda_m(L) \approx 0,36 \cdot \lambda_w(L)$  para ambos componentes puros en membranas masivas
- $\lambda_m(V) \approx 0,22 \cdot \lambda_w(V)$  para ambos componentes puros en membranas ultradelgadas

Se comprueba que el comportamiento de sorción de agua y metanol desde sus mezclas es similar en las membranas de PSQ masivas y delgadas.

Comparando los resultados de sorción de agua y metanol desde sus mezclas (figura 4.17), puede verse que en las membranas ultra-delgadas de PSQ la sorción de metanol puro es entre dos y tres veces menor a la sorción en membranas ultra-delgadas de Nafion. Por el contrario, la sorción de agua en la membrana ultra-delgada de PSQ es el doble de la sorción en Nafion.

Si recordamos de la sección 4.2.6, que la sorción de agua en membranas delgadas de Nafion indica que no hay selectividad entre agua y metanol y que expresada en términos de  $\lambda$  la sorción es casi constante en todo el rango de composiciones, los resultados en PSQ indicarían que estas membranas tienen una marcada selectividad por la sorción de agua en lugar de metanol. Este resultado es muy importante pues indicaría un menor *crossover* de metanol cuando estas membranas se utilizan en celdas DMPEM.

#### 4.4 Modelos de sorción en membranas delgadas y ultradelgadas de Nafion.

Se realizó el análisis de las isothermas de sorción de agua en las membranas de Nafion delgadas y ultradelgadas soportadas sobre diferentes sustratos, de acuerdo a los modelos de sorción desarrollados por Brunauer, Emmet y Teller (BET), Guggenheim, Anderson y de Boer (GAB) e Iglesias y Chirife, de manera similar a lo ya realizado en nuestro grupo para otro tipo de membranas<sup>152</sup>.

En primer lugar se observa que las membranas submicrométricas soportadas, al igual que las membranas de Nafion masivas, tienen la forma de tipo II en la clasificación de Brunauer, característica de una adsorción física fuerte seguida de una absorción en multicapas. Se analizaron los datos con la ecuación de dos parámetros BET<sup>153</sup>:

$$\frac{a_w}{m(1-a_w)} = \frac{1}{m_0 c} + \frac{(c-1)}{m_0 c} a_w \quad (4.1)$$

donde  $m_0$  es la masa de agua en la monocapa por unidad de masa de membrana seca, y  $c$  es el parámetro de interacción,  $c = \exp[(E_1 - E_L)/RT]$ , que depende de la diferencia energética entre la energía de adsorción de la primer capa de agua ( $E_1$ ) y el calor de licuefacción del agua pura ( $E_L$ ).

En términos de la ecuación BET, valores altos de la energía de adsorción o del parámetro de interacción  $c$ , conducen a isothermas del tipo II. Cuando el calor de adsorción es menor al calor de licuefacción,  $c < 1$ , y las isothermas carecen de punto de inflexión, transformándose en isothermas del tipo III, características de superficies hidrofóbicas con interacciones débiles con el agua.

Los datos se analizaron asimismo con la ecuación de BET modificada, conocida comúnmente como Guggenheim – Anderson – de Boer (GAB)<sup>154</sup>, que es una isoterma de tres parámetros expresada en su forma lineal por la expresión:

$$\frac{a_w}{m(1 - fa_w)} = \frac{1}{fm_0c} + \frac{(c-1)}{m_0c} a_w \quad (4.2)$$

donde  $m_0$  y  $c$  son parámetros similares a los de la ecuación BET, mientras que  $f = \exp[(E_2 - E_L)/RT]$ , se relaciona con la diferencia energética entre la energía de sorción de las capas de agua subsiguientes ( $E_2$ ) y el calor de licuefacción del agua pura.

La isoterma GAB tiene un rango de aplicación más extendido que la isoterma BET, y se reduce a la BET para  $f=1$ . Predice una sorción finita a  $a_w=1$ , para  $f < 1$  y falla a  $a_w > 0,7 - 0,8$  en sistemas que presentan una sorción infinita a  $a_w=1$  (solubles en agua), es decir con  $f > 1$ . Finalmente se utilizó la isoterma empírica de dos parámetros propuesta por Iglesias y Chirife<sup>155</sup> para describir la sorción de agua en alimentos de alto contenido de sacáridos:

$$\ln[m + (m^2 + m_{0,5})^{1/2}] = A + Ba_w \quad (4.3)$$

donde  $m_{0,5}$  representa la sorción de agua a  $a_w=0,5$ , y  $A$  y  $B$  son parámetros empíricos.

En la tabla 4.17 se muestran los parámetros del ajuste de las isothermas con los modelos BET, GAB e Iglesias – Chirife, en diferentes membranas de Nafion submicrométricas soportadas y su comparación con membranas masivas.

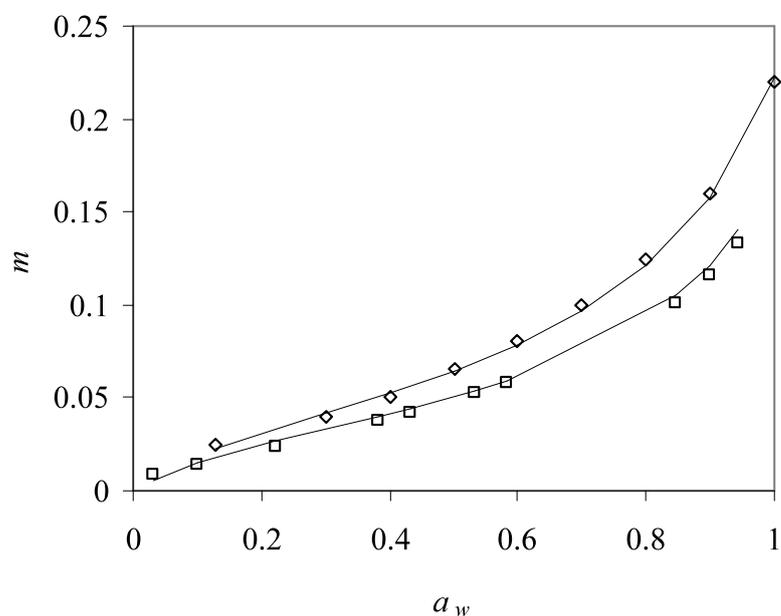
**Tabla 4.17** – Parámetros de las isothermas BET, GAB e Iglesias – Chirife, para la sorción agua en Nafion masivo y soportado sobre distintos sustratos.

<b>Parámetros BET</b>								
Sustrato	Espesor [nm]	Validez del modelo BET	$m_o$	$c$	$R^2$	Ref./ Método		
Masiva		$0,1 < a_w < 0,6$	0,034	11,26	0,996	73		
Vidrio	536	$0,1 < a_w < 0,6$	0,027	7,42	0,99	PEA		
Si	396	$0,1 < a_w < 0,6$	0,041	3,17	0,99	PEA		
ITO	606	$0,1 < a_w < 0,6$	0,016	2,72	0,99	PEA		
Grafito	318	No ajusta				PEA		
Au	605	$0,3 < a_w < 0,6$	0,020	2,52	0,95	PEA		
Au	75	$0,2 < a_w < 0,6$	0,012	2,24	0,99	PEA		
Au	80	Nº de datos insuficientes				MBC		
<b>Parámetros GAB</b>								
Sustrato	Espesor [nm]	Validez del modelo GAB	$m_o$	$c$	$f$	$R^2$	Monocapa	Ref./ Método
Masiva		$0,1 < a_w < 1$	0,072	4,22	0,79	0,99	$a_w \approx 0,5$	73
Vidrio	536	$0,1 < a_w < 0,95$	0,052	4,93	0,79	0,99	$a_w \approx 0,5$	PEA
Si	396	$0,2 < a_w < 0,95$	0,056	3,58	0,79	0,99	$a_w \approx 0,5$	PEA
ITO	606	$0,5 < a_w < 0,9$	0,030	1,70	0,79	0,99	$a_w \approx 0,6$	PEA
Grafito	318	No ajusta						PEA
Au	605	$0,5 < a_w < 0,9$	0,040	1,50	0,79	0,98	$a_w \approx 0,6$	PEA
Au	75	$0,2 < a_w < 1$	0,025	1,27	0,79	0,99	$a_w \approx 0,6$	PEA
Au	80	$0,3 < a_w < 1$	0,025	22,92	0,79	0,996	$a_w \approx 0,6$	MBC
<b>Parámetros Iglesias-Chirife</b>								
Sustrato	Espesor [nm]	Validez de la ec. Iglesias – Chirife	$A$	$B$	$R^2$	Ref./ Método		
Masiva		$0,1 < a_w < 1$	1,33	1,77	0,99	73		
Vidrio	536	$0,03 < a_w < 0,95$	1,12	1,69	0,998	PEA		
Si	396	$0,1 < a_w < 0,95$	1,12	1,71	0,99	PEA		
ITO	606	$0,1 < a_w < 1$	0,47	1,91	0,996	PEA		
Grafito	318	$0,1 < a_w < 1$	0,14	2,19	0,999	PEA		
Au	605	$0,5 < a_w < 0,9$	0,57	1,85	0,99	PEA		
Au	75	$0,2 < a_w < 1$	0,59	1,70	0,99	PEA		
Au	80	$0,3 < a_w < 1$	0,62	1,54	0,96	MBC		

Tal como se puede ver,  $c > 1$  en todos los casos (BET y GAB), y son consistentes con la forma de las isothermas, confirmando que las mismas son del tipo II. La ecuación BET sólo tiene validez a  $a_w < 0.6$ , como usualmente ocurre en membranas conductoras iónicas<sup>151</sup>. La ecuación BET tiene validez, dentro de ese rango de actividades de agua, para las membranas masivas y submicrométricas soportadas sobre vidrio, Si e ITO, no es válida para la membrana soportada en grafito y no se logra buen ajuste en la membrana de 605 nm soportada en Au.

Con la ecuación GAB se extiende el rango de validez hasta  $a_w < 0,9 - 1$ . Es interesante observar que los parámetros de sorción de agua en membranas soportadas sobre vidrio y Si (superficies hidrofílicas) son similares y se acercan más a los parámetros de la membrana masiva que los parámetros de sorción de agua en membranas soportadas sobre ITO y oro (superficies más hidrofóbicas), los cuales a su vez se asemejan entre sí. El parámetro  $f$  es menor que 1, como cabe suponer en membranas que presentan valores finitos de sorción a  $a_w=1$ . Tampoco en este caso se logró un buen ajuste en el caso de la membrana soportada sobre grafito.

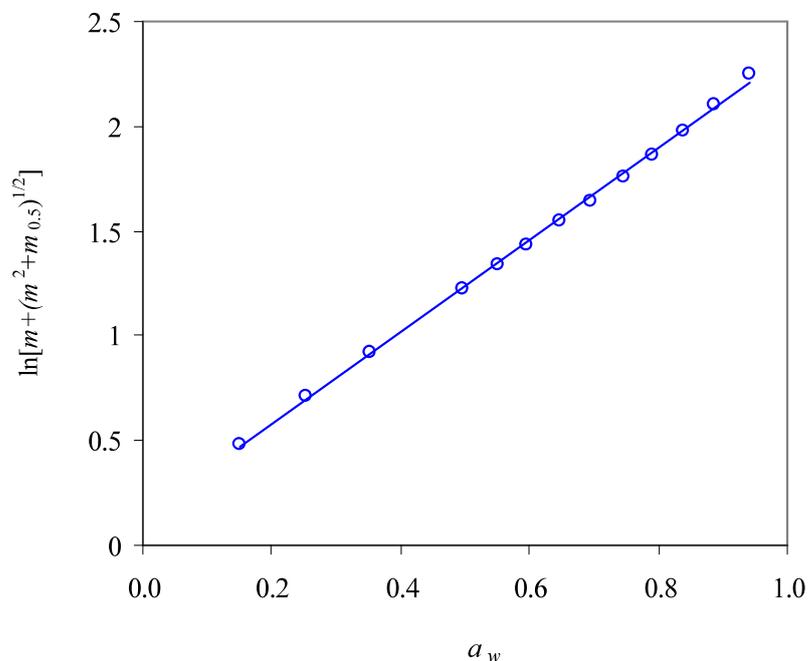
A fin de ejemplificar el grado de ajuste obtenido con la ecuación GAB, la figura 4.18 muestra el fito lineal utilizando isothermas GAB para la sorción de Nafion masiva y delgada soportada en vidrio.



**Figura 4.18** – Isothermas de sorción de agua experimentales y calculadas para (◇) Nafion 117<sup>73</sup>; (□) Nafion sobre vidrio, 536 nm Au; Líneas llenas: isothermas GAB.

Una vez más se encuentra similitud en los parámetros de sorción de agua en Nafion soportado sobre vidrio y Si por un lado, e ITO y Au por el otro. Con la ecuación de Iglesias-

Chirife se logró un buen ajuste de los datos de sorción en la membrana sobre grafito, que no se había logrado con las correlaciones de BET ni GAB, tal como puede verse en la figura 4.19 para los datos de sorción de agua de la película de Nafion de 318 nm sobre grafito.



**Figura 4.19** – Ajuste de los datos experimentales de sorción de agua en una membrana de Nafion de espesor 318 nm sobre grafito con la ecuación Iglesias – Chirife.

En resumen, el análisis de las isothermas de sorción de agua en membranas delgadas y ultradelgadas de Nafion muestra que las mismas son del tipo II (clasificación de Brunauer), característica de una adsorción física fuerte seguida de absorción en multicapas. La ecuación BET tiene validez a  $a_w < 0,6$  para las membranas soportadas sobre vidrio, Si e ITO, igual que en las membranas masivas, pero no ajusta los datos experimentales de las membranas soportadas sobre grafito y oro. La ecuación GAB tiene un rango de validez mayor que la BET, en todas las membranas delgadas, excepto la depositada sobre grafito, permitiendo extender el ajuste en el ámbito  $0 < a_w < 0,9$ . Con la ecuación de Iglesias-Chirife se logró un buen ajuste de los datos de sorción de todas las isothermas de sorción de las membranas delgadas y ultradelgadas analizadas.

## 4.5 Conductividad eléctrica

En las siguientes subsecciones se analiza la conductividad específica de membranas de Nafion masivas y ultradelgadas y de membranas de PSQ masivas en el rango de temperaturas de 25 °C a 80 °C. Para poder comparar los resultados de conductividad en Nafion y a fin de establecer valores de referencia, se analizan los datos publicados por diversos autores en membranas masivas, y en el caso de las membranas de PSQ, sólo es posible la comparación con unos pocos datos de conductividad anteriores a temperatura ambiente.

### 4.5.1 Conductividad eléctrica en membranas de Nafion: efecto de espesor y contenido de agua

A continuación se resumen los datos de conductividad publicados en el trabajo de Slade et al.<sup>102</sup> y que corresponden a medidas de diferentes autores.

**Tabla 4.18** – Conductividad específica de membranas de Nafion 117 ( $\delta=178 \mu\text{m}$ ) y 112 ( $\delta=50 \mu\text{m}$ ).

Membrana	Condiciones de equilibrio	Técnica	T/°C	$\sigma/\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	Ref.
117	V – $a_w=1$	Impedancia AC	25	0,070	156
117	L – H <sub>2</sub> O	Impedancia AC	30	0,100	64
	L – H <sub>2</sub> O		90	0,190	
	V – $a_w=1$		30	0,060	
117	V – $a_w=1$	Impedancia AC	30	0,068	50
117	V – $a_w=1$	Impedancia AC	20	0,078	62
117	V – $a_w=1$	Impedancia AC	20	0,050	70
117	V – $a_w=1$	Impedancia AC	65	0,140	158
112				0,144	
117	L – H <sub>2</sub> O	Impedancia AC	25	0,100	159
112	L – H <sub>2</sub> O		25	0,100	
117	L – H <sub>2</sub> O		20	0,090	
117	L – H <sub>2</sub> O	Impedancia AC	20	0,080	160
117	L – H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1 M	Pulso DC	20	0,088	161
	L – H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1 M		80	0,23	
117	L – H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1 M	Celda de 4 p. “Kelvin”	25	0,140	162

Las observaciones que se desprenden de los datos de conductividad específica en membranas de Nafion son:

- Mayor conductividad específica observada en la membrana equilibrada en agua líquida con respecto a la membrana equilibrada en fase vapor a  $a_w=1$ , atribuible a la menor sorción de agua de la membrana equilibrada con agua en fase vapor con respecto a la sorción desde la fase líquida.
- La conductividad específica medida por impedancia AC para membranas de Nafion 117 en aire humidificado a  $a_w=1$  a temperaturas entre 20 °C y 30 °C se encuentra en un rango de 0,05–0,078 S·cm<sup>-1</sup> y este valor trepa hasta 0,140-0,144 S·cm<sup>-1</sup> a 65 °C para membranas de Nafion 117 y 112 respectivamente.
- La conductividad medida por impedancia AC en membranas de Nafion 117 y 112 inmersas equilibradas en agua líquida en el mismo rango de temperaturas (20 °C a 30 °C), se encuentran en un rango de 0,08-0,1 S·cm<sup>-1</sup> de acuerdo con los resultados de varios autores.
- La presencia de un ácido sorbido en la membrana de Nafion no contribuye a mejorar la conductividad específica, cosa lógica de esperar dado que por exclusión Donnan el ácido sorbido no contribuye a aumentar la concentración de H<sup>+</sup> en la membrana.
- La conductividad específica del material es independiente del espesor de la membrana en un rango de espesores entre 50 μm y de 178 μm.

La dispersión en los valores de conductividad publicados, aún para un mismo tipo de membrana medida en condiciones similares, puede deberse a diferencias en las técnicas utilizadas, y también a diferencias en el pretratamiento de las membranas que, como ya se señaló en el punto 2.1.1, producen cambios microestructurales que a su vez generan cambios en la sorción, tal como fue señalado en el punto 2.1.2.

Con el objetivo de validar la técnica experimental utilizada para la determinación de conductividad iónica en membranas, medimos la conductividad específica en una muestra de Nafion 117 equilibrada en agua en fase vapor a  $a_w=1$ . Las determinaciones se obtuvieron por impedancia AC (1 Hz a 100 kHz) en celda de 4 electrodos, según la técnica de medición detallada en la sección 3.4. Los valores de conductividad específica obtenidos, son del orden de los valores determinados por los autores reseñados en la tabla 4.18, tal como se observa en la tabla 4.19.

Tal como se señaló en la sección 2.1.3, la conductividad iónica en las membranas perfluorosulfonadas depende fuertemente de la hidratación, y en una capa de espesor submicrométrico próxima al sustrato sólido (catalizador) la sorción de agua es considerablemente inferior a la sorción del seno del ionómero, como se discutió en la sección 4.2. Por lo tanto cabe suponer que la conductividad específica sea asimismo inferior en esta capa que en una membrana masiva.

Para corroborar esta suposición se decidió medir la conductividad específica de una membrana submicrométrica preparada sobre un sustrato conductor, y para ello se determinó la conductividad específica de una película de Nafion de 610 nm sobre sustrato ITO, a temperatura ambiente y  $a_w = 0,5$  por medio de la técnica de corriente continua circulada entre un microelectrodo posicionado mediante un microscopio electroquímico de barrido y el sustrato conductor (ITO). Los resultados se incluyen en la tabla 4.19.

**Tabla 4.19** – Conductividad específica de membranas de Nafion equilibradas con agua en fase vapor.

Nafion	T / °C	$a_w$	$\sigma / \text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ Presente Tesis	$\sigma / \text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ Otros autores	Ref.
117	25 a 30	1	$0,092 \pm 0,006$ Promedio de 3 medidas, rango de 25,5 °C a 28 °C.	$0,066 \pm 0,011$	50,62,64,155,156
117 112	60		0,189	0,140 0,144	157
610 nm sobre ITO 117	25	0,5	0,003	0,010	<i>Esta Tesis</i> 168

Puede observarse que la conductividad específica de la membrana delgada se reduce en una proporción correspondiente a la reducción en la sorción de agua respecto de la membrana masiva (tal como se discutió en la sección 4.2) vale decir, la conductividad se reduce a aproximadamente 1/3 de la membrana gruesa. Esto confirma que el efecto del sustrato sobre la sorción de agua en membranas delgadas soportadas también afecta el transporte de protones.

#### 4.5.2 Conductividad eléctrica en membranas de PSQ

Se midió la conductividad específica de una muestra de membrana de PSQ, identificada M4 (tabla 4.1), de 110  $\mu\text{m}$  de espesor y CII = 0,85 meq·g<sup>-1</sup> equilibrada con agua en fase vapor a  $a_w=1$ , en el rango de temperatura de 25 °C a 80 °C, siendo la técnica de medición similar a la descrita en la sección anterior.

Se midió asimismo con fines comparativos, la conductividad específica de una membrana comercial identificada A201 producida por Tokuyama Corporation, que contiene grupos de amonio cuaternario y cuya cadena polimérica no está informada, de 30  $\mu\text{m}$  de espesor, CII = 1,7 mmol·g<sup>-1</sup> y  $\sigma = 0,038 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  medida por el método de dos electrodos a 23 °C y  $a_w=0,9$  bajo atmósfera de N<sub>2</sub>, según lo informado por el fabricante.

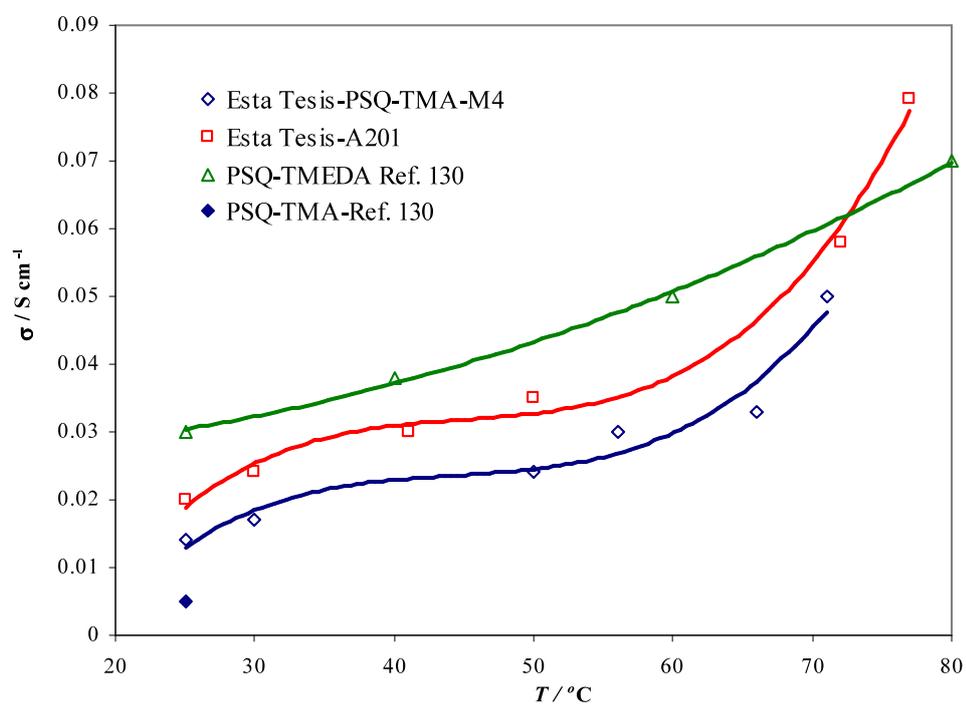
Ante la ausencia de datos publicados de conductividad específica de membranas idénticas a las aquí estudiadas, se compararon nuestros resultados con los de Wang *et al.*<sup>130</sup>, realizados en membranas de polisulfona clorometilada, (2 grupos clorometilo por unidad repetitiva determinados por <sup>1</sup>H RMN) cuaternizada por dos vías, siendo una de ellas la cuaternización con diversas aminas terciarias (entre ellas trimetilamina – TMA) de una membrana clorometilada preparada por *casting*, siguiendo un procedimiento idéntico al empleado para preparar las membranas de PSQ analizadas en esta Tesis. Los autores midieron la conductividad específica en las membranas así obtenidas sólo a temperatura ambiente, concluyendo que la PSQ cuaternizada con TMA era la que presentaba mayor conductividad.

Wang *et al.*<sup>130</sup> obtuvieron membranas de PSQ de mayor conductividad siguiendo una vía de cuaternización alternativa, que consiste en la adición de tetrametiletilendiamina (TMEDA) a la solución de *casting* del polímero polisulfona clorometilado, con lo cual lograron mayor cuaternización, y además entrecruzamiento de las cadenas poliméricas.

Los resultados se muestran en la tabla 4.20 y en la figura 4.20.

**Tabla 4.20** – Conductividad específica de membranas alcalinas.

T / °C	$\sigma / \text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$			
	Esta Tesis – membranas eq. a $a_w=1$		Ref. 130 – membranas eq. en H <sub>2</sub> O (L)	
	PSQ-TMA M4	A201	PSQ-TMA	PSQ-TMEDA
25			0,005	0,03
30	0,017	0,024		
40		0,03		0,038
50	0,024	0,035		
56	0,03			
60				0,05
66	0,033			
71	0,05	0,058		
77		0,079		
80				0,07



**Figura 4.20** – Conductividad iónica específica de membranas alcalinas.

Los resultados obtenidos muestran que las membranas de PSQ estudiadas presentan una conductividad iónica del orden, aunque ligeramente inferior al de la membrana comercial, atribuible a la mayor capacidad de intercambio iónico que presenta ésta última.

Nuestros resultados en comparación con los de Wang *et al.*<sup>130</sup> muestran valores de conductividad específica superiores a sus membranas PSQ-TMA a 25 °C e inferiores a las membranas PSQ-TMEDA en todo el rango de temperatura.

Además de los datos de Wang<sup>130</sup> no se cuenta con otros resultados para comparar con los de la membrana PSQ aquí analizada, salvo una medición realizada en el CSIR en una membrana de una partida anterior a las utilizadas en esta Tesis, que presentó una conductividad máxima  $\sigma = 0,085 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  determinada a temperatura ambiente por impedancia AC en celda de dos electrodos y membrana equilibrada en agua líquida. Aún suponiendo una mayor conductividad en la membrana en esta condición respecto de la membrana equilibrada con agua en fase vapor a  $a_w=1$ , el valor de conductividad específica obtenido resulta llamativamente alto<sup>169</sup>.

Los resultados obtenidos indican que la conductividad específica de la PSQ es del orden, aunque un poco menor a la conductividad de otras membranas alcalinas como la A201 (Tokuyama) y las membranas de PSQ-TMEDA evaluadas por Wang *et al.*<sup>130</sup>. Esta diferencia puede atribuirse sobre todo a la capacidad de intercambio iónico por debajo del teórico, debido probablemente a bajas eficiencias durante el cuaternizado y/o la clorometilación. Los resultados de Wang *et al.*<sup>130</sup> justifican que se exploren otras vías de síntesis, tales como la utilización de procesos alternativos de cuaternización.

#### **4.6 Permeación de metanol y etanol**

En las subsecciones siguientes se analiza la permeabilidad de metanol y etanol en Nafion, y se compara con los datos publicados, abundantes y dispersos en el caso de metanol y escasos en el caso de etanol. Se determina asimismo la permeabilidad de metanol en membranas de PSQ, de la cual no hay datos reportados. Los coeficientes de partición de metanol en Nafion y PSQ, determinados en las secciones 4.2 y 4.3 respectivamente, permiten evaluar el coeficiente de difusión de metanol en ambos materiales.

##### **4.6.1 Permeabilidad de metanol y etanol en membranas de Nafion**

La tabla 4.21 muestra el flujo molar ( $J$ ) y la permeabilidad ( $P$ ), de metanol a través de una membrana de Nafion 117 (espesor 178  $\mu\text{m}$ ) desde una solución acuosa de metanol  $x_1=0,12$

(20 % p/p), en función de la temperatura en el rango desde 20 °C hasta 90 °C. En la medición a 30 °C se muestra el efecto de la concentración de metanol, observándose un leve máximo en la permeación para una concentración de metanol cercana a  $x_I=0,12$ .

El coeficiente de difusión se calculó por medio de la expresión (3.14), con los coeficientes de partición determinados en la sección 4.2.6 a 25 °C y  $x_I=0,12$  suponiendo que el coeficiente de partición no varía entre 20 °C y 30 °C.

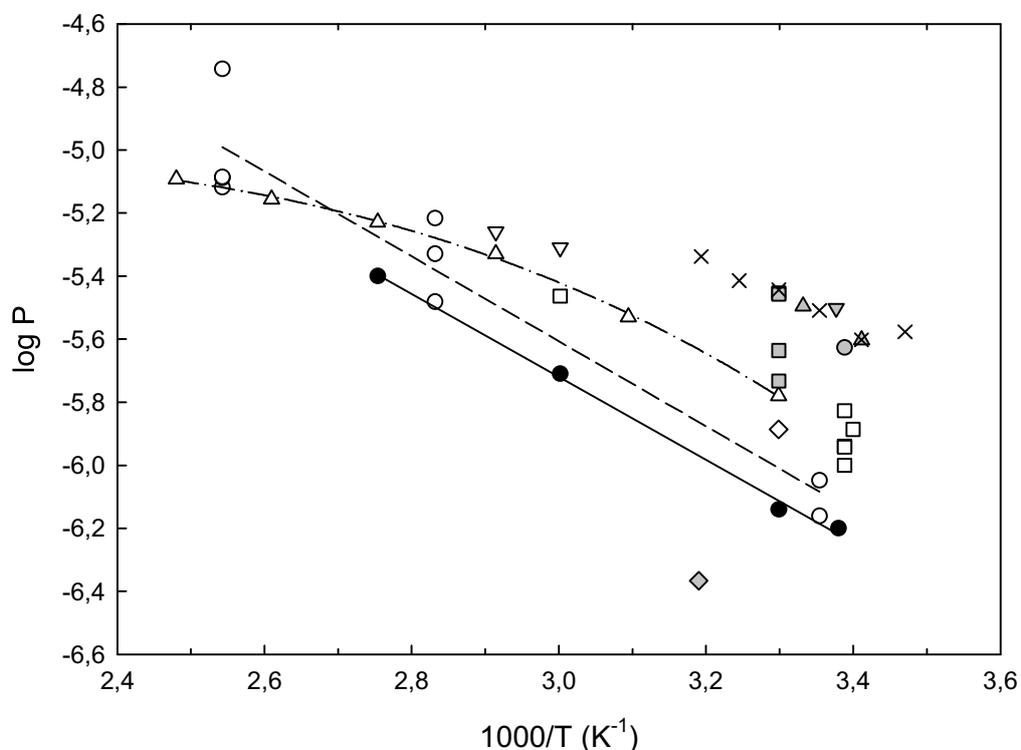
**Tabla 4.21** – Permeabilidad y coeficiente de difusión de metanol en membranas de Nafion 117.

$T / ^\circ\text{C}$	% p/p	$J / 10^7 \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$	$P / 10^6 \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$\log P$	$K$	$D / 10^6 \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$
20	20	3,20	1,01	- 6,00	1,15	0,88
30	10	1,77	1,13	-5,95	1,15	1,09
	20	4,06	1,25	-5,90		
	40	5,18	0,81	-6,09		
60	20	8,28	2,66	-5,57		
90	20	14,4	4,56	-5,34		

Los resultados se muestran en la figura 4.21, junto con los que fueron determinados por varios autores utilizando diversos métodos y pretratamientos. Ren *et al.*<sup>111</sup>, Zhou *et al.*<sup>17</sup>, Every *et al.*<sup>113</sup> y Wu *et al.*<sup>117, 118</sup>, utilizaron el pretratamiento usual, que consiste en una hidratación de la membrana comercial por inmersión en una solución de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 3 % p/p, seguida por inmersión en agua desmineralizada y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M hirviendo, finalizando con una nueva inmersión en agua desmineralizada hirviendo. Por otro lado, algunos autores hidrataron la membrana a temperatura ambiente<sup>108, 110, 119</sup>, o secaron la membrana en vacío previo a su hidratación<sup>109, 110</sup>, o precalentaron la membrana por encima de 100 °C<sup>109, 118</sup>, o bien usaron la membrana sin pretratamiento alguno<sup>112, 114</sup>.

La mayoría de las mediciones se realizaron con el método de la difusión antes descripto (sección 3.5), con excepción de Ren *et al.*<sup>111</sup> que obtuvieron la permeación de metanol a través de la membrana de Nafion midiendo la corriente de electro-oxidación de metanol en una celda de combustible. La mayoría de los autores utilizan la técnica de la cromatografía gaseosa para medir

la concentración de metanol en el compartimento receptor, aunque también se utilizan otras técnicas tales como la espectrofotometría infrarroja o la espectroscopía FTIR-ATR<sup>92</sup>.



**Figura 4.21** – Coeficiente de permeabilidad de metanol en membranas de Nafion 117 en función de la temperatura: (●) este trabajo; (∇) [108]; (□) [109,110]; (Δ) [111]; (◆) [112]; (○) [17]; (◇) [113]; (▼) [114]; (●) [115]; (▲) [116,117]; (■) [118]; (×) [119]. Las curvas segmentada y punteado-segmentada corresponden a los mejores ajustes de los datos de las referencias 17 y 111 respectivamente.

Existe una gran dispersión si se analizan todos los datos y basta señalar, como ejemplo, que a temperatura ambiente el coeficiente de permeabilidad varía más de un orden de magnitud de acuerdo a las diferentes fuentes. La mayor causa de la dispersión es la diversidad de pretratamientos en las membranas medidas y de hecho la dispersión se reduce si se consideran sólo las membranas tratadas con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> acuosa, agua y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> acuoso; a temperatura de ebullición. Nuestros resultados de permeación son apenas menores a los publicados por Zhou *et al.*<sup>17</sup> hasta 120 °C. La energía de activación del proceso de permeación de metanol se puede calcular del gráfico de Arrhenius, con la ecuación (3.19), siendo el valor calculado  $E_a=25,6$  kJ·mol<sup>-1</sup>, en muy buen acuerdo con la energía de activación obtenida por Zhou *et al.*<sup>17</sup> ( $E_a=25,8$  kJ·mol<sup>-1</sup>). Ren *et al.*<sup>111</sup> obtuvieron un valor  $E_a \approx 20$  kJ·mol<sup>-1</sup>, aunque es evidente de la figura 4.20 que estos resultados no obedecen la ecuación de Arrhenius.

Los resultados de Tricoli *et al.*<sup>109, 110</sup> a temperatura ambiente muestran claramente el efecto de los diferentes pretratamientos de la membrana en los resultados de permeación. Las membranas sin pretratamiento muestran permeabilidad menor<sup>118, 119</sup>, excepto en el caso de los estudios de Feichtinger *et al.*<sup>112</sup>.

Concluimos que nuestros resultados concuerdan razonablemente bien con los datos de Zhou *et al.*<sup>17</sup>, quienes utilizaron un pretratamiento de la membrana similar al utilizado por nosotros.

Los coeficientes de difusión calculados resultan algo menores a los de Ren *et al.*<sup>111</sup>, quienes midieron  $D \approx 5.10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  a 30 °C, y al de Hallinan *et al.*<sup>91</sup> quienes determinaron por FTIR-ATR  $D = 3,56.10^{-6}$  a 25 °C, en ambos casos a causa de las diferencias en la determinación del coeficiente de permeabilidad.

En cuanto a la permeabilidad de etanol, nuestros resultados se muestran en la tabla 4.22 y en la figura 4.22, junto con los datos publicados por Song *et al.*<sup>33</sup>, Kontou *et al.*<sup>31</sup> y Xue *et al.*<sup>49</sup> en membranas sometidas a diferentes pretratamientos, que se resumen en la tabla 4.22. También se incluyen en la figura nuestros resultados de permeabilidad de metanol con fines comparativos.

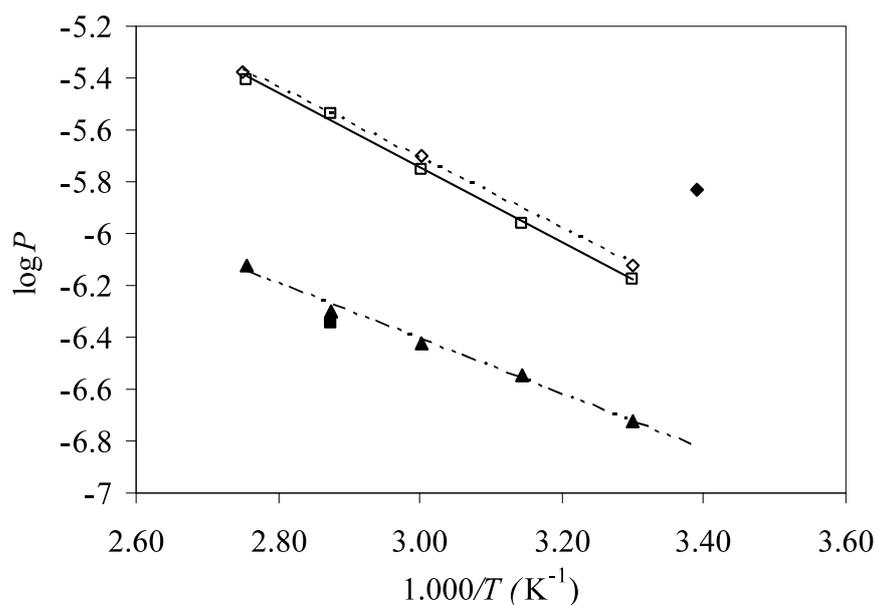
En el caso de las medidas de Song *et al.*<sup>33</sup> la membrana, luego de hervida y protonada convencionalmente fue secada a 60 °C durante 24 h, pretratamiento que corresponde a una estructura “normal” o “N”. Para una concentración de etanol 4,2 M obtuvieron un coeficiente de permeabilidad de  $4,5.10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Kontou *et al.*<sup>31</sup> midieron a 30 °C un coeficiente de permeabilidad  $1,9.10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

Xue *et al.*<sup>49</sup> determinaron a 22 °C permeabilidades de  $17,7.10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  para metanol y  $14,8.10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  para etanol, en membranas secadas en vacío durante 24 horas, por lo cual sus resultados no son comparables con las membranas pretratadas del modo usual.

Los resultados de la permeabilidad de etanol son escasos y dispersos, y fueron obtenidos con membranas con diferentes pretratamientos. Ninguno de los autores midió este parámetro obteniendo un número de datos representativos en un rango amplio de temperaturas, salvo Kontou *et al.*<sup>31</sup>, pero sus datos no son de una membrana sino de un MEA, por lo cual consideramos que nuestros resultados son superiores.

**Tabla 4.22** – Coeficientes de permeabilidad de etanol en membranas de Nafion.

Membrana	$P / 10^7 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$T / ^\circ\text{C}$	Pretratamiento	Ref.
Nafion 117 Ésta Tesis	6,6	30	Hervido en 3 %H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> O / H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1 M / H <sub>2</sub> O	<i>Esta Tesis</i>
	11,0	45		
	17,8	60		
	28,8	75		
	38,6	90		
Nafion 115	4,5	75	Secado a 60 °C durante 24 h	33
Nafion 115	1,9	30	MEA prensado en caliente a 140 °C y 100 kg·cm <sup>-2</sup>	31
	7,5	90		
Nafion 117	14,8	22	Secado al vacío a 100 °C, 24 h	49



**Figura 4.22** – Coeficiente de permeabilidad de etanol en membranas de Nafion en función de la temperatura: (□) etanol, este trabajo; (■) [33]; (▲) [31]; (◆) [49]; (◇) metanol, este trabajo.

La energía de activación de la difusión de etanol calculada a partir del gráfico de Arrhenius fue de  $E_a = 27,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

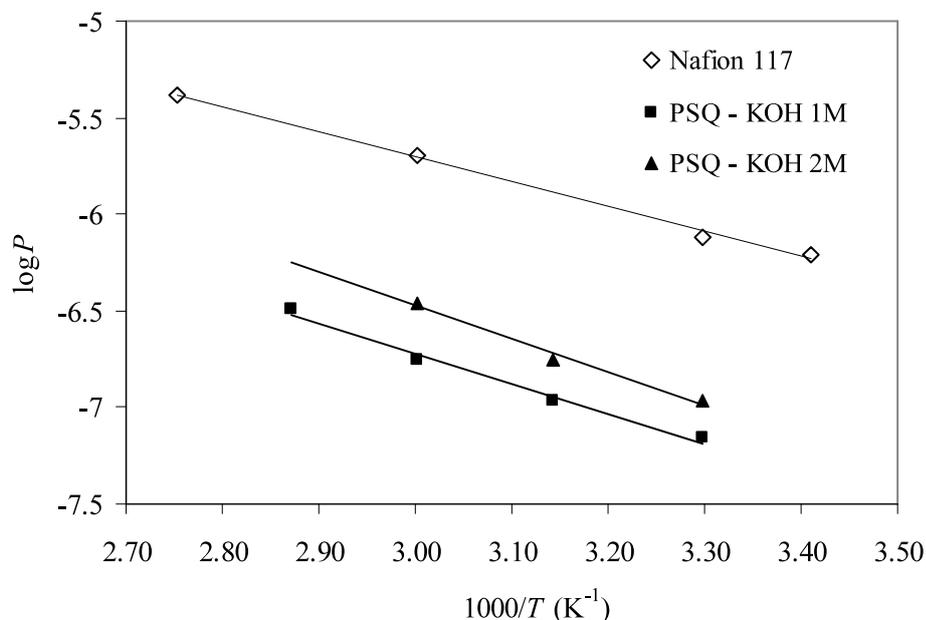
Nuestros resultados muestran que la permeabilidad de etanol es similar a la de metanol en todo el rango de temperaturas de 30 °C a 90 °C en membranas de Nafion; y puesto que  $D_e < D_m$ , debido al mayor tamaño de la molécula de etanol en comparación con la de metanol, la

diferencia sólo puede interpretarse como debida a la mayor afinidad de etanol con respecto a metanol que presentan las membranas de Nafion, tal como comprobamos con las mediciones de sorción de alcohol en membranas delgadas en la sección 4.2.6. La coherencia de estos resultados demuestra una vez más el potencial de las medidas de MBC en membrana delgada para la predicción de propiedades de materiales de membrana.

#### 4.6.2 Permeabilidad de metanol en membranas de PSQ

La figura 4.23 muestra los resultados de permeabilidad de metanol a través de una membrana de PSQ de espesor 60  $\mu\text{m}$ , equilibrada en KOH 1M y de una membrana de PSQ de espesor 75  $\mu\text{m}$  equilibrada en KOH 2 M. La permeación se midió desde una solución acuosa de metanol  $x_I=0,12$  (20 % p/p) en el compartimiento emisor de la celda de permeación, en función de la temperatura en el rango desde 30 °C hasta 75 °C. Los resultados obtenidos se comparan con los de Nafion 117.

La tabla 4.23 muestra la permeabilidad ( $P$ ) de metanol y el coeficiente de difusión calculado por medio de la expresión (3.14), con el coeficientes de partición determinado en la sección 4.3.2 (tabla 4.15), a 25 °C y  $x_I=0,12$ , suponiendo que el coeficiente de partición no varía entre 25 °C y 30 °C.



**Figura 4.23** – Permeabilidad de metanol en membrana de PSQ.

**Tabla 4.23** – Permeabilidad y coeficiente de difusión de metanol en membranas de PSQ.

$T$ (°C)	$P / 10^7 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$\log P_m$	$K$	$D / 10^7 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
30	0,69	- 7,16	1,14	6,1
45	1,07	-6,97		
60	1,78	-6,75		
75	3,24	-6,49		

Se observa que la permeabilidad de la membrana de PSQ es considerablemente menor a la de Nafion 117, y algo mayor a la permeabilidad de PBI. La permeabilidad aumenta con la concentración alcalina de la solución de intercambio de aniones, en el rango de 1 M a 2 M, posiblemente ocurra algún tipo de deterioro en el polímero, ya que cuando se realizó la inmersión en una solución de KOH 2,5 M la membrana resultó dañada.

La energía de activación de la permeación de metanol es  $E^a = 29,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  y de  $E^a = 32,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  para las membranas equilibradas en KOH 1 M y 2 M, respectivamente, siendo estos valores mayores a la energía de activación de la permeación de metanol en Nafion ( $E^a = \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ).

Los resultados obtenidos indican que la membrana de PSQ, si es utilizada en una celda de combustible de alcohol directo, tendrá baja tendencia a experimentar el fenómeno de *crossover* de metanol. Esto ya había sido inferido a partir de los resultados de sorción de metanol en membranas gruesas y películas delgadas, en la sección 4.3.2, y la medición del coeficiente de permeabilidad permite confirmar esa inferencia. Esto es muy importante porque brinda elementos para poder caracterizar un material de membrana en forma efectiva y rápida por medio de la evaluación de sus propiedades de sorción en películas delgadas y ultradelgadas, particularmente cuando como en este caso, las membranas y las películas delgadas se preparan de manera similar.

#### **4.7 Propiedades mecánicas de membranas delgadas de Nafion y PSQ**

En la tabla 4.24 se muestran los resultados del módulo de Young para las muestras de PSQ y Nafion inmersas en agua, junto con datos de Nafion publicados.

**Tabla 4.24** – Módulo de Young de membranas de Nafion y PSQ hidratadas<sup>147</sup>

Membrana	Módulo de Young (GPa)
PSQ	0,25 ± 0,11
Nafion 117	0,29 ± 0,08
Nafion 117 <sup>120</sup>	0,09 – 0,25

El módulo de Young obtenido para Nafion inmerso en agua (0,29 GPa) es considerablemente menor al obtenido para la membrana seca, que es 1,59 GPa<sup>146</sup>. Este comportamiento puede explicarse por el incremento de la elasticidad de la membrana por el hinchamiento que conlleva la sorción de agua, tal como fue observado por Tang *et al.*<sup>120</sup> basándose en ensayos de tracción.

El módulo elástico de la membrana de PSQ, en comparación con la de Nafion, indicaría que estas membranas son aptas para la fabricación de MEAs para celdas de combustible. Recientemente Huang y Xiao<sup>170</sup> informaron propiedades mecánicas de PSQ, determinando una resistencia a la tracción de 40,7 MPa y hinchamiento a la rotura de 6,1 %, pero no informaron de módulo de Young.



## **5. Conclusiones**

Se resumen en este capítulo las principales conclusiones obtenidas de los estudios experimentales sobre membranas de Nafion y polisulfona cuaternizada. Se analizan finalmente las proyecciones futuras de este tipo de estudios.

## 5.1 Membranas de Nafion

Los resultados publicados sobre sorción de agua en membranas delgadas de Nafion utilizando MBC son contradictorios, mientras que en esta Tesis se han obtenido resultados consistentes utilizando MBC y la técnica PEA, que permitió además obtener el hinchamiento de la membrana. Estos estudios realizados sobre membranas delgadas pueden completarse en pocos minutos, comparados con los tiempos de equilibración de horas o días cuando se utilizan membranas comerciales de espesores superiores a 100  $\mu\text{m}$ .

Las principales conclusiones de estos estudios son las siguientes:

- La sorción de agua en membranas delgadas ( $< 1 \mu\text{m}$ ) y ultra-delgadas ( $< 100 \text{ nm}$ ) es mucho menor que la sorción en membranas masivas en todo el ámbito de humedades relativas a temperatura ambiente. Esto se atribuye a diferencias en la microestructura de las membranas comerciales (extrudadas) y las delgadas preparadas por *casting* y *spin coating*.
- No hay un efecto del espesor (en el ámbito de 20 a 900 nm) en la sorción de agua en películas delgadas de Nafion soportadas. Independientemente de su espesor, las películas frescas sorben más agua que las películas envejecidas durante más de 10 días, como consecuencia de la lenta relajación de la microestructura del polímero.
- Se comprobó la restricción al hinchamiento lateral en las membranas soportadas, que potencia el hinchamiento perpendicular al sustrato, pero este hinchamiento unidireccional (28 % a 32 %) no alcanza los valores del hinchamiento volumétrico de las membranas masivas no soportadas (del orden del 43 %). Si bien no hay un efecto del espesor sobre la sorción de agua en películas delgadas de Nafion soportadas, en cambio, la sorción es dependiente de la naturaleza del sustrato: la sorción de agua de las películas depositadas sobre las superficies hidrofílicas de Si y vidrio es muy similar, mientras que la sorción en las películas depositadas sobre las superficies hidrofóbicas de grafito e ITO es mucho menor.
- En membranas delgadas la sorción desde el líquido es prácticamente igual a la sorción desde el vapor cuando las membranas están recién preparadas y su estructura no ha relajado (no es aún la de equilibrio). A medida que la estructura del polímero relaja (envejecimiento) parece recobrase la paradoja de Schroeder. Este hecho es contradictorio con lo observado en membranas masivas y debería estudiarse más exhaustivamente.

- El análisis de las isotermas de sorción de agua en membranas delgadas y ultradelgadas muestra que las mismas son del tipo II (clasificación de Brunauer), característica de una adsorción física fuerte seguida de absorción en multicapas. La ecuación BET tiene validez a  $a_w < 0,6$  para las membranas soportadas sobre vidrio, Si e ITO, igual que en las membranas masivas, pero no ajusta los datos experimentales de las membranas soportadas sobre grafito y oro. La ecuación GAB tiene validez en todas las membranas delgadas, excepto la depositada sobre grafito, en el ámbito  $0 < a_w < 0,9$ . Con la ecuación de Iglesias-Chirife se logró un buen ajuste de los datos de sorción de todas las isotermas de sorción de las membranas delgadas y ultradelgadas analizadas.
- La sorción de metanol y etanol puros y sus mezclas con agua en Nafion (Fig. 4.13) muestra que la cantidad sorbida de estos alcoholes en moles por equivalente de grupo iónico es similar a la de agua en el caso del metanol pero es mucho mayor en el caso del etanol.
- Si bien la sorción de metanol puro y sus mezclas con agua en membranas de espesor menor a 100 nm es menor a la de membranas masivas, sigue el mismo patrón de comportamiento: la cantidad sorbida en moles por equivalente de grupo iónico es similar en agua y en metanol puro y la sorción desde sus mezclas en todo el rango de fracciones molares presenta un máximo a  $x_l \approx 0,8$ , algo desplazado con respecto al máximo observado para membranas masivas ( $x_l \approx 0,5$  a  $0,6$ ).
- La conductividad específica de una membrana delgada soportada sobre ITO, equilibrada con agua en fase vapor a  $a_w=0,5$  se reduce en una proporción equivalente a la reducción de la sorción de agua de la membrana delgada respecto de la membrana gruesa. Esto confirma que el efecto del sustrato sobre la sorción de agua en membranas delgadas soportadas también afecta el transporte de protones.
- Se obtuvo un coeficiente de partición de metanol cercano a 1, en buen acuerdo con los datos publicados de Hallinan y Eladb<sup>91</sup> en membranas pretratadas de modo similar. La permeabilidad de metanol y la energía de activación, medidas entre 20 °C y 90 °C coinciden con los resultados de Zhou *et al.*<sup>17</sup> en membranas masivas pretratadas de manera similar. Esta conclusión y la anterior demuestran la influencia del pretratamiento de la membrana en las propiedades obtenidas.
- La permeabilidad de etanol es similar a la permeabilidad de metanol en el rango de temperatura entre 20 °C y 90 °C. Dado que el coeficiente de difusión de etanol es inferior al de metanol, estos resultados se explican por una mayor afinidad de etanol con

respecto a metanol en las membranas de Nafion, tal como puede verse en las medidas de sorción de alcohol en membranas delgadas.

## 5.2 Membranas de polisulfona

- La sorción de agua en membranas ultra-delgadas (< 100 nm) es similar a la sorción de agua en membranas masivas en todo el ámbito de humedades relativas y temperatura ambiente (Fig. 4.14). En este caso tanto las membranas masivas como las ultradelgadas se preparan por *casting*.
- La sorción de agua muestra que la cantidad sorbida por equivalente de grupo iónico es inferior a la sorción de Nafion en todo el rango de humedades relativas y similar a  $a_w > 0,9$ .
- La sorción de metanol puro y sus mezclas con agua muestra que la cantidad sorbida del alcohol en moles por equivalente de grupo iónico es mucho menor a la de agua, indicando que estas membranas tienen una marcada selectividad por la sorción de agua en lugar de metanol. Esta conclusión permite predecir una baja permeabilidad de metanol.
- La capacidad de intercambio iónico medido en membranas masivas indica que no se logra una cuaternización completa. El problema podría estar en la eficiencia de la cuaternización y/o de la clorometilación.
- La conductividad específica de la membrana de PSQ es del orden y algo menor que la membrana AEM cuaternizada con un grupo cuaternario A201, de Tokuyama.
- Se obtuvo un coeficiente de partición cercano a 1, similar al obtenido en la membrana de Nafion.
- Se obtuvo una baja permeabilidad de metanol, tal como podía predecirse a través de los resultados de sorción en membranas ultradelgadas.
- Las propiedades mecánicas medidas en película delgada por AFM revelan un módulo de Young similar a Nafion, indicando que las membranas de PSQ son aptas para la fabricación de MEAs.

## 5.3 Trabajos futuros

El estudio de las propiedades de membranas ultra-delgadas de Nafion y otros polímeros utilizados en celdas de combustible del tipo PEM y AEM es un tema de gran relevancia, como

ha sido puesto de manifiesto en esta Tesis, y en el Grupo de Celdas de Combustible donde se realizó la misma se continuará con esta línea de trabajo.

Son varios los temas que merecen un estudio mas detallado para películas ultra-delgadas de Nafion soportadas, principalmente sobre materiales carbonosos como los utilizados como soportes de catalizadores. En primer lugar es necesario realizar un estudio mas detallado de la conductividad eléctrica de las membranas a efectos de establecer una relación cuantitativa con la cantidad de agua sorbida. El uso de microscopio electroquímico de barrido con control de la humedad y la temperatura de la muestra, de desarrollo incipiente en el Grupo, debería ser una de las prioridades en el programa de estudios sobre Nafion.

Los cambios observados en la sorción de agua con el envejecimiento y el pretratamiento de las membranas tienen sin duda su origen en cambios en la microestructura de la misma, que es aún motivo de controversia en membranas masivas. El empleo técnicas de difracción de rayos X y de neutrones puede dar información directa sobre la estructura de estas películas de espesor nanométrico, como cambia con el tiempo por la lenta relajación del polímero y además contribuiría a entender el efecto del sustrato sobre la microestructura. A través de colaboraciones con grupos de Brasil y Europa estas técnicas pueden ser accesibles en un futuro cercano.

El impacto que estos estudios tendrían sobre el modelado a nivel microscópico de la región de tres fases es evidente, y disponer de información sobre membranas depositadas sobre catalizadores soportados en carbón permitiría realizar este modelado de manera más confiable.

Las membranas alcalinas basadas en polisulfona cuaternizada presentan buenas propiedades mecánicas y, baja permeabilidad de metanol, por lo que pueden ser buenas candidatas como electrolito en celdas alcalinas de metanol directo.

La determinación de las propiedades de transporte de metanol a través del empleo de película delgadas de PSQ es un resultado muy importante, ya que abre la posibilidad de la evaluación de otros materiales para membranas PEM y AEM de forma rápida y con mínima utilización de material.

Por otra parte, las membranas de PSQ han mostrado una gran variabilidad en cuanto a su capacidad de intercambio iónico, que es bastante inferior al valor teórico, que se refleja en una conductividad específica baja. Lograr un mayor y más reproducible grado de clorometilación y posterior cuaternización debe ser uno de los objetivos de trabajos futuros sobre este polímero candidato a funcionar como electrolito en celdas alcalinas. También es menester analizar en detalle el mecanismo de degradación de las membranas en medios fuertemente alcalinos.

Finalmente la preparación de MEAs con este tipo de membranas y la prueba en monoceldas alimentadas con metanol es la culminación lógica de esta línea de trabajo, que permitiría confirmar en la práctica las buenas características de sorción, permeación de metanol y propiedades mecánicas que se han observado en esta Tesis.

## 6. Bibliografía

- <sup>1</sup> F. Barbir, PEM Fuel Cells Theory and Practice, Elsevier Academic Press, USA (2005).
- <sup>2</sup> G. Hoogers, Fuel Cell Technology Handbook, CRC Press LLC, USA (2003).
- <sup>3</sup> Proton conductors: Solids, membranes and gels – materials and devices, P. Colomban, ed., Cambridge University Press, Cambridge (1992) G. Pourcelly, C. Gavach, Ch 19.
- <sup>4</sup> T. Okada, M. Saito, K. Hayamizu, Perfluorinated Polymer Electrolyte Membranes for Fuel Cells, Nova Science Publishers Inc., New York (2008).
- <sup>5</sup> B. Smitha, S. Sridhar, A. A. Khan, J. Membr. Sci. 25 (2005) 10.
- <sup>6</sup> P. Staítí, A. S. Aricó, V. Baglio, F. Lufrano, E. Passalacqua, V. Antonucci, Solid State Ionics 145 (2001) 101.
- <sup>7</sup> S. Aricó, V. Baglio, A. Di Blasi, V. Antonucci, Electrochem. Commun. 5 (2003) 862.
- <sup>8</sup> V. Baglio, A. S. Aricó, A. Di Blasi, V. Antonucci, P. L. Antonucci, S. Licoccia, E. Traversa, S. Serraino Fiory, Electroch. Acta 50 (2005) 1241.
- <sup>9</sup> C. Yang, S. Srinivasan, A. B. Bocarsly, S. Tulyani, J. B. Benziger, J. Membr. Sci. 237 (2004) 145.
- <sup>10</sup> A. S. Aricó, V. Baglio, A. Di Blasi, E. Modica, P. L. Antonucci, V. Antonucci, J. Power Sources 128 (2004) 113.
- <sup>11</sup> M. A. Hickner, H. Ghassemi, Y. S. Kim, B. R. Einsla, J. E. McGrath, Chem. Rev. 104 (2004) 4587.
- <sup>12</sup> O. Savagodo, J. Power Sources 127 (2004) 135.
- <sup>13</sup> E. J. Jung, U. H. Jung, T. H. Yang, D.H. Peak, D. H. Jung, S. H. Kim, Int. J. Hydrogen Energy 32 (2007) 903.
- <sup>14</sup> J. Kerres, W. Cui, S. Reichle, J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 34 (1996) 2421.

- <sup>15</sup> F. Wang, M. Hickner, Y. S. Kim, T. A. Zawodzinski, J. E. McGrath, *J. Membr. Sci.* 197 (2002) 231.
- <sup>16</sup> B. Lafitte, L. E. Karlsson, P. Janasch, *Rapid Macrom. Commun.* 23 (2002) 896.
- <sup>17</sup> X. Zhou, J. Weston, E. Chalkova, M. A. Hofmann, C. M. Ambler, H. R. Allcock, S. N. Lvov, *Electroch. Acta* 48 (2003) 2173.
- <sup>18</sup> J. S. Wainright, J. T. Wang, D. Weng, R. F. Savinell, M. Litt, *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) L121.
- <sup>19</sup> Q. Li, J. O. Jensen, R. F. Savinell and N. J. Bjerrum, *Progress in Polym. Sci.* 34 (2009) 449.
- <sup>20</sup> J. A. Asensio, S. Borrós, P. Gómez-Romero, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 40 (2002) 3703.
- <sup>21</sup> A. S. Aricó, V. Baglio, P. Creti, A. Di Blasi, V. Antonucci, J. Brunea, A. Chapotot, A. Bozzi, J. Schoemans, *J. Power Sources* 123 (2003) 107.
- <sup>22</sup> G. Alberti, M. Casciola, *Annu. Rev. Mater. Res.* 33 (2003) 129.
- <sup>23</sup> M. Y. Jang, Y. Yamazaki, *J. Power Sources* 139 (2005) 2.
- <sup>24</sup> E. Antolini, E. R. Gonzalez, *J. Power Sources* 195 (2010) 3431.
- <sup>25</sup> S. J. Lee, S. Mukerjee, J. McBreen, Y. W. Rho, Y. T. Kho, T. H. Lee, *Electroch. Acta* 43 (1998) 3693.
- <sup>26</sup> M. S. Wilson, U.S. Pat. No.5,234,777 (1993).
- <sup>27</sup> M. S. Wilson, J. A. Valerio, S. Gottesfeld, *Electroch. Acta* 40 (1995) 355.
- <sup>28</sup> M. M. Janssen, J. Moolhuysen, *J. Electroch. Acta* 21, 11 (1976) 861.
- <sup>29</sup> P. Christensen, A. Hammett, G. Troughton, *J. Electroanal. Chem.* 362, 1-2 (1993) 207.
- <sup>30</sup> T. Iwasita, *Electroch. Acta* 47 (2002) 3663.
- <sup>31</sup> S. Kontou, V. Stergiopoulos, S. Song, P. Tsiakaras, *J. Power Sources* 171 (2007) 1.
- <sup>32</sup> G. Andreadis, P. Tsiakaras, *Chem. Eng. Sci.* 61 (2006) 7497.
- <sup>33</sup> S. Song, W. Zhou, J. Tian, R. Cai, G. Sun, Q. Xin, S. Kontou, P. Tsiakaras, *J. Power Sources* 145 (2005) 266.
- <sup>34</sup> V. Neburchilov, J. Martin, H. Wang, J. Zhang, *J. Power Sources* 169, 2 (2007), 221.
- <sup>35</sup> X. Ren, P. Zelanay, S. Thomas, J. Davey, S. Gottesfeld, *J. Power Sources* 86, 1 (2000) 111.
- <sup>36</sup> B. Ruffmann, H. Silva, B. Sshulte, S. Nunes, *Solid State Ionics* 162 – 163 (2003) 269.
- <sup>37</sup> F. Lufrano, V. Baglio, P. Staiti, A. Arico, V. Antonucci, *Desalination* 199, 1–3 (2006) 283.
- <sup>38</sup> J. A. Asensio, S. Borrós, P. Gómez-Romero, *Electroch. Acta* 49 (2004) 4461.
- <sup>39</sup> L. Xiao, H. Zhang, T. Jana, E. Scanlon, R. Chen, E. W. Choe, L. S. Ramanathan, S. Yu, B. C. Benicewicz, *Fuel Cells* 5 (2005) 287.
- <sup>40</sup> A. Arico, V. Baglio, A. Di Blasi, P. Antonucci, *Solid State Ionics* 161 (2003) 251.

- <sup>41</sup> P. Piela, C. Eickes, E. Brosha, F. Garzon, P. Zelanay, *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) A2053.
- <sup>42</sup> J. Murray, P. Gimes, American. Inst. of Chemical Engineering Meeting (1963) 57.
- <sup>43</sup> H. Herman, J. R. Varcoe, R. C. T. Slade, *J. Membr. Sci.* 218 (2003) 147.
- <sup>44</sup> E. Agel, J. Bouet, J. F. Fauvarque, *J. Power Sources* 101 (2001) 267.
- <sup>45</sup> J. Fang, P. K. Shen, *J. Membr. Sci.* 285 (2006) 317.
- <sup>46</sup> J. T. Hinatsu, M. Mizuhata, H. Takenaka, *J. Electrochem. Soc.* 141 (1994) 1493.
- <sup>47</sup> T. Thampan, S. Malhotra, H. Tang, R. Datta, *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 3242.
- <sup>48</sup> D. Nandan, H. Mohan, R. M. Iyer, *J. Membr. Sci.* 71 (1992) 69.
- <sup>49</sup> S. Xue, G. Yin, K. Cai, Y. Shao, *J. Membr. Sci.* 289 (2007) 51.
- <sup>50</sup> A. V. Anantaraman, C. L. Gardner, *J. Electroanal. Chem.* 414 (1996) 115.
- <sup>51</sup> T. D. Gierke, G. E. Munn, F. C. Wilson, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* 19 (1981) 1687.
- <sup>52</sup> W. Y. Hsu, T. D. Gierke, *Macromolecules* 15 (1982) 101.
- <sup>53</sup> Z. Porat, J. R. Fryer, M. Huxham, I. Rubinstein, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 4667.
- <sup>54</sup> M. Fujimara, T. Hashimoto, H. Hawaii, *Macromolecules* 14 (1981) 1309.
- <sup>55</sup> K. A. Mauritz, A. J. Hopfinger, in *Modern Aspects of Electrochemistry*, J. O'M. Bockris, B. E. Conway, F. E. White, ed., Plenum Press, New York (1982) 425.
- <sup>56</sup> H. L. Yeager, A. Steck, *J. Electrochem. Soc.* 128 (1981) 1880.
- <sup>57</sup> B. Rodmacq, J. M. D. Coey, M. Escoubes, R. Duplessix, A. Eisenberg, M. Pierini, In *Water in Polymers*, S.P. Rowland, ed., ACS Symposium Series 127, Washington DC (1980) 487.
- <sup>58</sup> V. K. Dayte, P. L. Taylor, A. J. Hopfinger, *Macromolecules* 17 (1984) 1704.
- <sup>59</sup> K. Schmidt-Rohr, Q. Chen, *Nature Materials*, 7 (2888) 75.
- <sup>60</sup> L. Rubabat, G. Gebel, O. Diat, *Macromolecules* 37 (2004) 7772.
- <sup>61</sup> Q. Chen, K. Schmidt-Rohr, *Macrom. Chem. Phys.* 208 (2007) 2189.
- <sup>62</sup> Y. Sone, P. Ekdunge, P. Dimonsson, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 1254.
- <sup>63</sup> K. A. Mauritz, R. B. Moore, *Chem. Rev.* 104 (2004) 4535.
- <sup>64</sup> T. A. Zawodzinski, C. Derouin, S. Radzinski, R. J. Sherman, V. T. Smith, T. E. Springer, S. Gottesfeld, *J. Electrochem. Soc.* 140 (1993) 1041.
- <sup>65</sup> R. Duplessix, M. Escoubes, B. Rodmacq, F. Volino, E. Roche, A. Eisenberg, M. Pineri, In *Water in Polymers*, S.P. Rowland, ed., ACS Symposium Series 127, Washington DC (1980) 469.
- <sup>66</sup> A. Steck, H. L. Yeager, *Anal. Chem.* 52 (1980) 1215.
- <sup>67</sup> K. K. Pushpa, D. Nandan, R. M. Iyer, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 84 (1988) 2047.
- <sup>68</sup> D. R. Morris, X. Sun, *J. Appl. Polym. Sci.* 50 (1991) 1445.
- <sup>69</sup> P. Schroeder, *Z. Phys. Chem.* 45 (1903) 57.
- <sup>70</sup> J. J. Sumner, S. E. Creager, J. J. Ma, D. D. DesMarteau, *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998) 107.

- <sup>71</sup> T. Okada, S. Møller-Holst, O. Gorseth, S. Kjelstrup, *J. Electroanal. Chem.* 442 (1998) 137.
- <sup>72</sup> C. M. Gates, J. Newman, *AIChE Journal* 46 (2000) 2076.
- <sup>73</sup> D. Rivin, C.E. Kendrick, P.W. Gibson, N. S. Schneider, *Polymer* 42 (2001) 623.
- <sup>74</sup> M. Miyake, J. S. Wainright, R. F. Savinell, *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) A898.
- <sup>75</sup> M. Legras, Y. Hirata, Q. T. Nguyen, D. Langevin, M. Métayer, *Desalination* 147 (2002) 351.
- <sup>76</sup> P. J. Reucroft, D. Rivin, N. S. Schneider, *Polymer* 43 (2002) 5157.
- <sup>77</sup> P. Choi, N. H. Jalani, R. Datta, *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) E84.
- <sup>78</sup> N. H. Jalani, P. Choi, R. Datta, *J. Membr. Sci.* 254 (2005) 31.
- <sup>79</sup> N. H. Jalani, R. Datta, *J. Membr. Sci.* 264 (2005) 167.
- <sup>80</sup> Y. S. Park, Y. Yamazaki, *J. Membr. Sci.* 261 (2005) 58.
- <sup>81</sup> D. J. Burnett, A. R. Garcia, F. Thielmann, *J. Power Sources* 160 (2006) 426.
- <sup>82</sup> H. Takata, N. Mizuno, M. Nishikawa, S. Fukada, M. Yoshitake, *Int. J. Hydrogen Energy* 32 (2007) 371.
- <sup>83</sup> J. Ramkumar, T. Mukherjee, *Sep. Purif. Tech.* 54 (2007) 61.
- <sup>84</sup> L. M. Onishi, J. M. Prausnitz, J. Newman, *J. Phys. Chem. B* 111 (2007) 10166.
- <sup>85</sup> J. P. G. Villaluenga, V. M. Barragán, M. A. Izquierdo-Gil, M. P. Godino, B. Seoane, C. Ruiz-Bauzá, *J. Membr. Sci.* 323 (2008) 421.
- <sup>86</sup> A. Guillermo, G. Gebel, H. Mendil-Jakani, E. Pinton, *J. Phys. Chem. B* 113 (2009) 6710.
- <sup>87</sup> E. Skou, P. Kauranen, J. Hentschel, *Solid State Ionics* 97 (1997) 333.
- <sup>88</sup> S. Hietala, S. L. Maunu, F. Sundholm, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 38 (2000) 3277.
- <sup>89</sup>
- <sup>90</sup> N. H. Jalani, P. Choi, R. Datta, *Solid State Ionics* 175 (2004) 815.
- <sup>91</sup> D. T. Hallinan Jr., Y. A. Elabd, *J. Phys. Chem. B* 111 (2007) 13221.
- <sup>92</sup> X. Ren, T. E. Springer, S. Gottesfeld, *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 92.
- <sup>93</sup> J. P. G. Villaluenga, V. M. Barragán, B. Seoane, C. Ruiz-Bauzá, *Electroch. Acta* 51 (2006) 6297.
- <sup>94</sup> M. Saito, S. Ikesaka, J. Kuwano, J. Qiao, S. Tsuzuki, K. Hayamizu, T. Okada, *Solid State Ionics*, 178 (2007) 539.
- <sup>95</sup> B. Xing, O. Savadogo, *Electrochem. Commun.* 2 (2000) 697.
- <sup>96</sup> H. Scher, R. Zallen, *J. Chem. Phys.* 5 (1970) 3759.
- <sup>97</sup> C. Gavach, G. Pamboutzoglou, M. Nedyalkov, G. Pourcelly, *J. Membr. Sci.* 45 (1989) 37.
- <sup>98</sup> W. Y. Hsu, T. D. Gierke, *J. Membr. Sci.* 13 (1983) 307.
- <sup>99</sup> C. T. J. Grotthuss, *Ann. Chem.* LVIII (1806) 54.
- <sup>100</sup> R. S. Yeo, *J. Electrochem. Soc.* 128 (1981) 1880.

- <sup>101</sup> G. Pourcelly, A. Oikonomou, H. D. Hurwitz, C. Gavach, *J. Electroanal. Chem.* 287 (1990) 43.
- <sup>102</sup> S. Slade, S. A. Campbell, T. R. Ralph, F. C. Walsh, *J. Electrochem. Soc.* 149, 12 (2002) A1556.
- <sup>103</sup> K. D. Kreuer, T. Dippel, J. Maier, In *Proton Conducting Membrane Fuel Cells*, S. Gottensfeld, G. Halpert, A. Landgrebe, ed., PV 95-23, *Electrochem. Soc. Proc. Series* (1995) 241.
- <sup>104</sup> Ch. Lee, H. Park, Y. Lee, R. Lee, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 7617.
- <sup>105</sup> C. L. Gardner, A. V. Anantaraman, *J. Electroanal. Chem.* 449 (1998) 209.
- <sup>106</sup> R. F. Silva, M. De Francesco, A. Pozio, *J. Power Sources* 134 (2004) 18.
- <sup>107</sup> M. Saito, K. Hayamizu, T. Okada, *Phys. Chem. B* 110 (2006) 24410.
- <sup>108</sup> P. Kauranen, E. Skou, *J. Appl. Electrochem.* 26 (1996) 909.
- <sup>109</sup> V. Tricoli, *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998) 3798.
- <sup>110</sup> V. Tricoli, N. Carretta, M. Bartolozzi, *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 1286.
- <sup>111</sup> X. Ren, T. Springer, T. Zawodzinski, S. Gottesfeld, *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 466.
- <sup>112</sup> J. Feichtinger, R. Galm, M. Walker, K.-M. Baumgärtner, A. Schulz, E. Räuichle, U. Schumacher, *Surf. Coat. Technol.* 142-144 (2001) 181.
- <sup>113</sup> H. A. Every, M. A. Hickner, J. E. McGrath, J. T. A. Zawodzinski, *J. Membr. Sci.* 250 (2005) 183.
- <sup>114</sup> T. Schaffer, T. Tschinder, V. Hacker, J. O. Besenhard, *J. Power Sources* 153 (2006) 210.
- <sup>115</sup> S. Xue, G. Yin, *Eur. Polym. J.* 42 (2006) 776.
- <sup>116</sup> Z. Wu, G. Sun, W. Jin, Q. Wang, H. Hou, K.-Y. Chan, Q. Xin, *J. Power Sources* 167 (2007) 309.
- <sup>117</sup> Z. Wu, G. Sun, W. Jin, H. Hou, S. Wang, *J. Membr. Sci.* 325 (2008) 376.
- <sup>118</sup> K. Ramya, K. S. Dhathathreyan, *J. Membr. Sci.* 311 (2008) 121.
- <sup>119</sup> M. P. Godino, V. M. Barragán, M. A. Izquierdo, J. P. G. Villaluenga, B. Seoane, C. Ruiz-Bauzá, *Chem. Eng. J.* 152 (2009) 20.
- <sup>120</sup> Y. Tang, A. M. Karlson, A. M. Santare, m. Gilbert, S. Cleghorn, W. B. Johnson, *Mat. Sci. Eng. A*425 (2006) 297.
- <sup>121</sup> G. Alberti, R. Narducci, M. Sganappa, *J. Power Sources* 178 (2008) 575.
- <sup>122</sup> S. C. Yeo, A. Eisenberg, *J. Applied Polym. Sci.* 21 (1997) 875.
- <sup>123</sup> P. Krtíl, A. Trojánek, Z. Samec, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 7979.
- <sup>124</sup> Y. Yamamoto, M. C. Ferrari, M. Giacinti Baschetti, M. G. De Angelis, G. C. Sarti, *Desalination* 200 (2006) 636.
- <sup>125</sup> V. S. Murthi, J. A. Dura, S. Satija, C. F. Majkrzak, *ECS Transactions* 16, 2 (2008) 1471.

- <sup>126</sup> J. A. Dura, V. S. Murthi, M. Hartman, S. Satija, C. F. Majkrzak, *Macromolecules* 42 (2009) 4769.
- <sup>127</sup> Sun, L., Okada T., *J. Memb. Sci.* 183 (2001) 213.
- <sup>128</sup> N. Ogata, M. Rikukawa, US Patent 5,403,675 (1995).
- <sup>129</sup> Z. Zhanga, E. Chalkovab, M. Fedkinb, Ch. Wangb, S. Lvovb, S. Komarnenic, T. C. Chunga, *Fuel Cell Chemistry and Operation*, Ch. 3, ACS Symposium Series, 1040 (2010) 31.
- <sup>130</sup> C. Wang, Y. Weng, D. Chu, R. Chen, D. Xie, *J. of Membrane Science* 332 (2009) 63.
- <sup>131</sup> [www.ion-power.com/res/NAFION\\_N115\\_N117\\_N1110\\_2009.pdf](http://www.ion-power.com/res/NAFION_N115_N117_N1110_2009.pdf)
- <sup>132</sup> A. Warshawsky, A. Dashe, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* 23 (1985) 1839.
- <sup>133</sup> E. N. Komkova, D. F. Stamatialis, H. Strathmann, M. Wessling, *J. Membr. Sci.* 244 (2004) 25.
- <sup>134</sup> [http://researchspace.csir.co.za/dspace/bitstream/10204/2529/1/Rhower\\_2008.pdf](http://researchspace.csir.co.za/dspace/bitstream/10204/2529/1/Rhower_2008.pdf).
- <sup>135</sup> R. H. Stokes, R. A. Robinson, *Ind. Eng. Chem.* 41 (1949) 2013.
- <sup>136</sup> Diseño, construcción y puesta a punto realizado por F. Izraelevitch, en el marco de la materia Laboratorio 7 de la Licenciatura en Ciencias Físicas, UBA – FCEyN (2007).
- <sup>137</sup> M. McGlashan, A. Williamson, *Journal of Chem. and Eng. Data*, 21, 2 (1976) 196.
- <sup>138</sup> G. Sauerbrey, *Z. Phys.* 155 (1959) 206.
- <sup>139</sup> M. R. Baklanov, K. P. Mogilnikov, V. G. Polovinkin, F. N. Dultsev, *J. Vac. Sci. Technol. B* 18 (2000) 1385.
- <sup>140</sup> M. C. Fuertes, S. Colodrero, G. Lozano, A. Rodríguez González-Elipe, D. Grosso, C. Boissière, C. Sánchez, G. J. A. A. Soler-Illia, H. Míguez, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 3157.
- <sup>141</sup> C. Boissière, D. Grosso, S. Lepoutre, L. Nicole, A. Brunet-Bruneau, C. Sánchez, *Langmuir* 21 (2005) 12362.
- <sup>142</sup> A. Bourgeois, A. B. Bruneau, S. Fisson, B. Demarets, D. Grosso, F. Cagnol, C. Sanchez, J. Rivory, *Thin Solid Películas* 46 (2004) 447.
- <sup>143</sup> H. G. Tompkins, W. A. McGahan, *Spectroscopic Ellipsometry and Reflectometry. A user's guide*, Wiley Interscience (1999).
- <sup>144</sup> Pantelić, N., Wansapura, C. M., Heineman, W. R., Seliskar, C. J. Dynamic, *J. Phys. Chem. B*, 109 (2005) 13971.
- <sup>145</sup> R. W. Stark, T. Drobek, M. Weth, J. Fricke, W. M. Heckl, *Ultramicroscopy* 75 (1998) 161.

- <sup>146</sup> H. Hertz, *J. Reine Angew. Math.* 1882, 92 (1992) 156.
- <sup>147</sup> E. A. Franceschini, H. R. Corti, *J. Power Sources* 188 (2009) 379.
- <sup>148</sup> T. A. Zawodzinski, Jr., T. E. Springer, J. Davey, R. Jestel, C. Lopez, J. Valerio, S. Gottesfeld, *J. Electrochem. Soc.* 140 (1993) 1981.
- <sup>149</sup> P. Aldebert, B. Dreyfus, M. Pineri, *Macromolecules* 19 (1986) 2651.
- <sup>150</sup> D. L. Wood, 3rd., J. Chlistunoff, J. Majewski, R. L. Borup, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 18096.
- <sup>151</sup> Per Dalager, *Journal of Cem. Eng. Data*, 14, 3 (1969) 298.
- <sup>152</sup> L. A. Díaz, G. C. Abuin, H. R. Corti, *J. of Power Sources* 188 (2009) 45.
- <sup>153</sup> S. Brunauer, P. H. Emmet, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 314.
- <sup>154</sup> E. A. Guggenheim, *App. of Stat. Mech.*, Clarendon Press, Oxford (1966) 480.
- <sup>155</sup> H. A. Iglesias, J. Chirife, *J. Inst. Can. Sci. Technol. Aliment.* 11 (1978) 12.
- <sup>156</sup> P. C. Reike, N. E. Vanderborgh, *J. Membr. Sci.* 32 (1987) 313.
- <sup>157</sup> H. Hou, G. Sun, R. He, Z. Wu, B. Sun, *J. Power Sources* 182 (2008) 95.
- <sup>158</sup> K. M. Nouel, P. S. Fedkiw, *Electroch. Acta* 43 (1998) 2381.
- <sup>159</sup> J. Halim, F. N. Buchi, O. Haas, M. Stamm, G. G. Scherer, *Electroch. Acta*, 39 (1994) 1303.
- <sup>160</sup> C. A. Edmondson, P. E. Stallworth, M. C. Wintersgill, J. J. Fontanella, Y. Dai, S. G. Greenbaum, *Electroch. Acta* 43 (1998) 1295.
- <sup>161</sup> M. Verbrugge, E. W. Schneider, R. S. Conell, R. Hill, *J. Electrochem. Soc.* 139 (1992) 3421.
- <sup>162</sup> J. A. Kolde, B. Bahar, M. S. Wilson, T. A. Zawodzinski, Jr., S. Gottesfeld, In *Proton Conducting Membrane Fuel Cells*, S. Gottensfeld, G. Halpert, A. Landgrebe., ed., PV 95-23, *Electrochem. Soc. Proc. Series* (1995) 193.
- <sup>163</sup> Y. Xiong, J. Fang, H. Zeng, Q. L. Liu, *J. of Membr. Sci.* 311 (2008) 319.
- <sup>164</sup> C. Sollogoub, A. Guinault, C. Bonnebar, *J. of Membr. Sci.* 335 (2009) 37.
- <sup>165</sup> L. Wu, T. Xu, *J. of Membrane Sci.* 322 (2008) 286.
- <sup>166</sup> Y. Xiong, Q. L. Liu, S. M. Huang, Q. H. Zeng, A. M. Zhu, *J. Power Sources* 186 (2009) 328.

- <sup>167</sup> Y. Wu, C. Wu, T. Xu, X. Lin, Y. Fu, *J. of Membrane Sci.* 338 (2009) 51.
- <sup>168</sup> T. A. Zawodzinski, Jr., M. Neeman, L. O. Sillerud, S. Gottesfeld, *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 6040.
- <sup>169</sup> G. C. Abuin, P. Nonjola, E. A. Franceschini, F. H. Izraelevitch, M. K. Mathe, H. R. Corti, *Int. J. of Hydrogen Energy* 35 (2010) 5849.
- <sup>170</sup> Y. Huang, C. Xiao, *Polymer* 48 (2007) 371.