

**SÍNTESIS DE UNA MEMBRANA POLIMÉRICA A PARTIR DE POLIETER
SULFONAS (PES) PARA SU EVALUACIÓN EN UNA CELDA DE
COMBUSTIBLE**



KARINA MARCELA BALLESTEROS ARRIETA

**UNIVERSIDAD DE CARTAGENA
DEPARTAMENTO DE POSGRADO DE LA FACULTAD DE INGENIERÍA
MAESTRÍA EN INGENIERÍA QUÍMICA
CARTAGENA DE INDIAS, D. T. Y C.**

2020

**SÍNTESIS DE UNA MEMBRANA POLIMÉRICA A PARTIR DE POLIETER
SULFONAS (PES) PARA SU EVALUACIÓN EN UNA CELDA DE
COMBUSTIBLE**

Grupo de Investigación: Modelación y Simulación de Partículas y Procesos

KARINA MARCELA BALLESTEROS ARRIETA

**Trabajo de grado presentado como requisito para optar al título de Master en
Ingeniería Química**

**Director:
Álvaro Realpe, Ph.D**

**UNIVERSIDAD DE CARTAGENA
DEPARTAMENTO DE POSGRADO DE LA FACULTAD DE INGENIERÍA
MAESTRÍA EN INGENIERÍA QUÍMICA
CARTAGENA DE INDIAS, D. T. Y C.
2020**

Nota de aceptación:

Firma del Presidente del jurado

Firma del jurado

Firma del jurado

Cartagena de Indias, 5 de junio de 2020

DEDICATORIA

Dedico este proyecto de grado a Dios, creador de mi vida y quien me dio la sabiduría para poder realizar esto posible. A mis padres Rafael Ballesteros e Isabel Arrieta, por su amor y apoyo incondicional, a mi hermano Víctor y mi pareja Humberto por su apoyo, sus consejos y fuerza en los momentos de dificultad. A mi familia, primos, tíos y abuelos, por los fuertes vínculos afectivos que hemos establecido en todos estos años. A todas aquellas personas que formaron parte de mi desarrollo académico y brindaron su apoyo en situaciones difíciles.

Karina Ballesteros A.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a Dios, quien me regaló el milagro de la vida, por su amor ilimitado, porque nunca me ha abandonado y por la sabiduría que me otorgó para poder realizar este trabajo, porque sin él, este proyecto de grado no hubiese sido factible.

A mis padres y mi hermano quienes en todo momento me han apoyado en cada etapa de mi vida y me han brindado su apoyo incondicional. Infinitas gracias a mi familia, quienes siempre estuvieron ahí, motivándome y dándome una voz de aliento para seguir adelante. A Humberto y su familia quienes me adoptaron como una más de su núcleo familiar y me motivaban a continuar.

Muchas gracias al profesor Álvaro Realpe, quien confió en mí y me brindó su apoyo, sus aportes cognoscitivos los cuales fueron muy importantes durante todo el desarrollo de este proyecto. A Yina Pino quien me brindó tiempo y conocimiento, y quien me ayudó incondicionalmente en la parte experimental de mi trabajo. A mi evaluadora, la profesora María T. Acevedo, por sus correcciones para desarrollar este trabajo, de la mejor forma posible.

A todo el cuerpo de docentes y administrativos del programa de la Maestría en Ingeniería química, los auxiliares del laboratorio Jair Tejedor y Betty Julio de ingeniería Química y de Alimentos, quienes nunca negaron su colaboración. Al profesor Orlando de la Rosa del programa de química pura, por su colaboración en las pruebas de espectroscopía de infrarrojo. A Jesús Evelio Diosa, profesor de la Universidad del Valle por su colaboración en las pruebas de impedancia.

CONTENIDO

	pág.
INTRODUCCIÓN	1
1. OBJETIVOS	3
1.1. OBJETIVO GENERAL	3
1.2. Objetivos específicos.....	3
2. ALCANCE DE LA INVESTIGACIÓN	4
3. MARCO REFERENCIAL	5
3.1. MARCO TEÓRICO	5
3.1.1. Celdas de combustible	5
3.1.2. Tipos De Celdas De Combustible	6
3.1.3. Celda de polímero sólido o membrana de intercambio protónico (PEM/PEMFC)	7
3.1.4. Componentes de una membrana	8
3.1.5. Membrana intercambiadora de protones	11
3.1.7. Membranas de polímeros con anillos aromáticos en la cadena principal: Polietersulfona	12
3.1.8. Membranas inorgánicas u órgano-inorgánicas: Pentóxido de tantalio.	14
3.1.9. Técnicas experimentales	15
3.2. ANTECEDENTES	16
3.3. ESTADO DEL ARTE	18
4. METODOLOGÍA	23
4.1. TIPO DE METODOLOGÍA	23
4.2. TÉCNICAS DE RECOLECCIÓN DE INFORMACIÓN.....	23
4.2.1. Fuentes de recolección primaria	23
4.3. VARIABLES DEL PROCESO	24
4.3.1. Variables independientes	24
4.3.2. Variables dependientes	25
4.3.3. Variables intervinientes	25
4.4. DISEÑO DE EXPERIMENTOS.....	27

4.5.	PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	28
4.5.1.	Materia prima:	29
4.5.2.	Equipos usados:	30
4.5.3.	Elaboración y modificación de las membranas.	31
4.5.4.	Caracterización de las membranas y determinación de propiedades.	33
4.5.5.	Montaje de la MEA y prueba de desempeño de la membrana en una celda de combustible.	36
5.	RESULTADOS	41
5.1.	ELABORACIÓN Y MODIFICACIÓN DE LAS MEMBRANAS.	41
5.1.1.	Modificación del copolímero y preparación de membranas	41
5.2.	CARACTERIZACIÓN DE LAS PROPIEDADES DE LAS MEMBRANAS.....	43
5.2.1.	Capacidad de retención de agua.....	43
5.2.2.	Conductividad	45
5.2.3.	Estabilidad oxidativa.....	49
5.2.4.	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	51
5.2.6.	Pruebas mecánicas	53
5.3.	MONTAJE DE LA MEA Y PRUEBA DE DESEMPEÑO DE LA MEMBRANA EN UNA CELDA DE COMBUSTIBLE.....	55
5.3.1.	Análisis Estadístico ANOVA y escogencia de la membrana	56
5.3.2.	Prueba de la membrana en una celda de combustible.....	59
	CONCLUSIONES	63
	RECOMENDACIONES	66
	REFERENCIAS	68
	ANEXOS	78
	Anexo A. Polietersulfona (PES)	78
	Anexo B. Pentóxido de tantalio	79
	Anexo C. Componentes De La Celda De Combustible	80
	Anexo D. Espesor De Las Membranas Preparadas.....	81
	Anexo E. Porcentaje de tolerancia al peróxido de hidrógeno	82
	Anexo F. Diagramas de Nyquist para las membranas	83

Anexo G. Análisis estadístico ANOVA.....	86
Anexo H. Evidencias del trabajo.....	90

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Tipos de celda de Combustible. Editado de Jones & Dugan, (1997).	7
Tabla 2 Propiedades físicas de los tres tipos de polisulfonas. Editada de Mortos, M., (2015)	13
Tabla 3 Propiedades mecánicas de los tres tipos de polisulfonas. Editada de Mortos, M., (2015).	13
Tabla 4. Variables operativas.....	26
Tabla 5. Factores y niveles.....	27
Tabla 6. Lista de combinaciones de membrana.	27
Tabla 7. Materiales y reactivos utilizados durante la investigación.	29
Tabla 8. Equipos a utilizar durante la investigación.	30
Tabla 9. Valores de conductividad protónica.....	48
Tabla 10. Análisis de varianza para la incidencia de los factores en las variables de respuesta.....	56
Tabla 11. Propiedades de la membrana Nafion 117. (Monsalve & Gonzales, 2017; Yang, et. al, 2003; Datasheet FuelCellStore, 2019)	59
Tabla 12. Condiciones de operación de las pruebas.	59

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema de funcionamiento de una pila de combustible (Aguilera, (2009)).	6
Figura 2. Esquema de una celda de combustible detallada. Esquema de funcionamiento de una pila de combustible (Rozo & Tibaquirá, 2007).	10
Figura 3. Tipos de mecanismos de transporte del protón en el canal del electrolito polimérico. Fuente: (Rico,2017)	12
Figura 4. Estructura polietersulfonas (Vitrex). (Mortos, M., 2015).	14
Figura 5. Esquema del procedimiento experimental.	29
Figura 6. Esquema de construcción de la celda de combustible (Molina, 2012).	37
Figura 7. Celda de combustible.	39
Figura 8. Montaje para generar hidrógeno.	40
Figura 9. Montaje de la prueba de la celda de combustible con el prototipo. Fuente: autor.	41
Figura 10. Membranas con el polímero PES laminadas: a) Sin modificar b) con carga 0.5% Ta2O5 c) con carga 1% Ta2O5 d) Sulfonada 1h e) Sulfonada 1.5h f) Sulfonada 2 h.	42
Figura 11. Membranas con el polímero PES laminadas: a) Sulfonada 1Hr con 0.5% Ta2O5 b) Sulfonada 1.5Hr con 0.5% Ta2O5 c) Sulfonada 2Hr con 0.5% Ta2O5 d) Sulfonada 1Hr con 1% Ta2O5 e) Sulfonada 1.5h con 1% Ta2O5 f) Sulfonada 2h con 1% Ta2O5	43
Figura 12. Resultados de la prueba de capacidad de retención de agua.	44
Figura 13. Resultados de la capacidad de intercambio iónico.	45
Figura 14. Resultados de la prueba de estabilidad oxidativa.	50
Figura 15. Espectroscopía Infrarrojo FTIR de: a) membrana sin modificar (SM), membrana cargada al 0.5% (MCO.5%), membrana cargada al 1% (MC1%) b) membranas sulfonada a 1h (MS1H), membranas sulfonada a 1h cargada 0.5% (MS1HC0.5%), membranas sulfonada a 1h cargada a 1% (MS1HC1%) c) membrana sulfonada a 1.5 h (MS1.5H), membrana sulfonada a 1.5 h cargada 0.5% (MS1.5HC0.5%), membrana sulfonada a 1.5 h cargada a 1% (MS1.5HC1%), d) membrana sulfonada a 2h (MS2H), membrana sulfonada a 2h cargada a 0.5% (MS2HC0.5%), membrana sulfonada a 2h cargada a 1% (MS2HC1%).	52
Figura 16. Resultados de la prueba a la rotura.	54
Figura 17. Resultado de la prueba máximo desplazamiento.	55
Figura 18. Evaluación de la membrana S1.5Hc0.5% y Nafion 117.	61
Figura 19. Porcentaje de tolerancia H2O2. Fuente: autor.	82

LISTA DE ANEXOS

Anexo A. Polietersulfona (PES)	78
Anexo B. Pentóxido de tantalio	79
Anexo C. Componentes De La Celda De Combustible	80
Anexo D. Espesor De Las Membranas Preparadas.....	81
Anexo E. Porcentaje de tolerancia al peróxido de hidrógeno	82
Anexo F. Diagramas de Nyquist para las membranas	83
Anexo G. Análisis estadístico ANOVA.....	86
Anexo H. Evidencias del trabajo.....	90

RESUMEN

Las celdas de combustible (CDC) ahora se consideran ampliamente como una de las soluciones energéticas clave para el siglo XXI. La membrana de intercambio protónico (PEM) es la parte principal de las Celdas de combustible. En este trabajo se sintetizaron membranas a partir del copolímero PolieterSulfona (PES) la cual fue modificada con la adición de grupos sulfónicos mediante la técnica de la sulfonación utilizando tiempos de reacción de 1, 1.5 y 2 horas utilizando sulfato de acetilo como agente sulfonante, también se modificó con la adición de una carga inorgánica para mejorar su conductividad, la carga utilizada fue pentóxido de tantalio (Ta_2O_5) a diferentes concentraciones (0, 0,5 y 1%P/P). Se realizó la caracterización de las membranas mediante la medida de absorción de agua, capacidad de intercambio iónico y estabilidad oxidativa. Se determinaron las propiedades a través de una prueba de ensayos mecánicos y el análisis de los grupos funcionales presentes en la membrana mediante el análisis FTIR. Se observa que las membranas sulfonadas a menor tiempo y menor carga obtienen los valores más altos en las propiedades fisicoquímicas, siendo la absorción de agua un 54.21%, la capacidad de intercambio iónico de 3.14 meq/g y conductividad iónica de 1.90×10^{-5} S/cm. Los resultados obtenidos fueron estudiados y con la ayuda un análisis estadístico ANOVA, se escogió la membrana con mejores propiedades para realizar la prueba de producción de energía, la cual fue la membrana sulfonada a 1.5h cargada 0.5%. La prueba consistió en montarla en un ensamble membrana – electrodo (MEA) y está a su vez en una CDC con un sistema de alimentación con H_2 y O_2 , conectada a un motor obteniéndose valor máximo de potencial de 0.459 V, comparado con la realizada a la Nafion 117 que fue 1.02V. El potencial obtenido con la membrana es aceptable y con otras modificaciones y humidificación constante podría incrementar el potencial.

Palabras claves: Membrana de intercambio protónico, polieter-sulfona, celda de combustible, sulfonación, pentóxido de tantalio.

ABSTRACT

Proton Exchange Membrane (PEM) the main part of fuel Cells was synthesized by Sulfone Polyether (SPE) copolymer, which was modified with the addition of sulfonic groups by sulfonation technique, using 1, 1.5 and 2 hours for reaction. The addition of an inorganic load was carried out to improve the conductivity of the membrane, the load used, was tantalum pentoxide (Ta_2O_5) at different concentrations (0, 0.5 and 1% (W/W)). The characterization of the membrane was determined by measuring of water uptake, ion exchange capacity and oxidative stability. Mechanicals properties were decided through a mechanical test and the functional groups present in the membrane with the FTIR analysis. It is observed that the higher values were water uptake value 54.21%, 3.14 meq/g for Ion Exchange Capacity and ionic conductivity 1.90×10^{-5} S/cm. Based on the results and statistical ANOVA analysis, the membrane with the great properties was chosen to perform the energy production test, which was the sulphonated membrane at 1.5h charged 0.5%. The test consisted in mounting it in a MEA and it is in turn in a CDP with a feeding system with H_2 and O_2 , connected to a motor with two tires. Voltage values of 0.459 V were obtained compared to Nafion 117 which was 1.02V, it is an acceptable and attractive membrane, although with other modifications it could be competitive

Keywords: Proton exchange membrane, polyether sulfone, fuel cell, sulfonation, tantalum pentoxide.

INTRODUCCIÓN

La sociedad actual depende casi en su totalidad de recursos no renovables como el petróleo, el carbón o el gas, se usan tanto para generar energías como para fabricar bienes. Desde hace varios años se evidencian las consecuencias que han traído consigo los recursos energéticos no renovables, como la generación de gases que contribuyen al efecto invernadero; según los integrantes del Panel Intergubernamental sobre Cambio Climático, IPCC (2001). El CO₂ es uno de los gases más representativos del efecto invernadero y la preocupación radica en que las concentraciones en la atmósfera han aumentado un 36% desde 1750 hasta hoy en día, y estos niveles no tienen precedentes en los últimos cuatrocientos mil años, por consiguiente, puede generar cambios drásticos en el clima, alteraciones en ambientes naturales y hasta sociales. Teniendo en cuenta la evolución de la producción de combustibles fósiles, la inestabilidad de sus precios y el consumo energético de los diferentes sectores, está claro que se hace cada vez más necesario buscar otras fuentes de energía limpias y amigables con el medio ambiente; frente este escenario, el hidrógeno y las celdas de combustible (CDC) se presentan como una alternativa para la aplicación en transporte, hogares autosuficientes y hasta en misiones espaciales.

Las CDC son dispositivos tecnológicos que transforman energía química de algunos combustibles en electricidad. Existen diferentes tipos que dependen principalmente por su electrolito o membrana (Ramos, 2013). Las CDC de membrana de intercambio protónico (PEM) generan gran interés en el mercado por la versatilidad en sus aplicaciones y la generación de energía limpia, ya que reduce sustancialmente la generación de CO₂ por unidad de energía producida y elimina las emisiones de SO₂ y NO_x (Méndez & Toscano, 2013). Las celdas de combustible de membrana de intercambio protónico (PEMFC) han sido las más estudiadas, pero aún no existe una membrana con todas las características deseadas. Las investigaciones sobre PEMFC tienen como finalidad, optimizar el desempeño y la vida útil de las membranas poliméricas. La membrana Nafion, la más usada actualmente, exhibe problemas de operación como baja conductividad, es costosa y su tiempo de vida útil es baja

(Romero y Santodomingo, 2013). Por consiguiente, las actuales investigaciones se centran en el desarrollo de nuevas membranas poliméricas más eficientes y competitivas que sustituyan a la Nafion.

Este trabajo de grado tuvo como finalidad realizar membranas de intercambio protónico a partir del polímero Poliétersulfona (PES), mediante la modificación de sus propiedades, por medio de la adición de una carga inorgánica de pentóxido de tantalio (Ta_2O_5) y grupos sulfónicos. El PES es un polímero de color vítreo, no tóxico, de bajo costo con largas cadenas de enlaces éter en posiciones estratégicas que proporcionan una estabilidad química y flexibilidad a la cadena y el Ta_2O_5 es un material dieléctrico que brindará conductividad a la membrana. Debido a las características presentadas por el polímero y la carga, éste se planea como una posible alternativa a los materiales usados comercialmente. Esta investigación se realizó bajo los lineamientos del Grupo de investigación Modelación de Partículas y Procesos, específicamente en la línea de Investigación de Energías Renovables. Los experimentos se desarrollaron en el laboratorio de énfasis del Programa de Ingeniería Química de la Universidad de Cartagena, Campus Piedra de Bolívar. De acuerdo a los resultados obtenidos, se espera que el presente proyecto de grado sirva para un mayor fortalecimiento del grupo de investigación, y pueden ser base de futuras investigaciones y aplicaciones en celdas de combustible.

1. OBJETIVOS

1.1. OBJETIVO GENERAL

Sintetizar una membrana polimérica a partir de Poliétersulfonas (PES) modificada, con grupos sulfonantes y pentóxido de tantalio (Ta_2O_5) para su evaluación en una celda de combustible.

1.2. Objetivos específicos

1. Sintetizar la membrana polimérica a partir del polímero PES mediante la técnica de la sulfonación y la adición de pentóxido de tantalio para aplicación en celdas de combustible.
2. Caracterizar las propiedades fisicoquímicas y mecánicas de las membranas poliméricas para la determinación de su morfología, conductividad, estructura y resistencia mecánica.
3. Diseñar un ensamblado membrana-electrodos (MEA) con la membrana polimérica obtenida para la evaluación de su desempeño en una celda de combustible.

2. ALCANCE DE LA INVESTIGACIÓN

Este trabajo investigativo se desarrolló en el laboratorio de énfasis del Programa de Ingeniería Química de la Universidad de Cartagena, en el Campus Piedra de Bolívar. La investigación tuvo una duración de doce (12) meses, el desarrollo de esta permitió sintetizar y caracterizar membranas poliméricas a partir de del polímero PES.

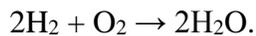
Esta investigación fue cuantitativa de tipo experimental. Este trabajo, en la parte investigativa no se centró en la comparación cualitativa de sus desempeños de la membrana sintetizada con otras membranas comerciales sino en una comparación cuantitativa de acuerdo a los datos obtenidos en las pruebas, además se diseñó un ensamble de membrana (MEA por sus siglas en inglés) con el fin de probar la funcionalidad de la membrana obtenida. Se evaluaron características fisicoquímicas, (retención de agua, intercambio protónico, absorción de grupos sulfonantes, y propiedades mecánicas), de las membranas poliméricas sintetizadas, se tomó la membrana con mejores propiedades y se montó en una MEA y a su vez en una celda de combustible para evaluar su desempeño en términos de voltaje. Por otro lado, se compararon las características fisicoquímicas entre las distintas membranas sintetizadas sin modificar, (la sulfonada y la sulfonada con carga, la cual se adiciona Ta_2O_5).

3. MARCO REFERENCIAL

3.1. MARCO TEÓRICO

3.1.1. Celdas de combustible

Las Celdas de combustible (CDC) o también llamadas pilas de hidrógeno (FC, sigas en inglés, Fuel Cell), hace alusión a los dispositivos que generan electricidad por medio de una reacción química que sufre el flujo continuo (Hidrógeno) y el oxidante (Oxígeno). La tecnología limpia se basa en la siguiente reacción de combustión:



Dichas celdas tienen un principio de generación de energía parecido al de una batería convencional con la diferencia que no se agotan, ni necesitan de recargar ya que estas producen energía en forma de electricidad y se alimentan solas. Una CDC es un sistema de flujo constante, en el cual el combustible, el hidrogeno y el oxidante se suministran desde una fuente externa, esto permite transformar energía química en eléctrica, sin combustión y sin contaminar, es un proceso continuo y directo mediante reacciones de oxidorreducción (Acuña & Muñoz, 2001).

El oxígeno proveniente del aire pasa sobre un electrodo y el hidrógeno gas pasa sobre el otro. Cuando el hidrógeno es ionizado en el ánodo se oxida y pierde un electrón; al ocurrir esto, el hidrógeno oxidado (ahora en forma de protón) y el electrón toman diferentes caminos migrando hacia el segundo electrodo llamado cátodo. El hidrógeno lo hará a través del electrólito mientras que el electrón lo hace a través de un material conductor externo (carga). Al final de su camino ambos se vuelven a reunir en el cátodo donde ocurre la reacción de reducción o ganancia de electrones del oxígeno gas para formar agua junto con el hidrógeno oxidado (Molina D., 2012).

El funcionamiento de las CDC está basado en reacciones electroquímicas estimulado por un catalizador o carga, el átomo de hidrógeno se divide en un ion y un electrón, estos toman diferentes caminos hacia el cátodo: los iones, en este caso H^+ , migran a través de la membrana polimérica, mientras los electrones (e^-) circulan a través de un circuito externo donde se origina la corriente que puede ser usada para alimentar dispositivos eléctricos. En el cátodo, las moléculas de oxígeno se dividen en átomos, y se combinan con los iones de hidrógeno y los electrones para formar, también con ayuda del catalizador, moléculas de agua y calor, representado en la Figura1, (Aguilera, 2009). En una celda de combustible la producción de energía depende de la cantidad de H_2 y O_2 que se suministran. La salida de corriente y voltaje dependerá de la carga aplicada a la celda de combustible. En consecuencia, las CDC por lo general son apiladas en aplicaciones prácticas.

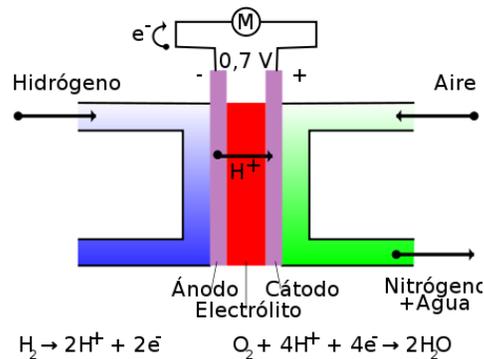


Figura 1. Esquema de funcionamiento de una pila de combustible (Aguilera, (2009)).

3.1.2. Tipos De Celdas De Combustible

Las CDC se clasifican por el tipo de electrolito que utilizan, lo que determina a la vez el flujo de iones y la temperatura de operación (Rodriguez, Solorsa, & Hernandez, E. 2010) El electrolito es la sustancia que sirve como puente para el intercambio de iones entre el ánodo y el cátodo. Las CDC pueden manejar temperaturas de operación desde $60^\circ C$ hasta temperaturas de $200^\circ C$, esta diferencia de temperaturas en su operación promueve el empleo de diferentes materiales, principalmente en los electrolitos ya que a temperaturas elevadas deben ser utilizados electrolitos no acuosos (Cano, 1999). En la actualidad, el estado de las tecnologías de estos dispositivos de energía renovable puede describirse en la Tabla. 1, la

cual muestra algunas características de las celdas y las temperaturas a las cuales operan. De la Tabla presentada, se destacan PEMFC las cuales están constituidas por un polímero sólido y orgánico que permiten un mayor intercambio protónico

3.1.3. Celda de polímero sólido o membrana de intercambio protónico (PEM/PEMFC).

Esta tecnología es la causante del impulso de las CDC, utilizan como electrólito una membrana polimérica conductora de protones (H^+) desde el ánodo hasta el cátodo, pero impide el paso de electrones.

Tabla 1. Tipos de celda de Combustible. Editado de Jones & Dugan, (1997).

TIPO	ELECTROLITO	TEMPERATURA DE OPERACIÓN (°C)	CARACTERÍSTICAS ESPECIALES	APLICACIONES
Celda de combustible alcalina (AFC)	Solución de hidróxido de potasio diluido	60 a 120	Alta eficiencia adecuada solo para el hidrógeno puro y el oxígeno	Sistemas espaciales, sistemas de defensa
Celda de combustible de membrana de intercambio de protones (PEM)	Membrana polímero conductora de protones	20 a 120	Comportamiento de la operación muy flexible, densidad de alta potencia	Vehículos, generación descentralizada de electricidad (plantas pequeñas)
Celda de combustible de ácido fosfórico (PAFC)	Ácido fosfórico	160 a 220	Eficiencia limitada, problemas de corrosión	Generación de electricidad descentralizada, potencia y calor combinados

Celda de combustible de carbonato fundido (MCFC)	Carbonatos diluidos	600 a 650	Control de proceso complejo, problemas de corrosión	Generación de electricidad centralizada y descentralizada calor y potencia combinados
Celda de combustible de óxido sólido (SOFC)	Bióxido de zirconio sólido	850 a 1000	Potencia eléctrica directa del gas natural, tecnología de cerámica (altas temperaturas)	Generación de electricidad centralizada y descentralizada calor y potencia combinados

Esta membrana es un electrolito sólido, se encuentra entre dos electrodos porosos impregnados en el lado de la membrana con un electrocatalizador (usualmente Pt) y un material hidrofóbico del otro lado. Operan a temperaturas relativamente bajas (unos 80°C), tienen una densidad de potencia alta, pueden variar su salida rápidamente para satisfacer cambios en la demanda de potencia y son adecuadas para aplicaciones donde se requiere una demanda inicial alta (Spiegel, 2008). Sin embargo, no requiere de productos corrosivos, como otras CDC. Una de sus más grandes ventajas es que no producen emisiones de dióxido de carbono y/o gases contaminantes, lo que contribuye a solucionar la actual problemática ambiental, ya que tiene varias aplicaciones como la creación de dispositivos tecnológicos, vehículo de transporte y hasta generadores de energía en empresas y zonas residenciales.

3.1.4. Componentes de una membrana

La estructura principal en una celda de combustible de intercambio protónico es el ensamble membrana – electrodo (MEA, por sus siglas en inglés) está compuesto por tres partes principales: la membrana polimérica ubicada en centro de la estructura; dos electrodos a ambos lados de la membrana y en los extremos la capa difusora de gases (Fernández, 2008), su función es ayudar a la producción de la reacción electroquímica necesaria para separar los electrones (FuelCellStore, 2019). En el lado ánodo de la MEA, un combustible (hidrógeno,

metanol, etc.) se difunde a través de la membrana y se encuentra en el final del cátodo con un oxidante (oxígeno o aire) y se une con el combustible y recibe los electrones que se han separado del combustible. Los catalizadores a cada lado posibilitan la reacción y la membrana permite que los protones pasen mientras mantiene los gases separados. De esta manera se conserva potencial de la pila y la corriente se extrae de la celda productora de electricidad (Tibaquirá, *et. al*, 2011).

La Figura 2 muestra la vista de las partes que constituyen una CDC tipo membrana de intercambio protónico, en la cual se observan aparte de la MEA, empaques, los cuales son elementos formados por un material blando que se ubica entre dos piezas con el fin de evitar las fugas de hidrógeno y de aire cuando estas corrientes circulan a través de la celda de combustible; placas colectoras, son piezas metálicas que cumplen la función de entregar la corriente que genera la celda de combustible al circuito de carga. En la parte más externa del ensamble se tiene una placa base en ambos extremos, para mantener unidos de manera compacta los componentes, por tal razón se utilizan placas rígidas que le proporcionan a la celda mayor estabilidad.

Placas difusoras de gas

Las placas difusoras de gases o GDL (por sus siglas en inglés *Gas Diffusion Layers*) son una parte importante de los electrodos y por ende de la MEA. Las funciones de esta lámina es distribuir los gases reactivos de forma homogénea a la capa de catalizador, es decir para asegurar una buena conexión eléctrica entre la capa catalizadora y las placas bipolares. Generalmente, esta capa difusora está formada por fibras de carbono formando una tela o cartón (0.2 – 0.5mm de espesor), que favorece que el agua producida en el cátodo se elimine y así tener una superficie y canales secos (O'Hayre, R., Won, S., Colella, W. & Prinz, F., 2016).

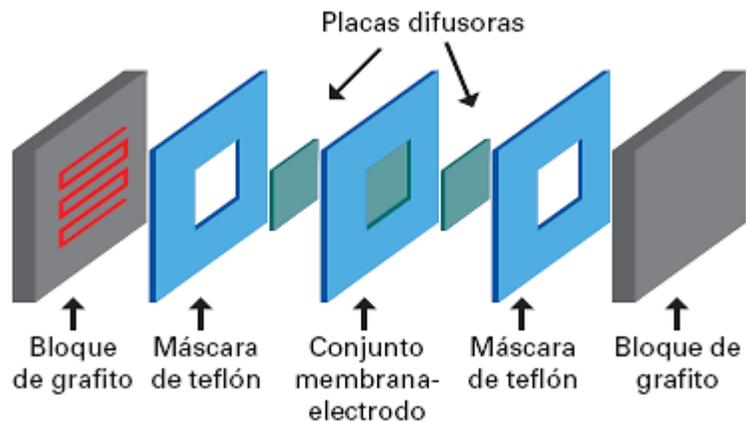


Figura 2. Esquema de una celda de combustible detallada. Esquema de funcionamiento de una pila de combustible (Rozo & Tibaquirá, 2007)

Electrodos

Los electrodos para baterías tipo PEM son generalmente, electrodos difusores de gases para certificar el abastecimiento de los mismos a las zonas activas donde se localiza el catalizador en contacto con el conductor iónico. Las placas bipolares deben fabricarse con un material que sea buen conductor, como el grafito o el acero inoxidable, en esta capa catalítica está localizada a ambos lados de la membrana polimérica, es donde se lleva a cabo la reacción electroquímica, conforma los electrodos, ánodo y cátodo. El ánodo es el electrodo negativo y atrae cationes que son los electrones del Hidrógeno H^+ . El cátodo es el electrodo positivo y atrae aniones que son los electrones del Oxígeno O^{-2} (Mortos, M., 2015).

Membrana

La membrana de intercambio protónico es una hojuela de plástico delgada que funciona como aislante electrónico, pero también como un excelente conductor de protones. Los materiales utilizados para este tipo de membranas son polímeros fluorocarbonado los cuales se les añaden grupos de ácido sulfónico (SO_3) para aumentar su desempeño (Larminie, 2003).

Componentes auxiliares en el diseño de las celdas de combustible

Una vez descritas las características que definen a las celdas de combustible PEM, hay que resaltar que las pilas de combustible PEM emplean varios componentes necesarios para su

funcionamiento, como lo son los sellos, se emplean para asegurar la estanqueidad de las celdas. Se realizan habitualmente en materiales como la silicona u otros polímeros elásticos con capacidad para soportar altas temperaturas e inertes químicamente (Molina, 2012).

El uso de controladores de tensión es indispensable para saber el desempeño y las condiciones de funcionamiento de la celda de combustible, así también los sistemas de refrigeración y de control de la temperatura son los encargados de extraer el calor resultante de las reacciones electroquímicas de las celdas. El efecto de este calor es la elevación de la temperatura y la posible deshidratación de las membranas y por ende que éstas se dañen. Estos sistemas también se utilizan para elevar la temperatura de la celda durante su arranque, con el fin de mejorar su rendimiento. Los humectadores son dispositivos que permiten administrar de manera controlada la cantidad de agua en fase gaseosa necesaria para el funcionamiento de la pila (Almarza, 2010).

3.1.5. Membrana intercambiadora de protones

La PEM también llamada membrana polimérica o de intercambio protónico, actúa como electrolito transportando los protones (H^+) generados en el ánodo hasta el cátodo, por lo que debe tener una alta conductividad protónica, siendo esta la capacidad de transportar electrones (O'Hayre *et al.*, 2016). Además, las PEM, tienen que ser un material aislante desde el punto de vista eléctrico para impedir el paso de los electrones e impermeable tanto al combustible como al oxígeno los cuales alimentan el ánodo y cátodo, respectivamente. Adicional, debe ser resistente química y mecánicamente en las condiciones de funcionamiento de la pila, permeabilidad muy baja a los reactivos gaseosos, ha de ser de pequeño espesor, larga vida útil y costo de producción compatible con la demanda comercial de la celda (Mortos, M., 2015).

Como se mencionó anteriormente, este componente debe transportar protones debido a grupos aniónicos que se encuentran en alguna parte de la cadena principal del polímero, normalmente este es un grupo sulfónico ($-SO_3H$), el cual se encuentra unido iónicamente al

protón, permitiendo que existan dos fases dentro de la matriz polimérica, una fase hidrofóbica y otra hidrofílica. El transporte de protones que toma lugar en los canales iónicos del polímero puede ser llevado a cabo mediante dos mecanismos de transporte protónico: el transporte vehicular y el mecanismo de Grotthuss (Rico,2017). Uno es el mecanismo de Grotthuss, el cual es el transporte de protones que se lleva a cabo mediante saltos entre iones hidratados, es decir es la repetición de pequeños saltos de los protones de un lugar iónico hidratado ($SO_3^-H_3O^+$) a otro por medio de la cadena carbonada, Figura 3a. El transporte vehicular es el movimiento de protones que ocurre por difusión, donde la molécula de agua forma iones H_3O^+ o $H_5O_2^+$ y los protones atraviesan la membrana por los espacios libres que dejan las cadenas poliméricas (Espeso,2016), (Ver Figura 3).

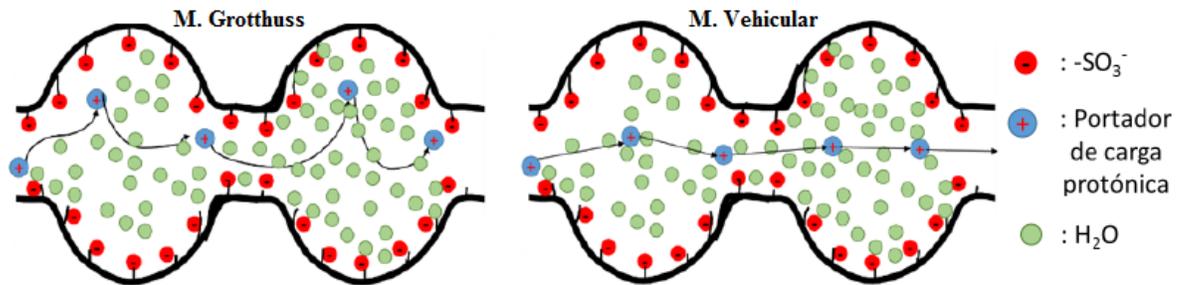


Figura 3. Tipos de mecanismos de transporte del protón en el canal del electrolito polimérico. Fuente: (Rico,2017)

3.1.7. Membranas de polímeros con anillos aromáticos en la cadena principal:

Polietersulfona

Los polímeros aromáticos representan un grupo de polímeros del alto rendimiento, bajo costo y disponibles comercialmente. Presentan alta resistencia mecánica y rigidez, estabilidad química, térmica y dimensional a la temperatura de operación. Son muchos polímeros termoplásticos de ingeniería tales como polisulfonas, polietersulfonas, polietercetona, poliimidas, polibenzimidazol, polioxadiazole, polifosfazenos son posibles sustitutos de ionómeros perfluorados, la conductividad se logra introduciendo un grupo sulfónico en el anillo aromático, por copolimerización directa de monómeros sulfonados o por sulfonación posterior a la polimerización (Lufrano et al, 2001). El ion que comúnmente se enlaza es un anión, típicamente el SO_3^- . La reacción que se lleva a cabo para realizar esa modificación se

denomina reacción de sulfonación y se puede realizar con diferentes reactivos (Mortos, M., 2015).

Centrándonos un poco en el desarrollo del trabajo, en las Polisulfonas, estas son termoplásticos amorfos con una alta estabilidad dimensional y transparentes. Existen tres tipos de polisulfonas comerciales: Udel (polisulfona), Radel (polifenilsulfona) y Victrex (polietersulfona), para los cuales la Tabla 2 y Tabla 3 muestran sus propiedades, Las diferencias estructurales entre los tres tipos de polisulfonas dan lugar a cambios en algunas de sus propiedades en la Tabla 2 y Tabla 3.

Tabla 2 Propiedades físicas de los tres tipos de polisulfonas. Editada de Mortos, M., (2015)

Polisulfona	Tg / °C	Tprocesado / °C	Absorción de agua %
Udel	190	329-399	0,3
Radel	220	327-427	1,1
Victrex	225	310-399	2,44

Tabla 3 Propiedades mecánicas de los tres tipos de polisulfonas. Editada de Mortos, M., (2015).

Polisulfona	Resistencia MPa	Deformación %	Módulo de Young GPa
Udel	60	50	2,51
Radel	62,1	7	2,17
Victrex	68,3	40	2,44

El polietersulfona tiene varios nombres entre ellos: Poly(oxy-1,4-phenylenesulfonyl-1,4-phenylene), Poly(oxy-1,4-Phenylenesulfonyl-1,4-Phenylene), Poly(Oxy-P-Phenylenesulfonyl-P-Phenylene), Poly(Sulfonyl-P-Phenyleneoxy-P-Phenylene), Polyethersulfone (-Ph-O-Ph-So₂-), Pes (-Ph-O-Ph-So₂-) (Chemical Book, 2016). Es un termoplástico de alto rendimiento, amorfo y transparente de color ámbar, también conocido como el polímero más popular, elaborado por la Union Carbide llamado Udel, introducido en el mercado en 1965. El PES se comporta de forma muy parecida a los policarbonatos. Estos polímeros son conocidos por su resistencia, estabilidad térmica a altas temperaturas y flexibilidad, por tener enlaces éter (-C-O-C-) en las posiciones orto de los éteres de la cadena

y contiene la subunidad aril -SO₂-arilo, el rasgo definitorio de lo que es el grupo sulfona, (Ver Figura 4) (Smitha, Sridhar & Khan, 2005). Una de las características más importantes que debe tener un polímero para su aplicación como electrolito en pilas de combustible, es la conducción iónica. Para ello, el polímero base se modifica para tener dominios hidrófilos formados, en este caso, por grupos sulfónicos (Mortos, M., 2015). El PES permite la fabricación de membranas que se utilizan en las industrias automotriz y electrónica (Tecnología de los Plásticos, 2011).

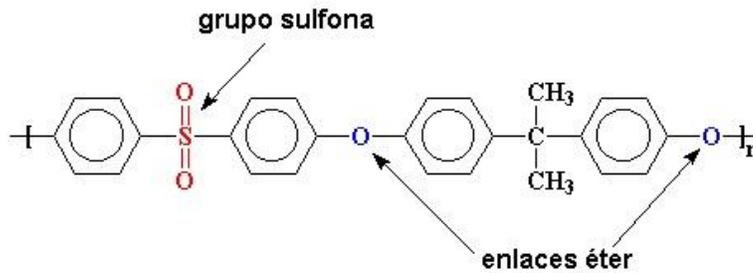


Figura 4. Estructura polietersulfonas (Viktrex). (Mortos, M., 2015).

3.1.8. Membranas inorgánicas u órgano-inorgánicas: Pentóxido de tantalio.

Son membranas híbridas con compuestos orgánicos y/o órgano-inorgánicas, también conocidos como cargas inorgánicas y/o orgánicas, con el objetivo principal de mejorar el rendimiento de las membranas como la buena conductividad protónica y la capacidad de retención de agua. La flexibilidad de estas membranas viene dada por el componente orgánico y la estabilidad por el componente inorgánico, mientras que la funcionalidad se obtiene de ambos. Además, las cargas inorgánicas pueden mejorar la humidificación de la membrana, para el caso de polímeros con bajo grado de sulfonación (Mortos, M., 2015).

La carga inorgánica, la cual se trabajará es Pentóxido de Tantalio (Ta₂O₅), es un compuesto microcristalino de color blanco y es el más importante que forma el Tantalio. Todo el tantalio metálico reacciona por completo para oxidarse en la forma estable Ta₂O₅. La obtención del pentóxido de tantalio permitirá la posterior síntesis de compuestos cerámicos con propiedades ferroeléctricas, como por ejemplo algunos tantalatos alcalinos (Climent &

Castella, 1997). El Ta_2O_5 surgió en los años setenta, principalmente debido a sus propiedades prometedoras como capa antirreflectante para aplicaciones ópticas o fotovoltaicas. Durante la década siguiente, algunos estudios exploraron diferentes maneras de obtener capas de óxido estables y sus aplicaciones potenciales (Chaneliere, *et al.*, 1998). Sin embargo, la aparición real del pentóxido de tantalio como material dieléctrico ocurrió durante la última década principalmente debido al desarrollo de dispositivos electrónicos que usan películas de óxido de tantalio como capas dieléctricas y esta propiedad es la que permite que las membranas aumenten su conductividad, además es un material resistente a la corrosión (Chaneliere, *et al.*, 1998).

3.1.9. Técnicas experimentales

Para determinar las propiedades físico- químicas de las membranas se realizan diferentes técnicas analíticas:

Capacidad de Intercambio Iónico

Este análisis mide la capacidad que tiene el material de intercambiar un catión por otro en un medio acuoso y se realiza mediante una valoración con NaOH como se describe en la sección 4.54.1. (Li y Wang, 2005).

Absorción de agua

Esta técnica analítica en las membranas es importante ya que la reacción de intercambio protónico requiere agua para transportar el protón a través de la membrana (Klaysom *et al.*, 2011).

Estabilidad oxidativa

La estabilidad oxidativa hace referencia a la resistencia de la membrana a la oxidación y puede ser expresada como el periodo de tiempo requerido para alcanzar un punto crítico de oxidación. Este parámetro sirve como indicador del comportamiento y vida útil de la membrana (Fu *et al.*, 2008).

Espectroscopia infrarroja

Las técnicas de espectroscopia son una herramienta útil para determinar la estructura química, identificar sustancias y determinación cuantitativa de grupos funcionales. Estas técnicas se basan en la interacción que se produce entre una radiación electromagnética y la muestra sobre la que ésta incide. Esta radiación puede ser absorbida, transmitida, reflejada o refractada. En el caso de la espectroscopia infrarroja (IR) o espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) se hace incidir una radiación de esa naturaleza sobre la muestra, al ser absorbida, origina cambios en los niveles rotacionales y vibracionales de las moléculas, lo que se refleja en los propios espectros de IR mediante la aparición de bandas asociadas a las transiciones que se producen entre aquellos niveles (Pinar, 2012).

Propiedades mecánicas

Esto ensayos consisten en someter la membrana a una tracción, con el fin de saber la resistencia de un material a una fuerza estática o aplicada lentamente y el desplazamiento de la membrana después de estar rota (Kozlov, 1986).

Espectroscopía de Impedancia Electroquímica

Esta técnica es un método electroquímico se basa en el estudio de la respuesta estimulada por la aplicación de una onda sinusoidal de potencial a un electrodo y se mide su respuesta en corriente a diferentes frecuencias, la cuales también son sinusoidales, existiendo un desfase entre las ondas, y una relación entre las amplitudes de cada onda, cuyo estudio permite adquirir información sobre el sistema. Así, el analizador de impedancias usado procesa las mediciones de potencial-tiempo y corriente-tiempo, dando como resultado una serie de valores de impedancia a cada frecuencia estudiada (Mokrini & Huneault, 2006).

3.2. ANTECEDENTES

Los estudios sobre CDC se vienen desarrollando desde 1839 por William Grove. En su experimento, Grove descubrió que se producía una débil corriente eléctrica entre los electrodos de la pila, lo cual es el proceso inverso a la electrolisis que Carlisle había

empleado, tiempo atrás, para la descomposición del agua en hidrógeno y oxígeno mediante una corriente eléctrica (Mayandía A, 2009). No fue sino hasta 1937 que Francis Bacon comenzó a trabajar con aplicación práctica de las CDC, desarrollando a finales de la década de 1950 una celda de 6 kW. Sin embargo, las primeras aplicaciones sistemáticas se dieron en los diversos programas espaciales de EE.UU. en la década de 1960 (Rodríguez, *et al.*, 2010). Los programas norteamericanos GÉMINIS y APOLLO, de la NASA utilizaron pilas de combustible alcalinas y de polímeros sólidos para abastecer de energía a todos los componentes electrónicos de la nave y de agua a sus tripulantes, esto fue posible en gran medida gracias a la tecnología de pilas que utilizaban gran cantidad de catalizador en su construcción. En la crisis petrolera de los 70 y la guerra del Golfo de los 90, surgió un ímpetu importante para financiar proyectos de investigación y desarrollo de CDC, con el fin de desarrollar tecnología silenciosa y usarla en la guerra (Almarza Javier, 2010)

Las primeras celdas de combustible tipo membrana se desarrollaron en Alemania y fueron fabricadas con nitrato de celulosa para aplicaciones diferentes a la actualidad. Desde hace cuatro décadas se ha intensificado la investigación sobre membranas poliméricas de intercambio protónico (PEM) como polielectrólitos sólidos especiales para ser implementadas en las pilas de combustible; Estas membranas presentan propiedades como la facilidad de procesado, flexibilidad y buenas propiedades mecánicas. En el siglo XX se presentaron estudios de membranas poliméricas, siendo la mejor opción hasta ahora la de Nafión, debido a sus propiedades, caracterizaciones que presenta. Sin embargo, las recientes investigaciones se han orientado al estudio de otras membranas que permitan superar a la Nafión, tanto en costo como en propiedades.

Algunas de estas investigaciones, es la de Fernandez, 2008, la cual se basó en el estudio del copolímero Estireno-Etileno-Butileno-Estireno (SEBS), y el Nafion 117. Las membranas obtenidas con SEBS estaban modificadas con Sílica gel, SBA-15 y Sepiolita, con un porcentaje de carga del 10%, para cada caso. La conductividad de las membranas de SEBS resultó similar a la reportada por la Nafión, sin embargo, su resistencia mecánica fue inferior, lo cual dificultaría su aplicación a presiones elevadas.

Otra investigación fue la realizada por Jin y colaboradores, que realizaron una membrana a partir de la sulfonación de poli (éterfluorenil) con restos de perfluorociclobutano (PFCB). La sulfonación generó una alta temperatura de degradación superior a la membrana comercial, pero redujo la estabilidad térmica del polímero (Jin *et al.*, 2008).

Por otra parte, Hu, Yin, Okamoto, Moriyama, Morikawa, en el 2009, sintetizaron Poliimidias (SPI) Sulfonadas con un enlace éter flexible en la cadena principal y grupos sulfofenilo en la cadena lateral a partir de SPhODA, dianhídrido 1,4,5,8-naftaleno tetracarboxílico y diaminas no sulfonadas. Concluyeron que las membranas SPI presentaron valores altos de capacidades de intercambio iónico y de propiedades mecánicas; pero a altas temperaturas, la membrana no presentó una estabilidad al agua y conductividad protónica comparables con la membrana Nafion 112. Sin embargo, la retención de agua y la conductividad protónica incrementaron con el aumento de la temperatura.

Por su parte, Zhao & Yin (2010) prepararon una membrana a partir de un copolímero de Polibutadieno (PB) y Poli (éter-cetona- éter) sulfonado (SPEEK), seguido de una post-sulfonación selectiva de los bloques de PB, el material conseguido presentó buena capacidad de formación de película y estabilidad térmica.

En la actualidad, son muchos los adelantos que se han desarrollado en cuanto a membranas y celdas de combustible, ya existen carros, buses, baterías para celular, impulsados por CDC que obtienen su energía de esta tecnología limpia; hasta la industria militar está interesada en las pilas por su durabilidad y operatividad sin ruido (Almarza Javier, 2010).

3.3. ESTADO DEL ARTE

A lo largo de la historia las innovaciones tecnológicas han provocado cambios de gran envergadura en las estructuras de los países, llevan al progreso y desarrollo a los mismos. Es

por ello se han implementado el uso de tecnologías nuevas y limpias, entre ellas las CDC hacen alusión a los dispositivos que generan electricidad por medio de una reacción química que sufre el flujo continuo (hidrógeno) y el oxidante (oxígeno). Sin embargo, su uso está limitado por la temperatura de operación de estas, debido a la membrana que usa. Este alcance impulsó la realización de otros experimentos modificando y estudiando algunos factores como los electrodos, electrolitos y el efecto de la temperatura (Mayandía A, 2009). La investigación en este campo surgió de la necesidad de obtener una PEM más económica y sin los problemas operativos como las membranas comerciales, la cual cumpla con los requerimientos energéticos probados en una CDC.

La membrana comercial Nafión presenta propiedades únicas de estabilidad térmica, química y oxidativa, vida útil y conductividad protónica, no obstante, exhiben problemas de operación como baja conductividad, pobre desempeño a bajas humedades y deshidratación a altas temperaturas. Uno de los factores modificados en las PEM, consiste en agregar grupos funcionales que faciliten el intercambio de protones en las cadenas principales de polímeros hidrocarbonados; el método más empleado, es agregar grupos sulfónicos (SO_3H^-), dicho proceso tradicionalmente es conocido como sulfonación (Romero & Santodomingo, 2013). Son muchas las limitaciones que se deben abordar en el desarrollo de nuevas membranas poliméricas que sustituyan a Nafión, ante esto se han fomentado muchas investigaciones tratando de crear una membrana competitiva frente a la comercial Nafión.

Alguna de esas investigaciones, es la que se realizó en India, Gupta y Choudhary, que prepararon membranas a base de poli (éter-éter-cetona) sulfonada (SPEEK), con un grado de sulfonación de 65%. Las membranas se trataron térmicamente a 60 ° C (2 h), 80 ° C (2 h), 100 ° C (2 h) y 120 ° C (2 h). Después de estos tratamientos, las membranas mostraron insolubilidad en agua y un aumento significativo en la estabilidad hidrolítica. Por otro lado, el SPEEK se volvió elástico, menos frágil y aumento su estabilidad térmica. (Gupta y Choudhary, 2011). Otro estudio es el referido a la membrana de poli(arilen-éter-cetona), la cual fue modificada mediante sulfonación y entrecruzamiento, de esta manera las membranas presentaron mayor retención de agua, mayor estabilidad dimensional y mejor rendimiento en

las celdas de combustible a altas temperaturas y baja humedad relativa, lo que la hace comparable con la Nafion 112, aunque la conductividad protónica disminuyó a medida que se aumentó el grado de entrecruzamiento (Park, Chun, Kim, Chun & Kim, 2011).

Investigadores han estudiado la preparación de membranas a base de polisulfonas y polietersulfona obteniendo buenos resultados, Unnikrishnan, Mohanty, Nayak y Singh, en el 2012 sintetizaron membranas de nanocompuestos de polisulfona (PSU) y arcilla por el método de fundición con solvente. Las membranas de nanocompuestos de PSu fueron probadas para determinar el rendimiento mecánico, la absorción de agua, las propiedades térmicas, la difracción de rayos X y la microscopía electrónica de barrido (SEM). Mostrando un incremento en las propiedades de tracción, mientras que se observó una reducción en la absorción de agua, una buena conductividad y el análisis SEM confirmó un aumento en la porosidad de la membrana con la incorporación de nanoarcillas. Los termogramas de análisis termogravimétrico (TGA) indicaron un aumento en la estabilidad térmica de los nanocompuestos de PSu. Por su parte, Martínez, Martos y Várez en 2015, sintetizaron membranas híbridas de polisulfona sulfonada (SPSU) y sílice SiO₂, dopadas con ácido fosfomolibódico (PMoA), mejorando las propiedades térmicas, mecánicas y la conductividad de protones del sPSU. La membrana híbrida parece ser un candidato prometedor para su aplicación en la membrana de intercambio de protones en las celdas de combustible.

Por otro lado, Lu, et. al, en el 2013, prepararon membranas de polietersulfona con imidazolio (AEM), mediante funcionalización de poli (éter sulfona) clorometilada (PES) con 1-alquilimidazol. La absorción de agua, la relación de hinchamiento y la solubilidad de los AEM aumentaron, mientras que la conductividad disminuyó. Los estudios electroquímicos revelaron que las actividades catalíticas de Pt /C hacia la reducción de oxígeno y la oxidación de hidrógeno, además probaron las membranas en un ensamble de una celda de combustible produciendo una densidad de potencia máxima de 30 mW/cm² con un potencial de circuito abierto mayor de 1.0 V; los resultados obtenidos indican que las membranas pueden ser candidatas para seguir investigando para la aplicación en CDC. Por otro lado, Muthumeenal y colaboradores, mezclaron polietersulfona sulfonada (SPES) y N- ftaloilo quitosano

(NPHCs) para producir membranas, la introducción del grupo ftaloilo en la matriz de quitosano aumenta su solubilidad en disolvente orgánico, flexibilidad y con conductividad iónica adecuada. Las membranas de mezcla SPES y NPHCs, las prepararon con varias composiciones y realizaron una investigación detallada sobre la absorción de agua, la conductividad del protón y la permeabilidad de la membrana para su idoneidad en el uso de celdas de combustible (Muthumeenal, Neelakandan, Kanagaraj y Nagendran, 2016).

Por otro lado ya a nivel nacional y local, sintetizaron una PEM a partir de la mezcla poliéster-látex, donde la sulfonación y la vulcanización aumentaron la retención de agua y el intercambio iónico, debido al fuerte carácter polar de los grupos sulfónicos, mientras que disminuyó las propiedades mecánicas, al adicionar TiO_2 ocasionó la formación de enlaces Ti-OH en la superficie de las partículas lo que aumentó la retención de agua y el intercambio iónico, y a su vez le confirió rigidez y estabilidad mecánica a las membranas (Realpe, Romero, & Acevedo, 2014).

A partir de la mezcla de copolímeros de acetato de vinilo-éster acrílico y éster estireno-acrílico, Realpe, y colaboradores, 2014 modificaron una membrana por sulfonación y adición de gel de sílice. Los resultados muestran que las membranas preparadas con los procesos de sulfonación y cargadas con sílice tienen la mayor absorción de agua, capacidad de intercambio iónico y resistencia mecánica, logrando una membrana con buenas características para uso en CDC (Realpe, Méndez & Acevedo, 2014).

Otro trabajo es el realizado por Maza y colaboradores, quienes usaron una resina de copolímero de estireno-éster acrílico para sintetizar PEM, la cual fue modificada a diferentes tiempos de sulfonación. Los resultados arrojaron que la absorción de agua, el intercambio iónico y las propiedades de resistencia a la tracción de la membrana aumentan directamente con el tiempo de sulfonación, obteniendo una membrana con un alto potencial para competir con la Nafion (Maza, Realpe, Acevedo, 2014).

Por su parte, Realpe y colaboradores, 2015 prepararon PEMs usando copolímero SEBS. El cual se modificó con la adición de una carga de TiO_2 y con la sulfonación. Las pruebas mostraron que la membrana con carga sulfonada exhibió valores más altos de absorción de agua y capacidad de intercambio iónico; sin embargo, presentó una baja estabilidad mecánica (Realpe, Pino & Acevedo, 2015).

En 2016, sintetizaron PEMs a partir de un copolímero de éster acrílico y estireno, la membrana fue modificada a partir de la reacción de sulfonación y adición de dióxido de titanio (TiO_2). Dando como resultado valores aceptables de capacidad de intercambio iónico de 0.27 meq/g, retención de agua de 25.8% y resistencia a la tracción de 4.63 MPa, y poniendo en manifiesto que las membranas preparadas tienen potencial para aplicaciones de PEMFC (Realpe, Méndez, Toscano & Acevedo, 2015).

En 2016 Realpe, Maza, Herrera, & Acevedo, estudiaron el efecto de la sulfonación de estireno-éster acrílico y aditamento de nanopartículas de dióxido de titanio sobre las membranas de intercambio protónico. Encontraron que la absorción de agua y capacidad de intercambio iónico incrementan con el aumento del tiempo de reacción de la sulfonación, sin embargo, la elasticidad de las membranas sintetizadas se incrementó con el aumento del tiempo de reacción y disminuyó con la adición de la carga.

Investigadores buscaron sintetizar una membrana de intercambio de protones por medio de látex natural sulfonado, posterior adicionaron Pentóxido de vanadio, mejorando la absorción de agua y la conductividad de intercambio iónico. La estabilidad química mostró valores altos debido a los grupos sulfónicos que protegen contra la oxidación de cadenas poliméricas. Sin embargo, los valores de propiedades mecánicas para el estiramiento a la tracción y el promedio de elongación son menores que Nafion 117, aun así, es una buena opción para ser usada en CDC (Realpe, Pino & Acevedo, 2016).

Los anteriores hallazgos ponen en evidencia la efectividad de los diversos tratamientos de modificación a las membranas de intercambio protónico, pero al mismo tiempo dejan claro

que existen muchos problemas tecnológicos por solucionar, por lo que preparar membranas de intercambio protónico eficientes física, mecánica y químicamente es aún un reto para la comunidad científica.

4. METODOLOGÍA

4.1. TIPO DE METODOLOGÍA

El presente proyecto de grado constituye una investigación cuantitativa de tipo experimental. Para cumplir con los objetivos planteados se realizó una serie de experimentos, donde se sintetizaron membranas del copolímero PES y membranas modificadas con grupos sulfónicos y Pentóxido de Tantalio, también mediante pruebas de caracterización se determinaron las propiedades fisicoquímicas, mecánicas y la conducción protónica, luego se evaluó el desempeño de la membrana en una celda de combustible. Este trabajo investigativo se desarrolló en el laboratorio de énfasis del Programa de Ingeniería Química de la Universidad de Cartagena, en el Campus Piedra de Bolívar. La investigación tuvo una duración de doce (12) meses. El desarrollo de esta investigación permitió sintetizar y caracterizar membranas poliméricas a partir del polímero PES.

4.2. TÉCNICAS DE RECOLECCIÓN DE INFORMACIÓN

4.2.1. Fuentes de recolección primaria

Las fuentes de información primaria representan los datos tomados de los experimentos que se realizaron en el laboratorio de Énfasis de Ingeniería Química de la Universidad de Cartagena, donde se sintetizaron membranas del polímero PES, con diversas modificaciones como la sulfonación y/o la adición de Ta_2O_5 , y posteriormente se caracterizaron, midiendo propiedades fisicoquímicas como: la estabilidad química, capacidad iónica, capacidad de retención de líquidos y la conductividad. El desempeño de la membrana se evaluó en una celda de combustible.

4.2.2. Fuentes de recolección secundaria

Las fuentes de información secundarias en este proyecto están constituidas por las referencias obtenidas de las bases de datos de la Universidad de Cartagena como: *Science Direct*, *Scielo* y EBSCO host. De las cuales se extrae información y conceptos requeridos para preparar y modificar la membrana del polímero PES mediante sulfonación y/o adición de cargas.

Adicionalmente, se consideraron como fuentes secundarias el material bibliográfico que brinda la Biblioteca de Ciencias Económicas e Ingeniería de la Universidad de Cartagena; en éstos se hicieron consultas relacionadas con el diseño experimental y el análisis de datos y/ resultados en libros especializados y tesis de postgrado. También se tuvo en cuenta la información de los artículos publicados por los integrantes del grupo de investigación Modelación de Partículas y Procesos

4.3. VARIABLES DEL PROCESO

Debido a la naturaleza experimental del proyecto, es importante definir las variables relacionadas con la investigación, para poder establecer las relaciones entre las mismas y finalmente determinar el tipo de membrana con mayor potencial en la producción de energía en celdas de combustible.

4.3.1. Variables independientes.

Las variables que se manipularon dentro de la actividad de síntesis de membrana son el grado de sulfonación y la cantidad de carga de pentóxido de tantalio adicionada al polímero Polietersulfona (PES), descritas en la Tabla 4. El grado de sulfonación está directamente relacionado con el tiempo de reacción, de manera que esta variable independiente se manipula cuando se fija el tiempo de sulfonación. Por su parte, la cantidad de carga de Ta_2O_5 se establecerá al momento de adicionar la cantidad deseada de dicho compuesto al polímero.

4.3.2. Variables dependientes

Las variables dependientes en esta investigación son aquellas que cuantifican el desempeño de la membrana de intercambio protónico, como resultado de la manipulación de las variables independientes, sintetizadas en la Tabla 4. Desde el punto de vista de las propiedades mecánicas, las variables dependientes son el módulo de elasticidad o máximo desplazamiento y la rotura o fuerza necesaria para romper la membrana.

Las variables fisicoquímicas dependientes son la capacidad de intercambio iónico, la capacidad de retención de agua, la estabilidad oxidativa y conductividad protónica. La capacidad de intercambio iónico se conoció a partir de un método de titulación, mientras que la capacidad de retención de agua se determinó midiendo la diferencia de peso de las membranas secas y húmedas, luego de ser sumergidas en agua destilada. La estabilidad oxidativa se determinó monitoreando el peso de las membranas al sumergirlas en una solución altamente oxidante por un período de tiempo dado.

Finalmente, la variable electroquímica dependiente es la conductividad protónica de la membrana fabricada. Esta se estimó a partir de técnica de Espectroscopía de impedancia electroquímica.

4.3.3. Variables intervinientes.

Las variables intervinientes, aunque pueden afectar el resultado de las variables dependientes, se mantuvieron a valores constantes para estudiar el efecto de las variables independientes mencionadas. En estas variables que se establecieron como constantes dentro del proceso son la temperatura de la sulfonación, la velocidad de agitación en la reacción de sulfonación, y la velocidad de agitación en la dispersión del pentóxido de tantalio en el seno del polímero, mientras que la temperatura ambiente es una variable que no se pudo controlar por ende pudo influenciar en las variables dependientes, se pueden ver en la Tabla 4.

Tabla 4. Variables operativas.

Tipo de variable	Variable	Descripción	Unidades
Independientes	Tiempo de sulfonación	Cuánto tiempo se expone el polímero a la solución sulfónica para que se adhieran los grupos SO_3H^- al polímero	h
	Cantidad de carga Ta_2O_5	Relación en % p/p de la carga Ta_2O_5 por cantidad de polímero PES.	% p/p
Dependientes	Estabilidad oxidativa	Resistencia a los procesos de oxidación por radicales $\text{OH}\cdot$ en la membrana con H_2O_2	% v/v
	Capacidad de intercambio iónico	Cantidad de equivalente o grupos SO_3H^- en el seno del polímero, que permiten el intercambio de H^+ .	meq /gr
	Capacidad de retención de agua	Cantidad máxima de agua que puede retener la membrana	% p/v
	Conductividad protónica	Facilidad que ofrece la membrana al paso de protones; estima la resistencia al paso de electrones.	S/cm
	Elongación máxima	Máximo desplazamiento que soporta la membrana a someterse a una tensión	mm
	Fuerza de ruptura	Fuerza necesaria para romper la membrana.	N
Intervinientes	Temperatura de sulfonación	Temperatura que permite el inicio de la reacción de sulfonación	$^{\circ}\text{C}$
	Velocidad de agitación en la sulfonación	Velocidad de agitación, permite que se incorporen mejor los grupos sulfónicos en el polímero.	rpm
	Agitación en la dispersión de la carga	Velocidad de agitación, de dispersión del Ta_2O_5 en la solución polimérica	rpm

Temperatura del entorno	Temperatura del entorno en la que se realiza la prueba.	°C
-------------------------	---	----

4.4. DISEÑO DE EXPERIMENTOS

El diseño de experimentos que se implementó es de tipo factorial multinivel con 2 factores y 3 y 4 niveles cada uno, lo que representan 12 experimentos con su réplica, para un total de 24 experimentos. El diseño experimental se muestra en la Tabla 5.

Tabla 5. Factores y niveles.

Factor	Nombre del factor	Nivel	Simbología
A	Tiempo de exposición a la sulfonación (h)	0 h	-1
		1h	-0.33
		1.5 h	0.33
		2 h	+1
B	Cantidad de carga Ta ₂ O ₅ %(grTa ₂ O ₅ /gr PES)	0%	-1
		0,5%	0
		1%	+1

Se obtuvieron membranas sin modificaciones (SM), es decir, sintetizadas solo con PES, membranas modificadas cargadas con Ta₂O₅ (MC), membranas sulfonadas (MS) y membranas sulfonadas y cargadas con Ta₂O₅(MSC). Los procedimientos realizados están esquematizados en la Tabla 6.

Tabla 6. Lista de combinaciones de membrana.

BLOQUE	Porcentaje de carga	Tiempo de sulfonación
	%	Hr
1	0	0

1	0.5	0
1	1	0
1	0	1
1	0.5	1
1	1	1
1	0	1.5
1	0.5	1.5
1	1	1.5
1	0	2
1	0,5	2
1	1	2
2	0	0
2	0.5	0
2	1	0
2	0	1
2	0.5	1
2	1	1
2	0	1.5
2	0.5	1.5
2	1	1.5

4.5. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

La Figura 5 muestra la metodología experimental desarrollada en la presente investigación, donde se establecieron procedimientos y cálculos pertinentes para llevar a cabo los experimentos y cumplir los objetivos específicos.

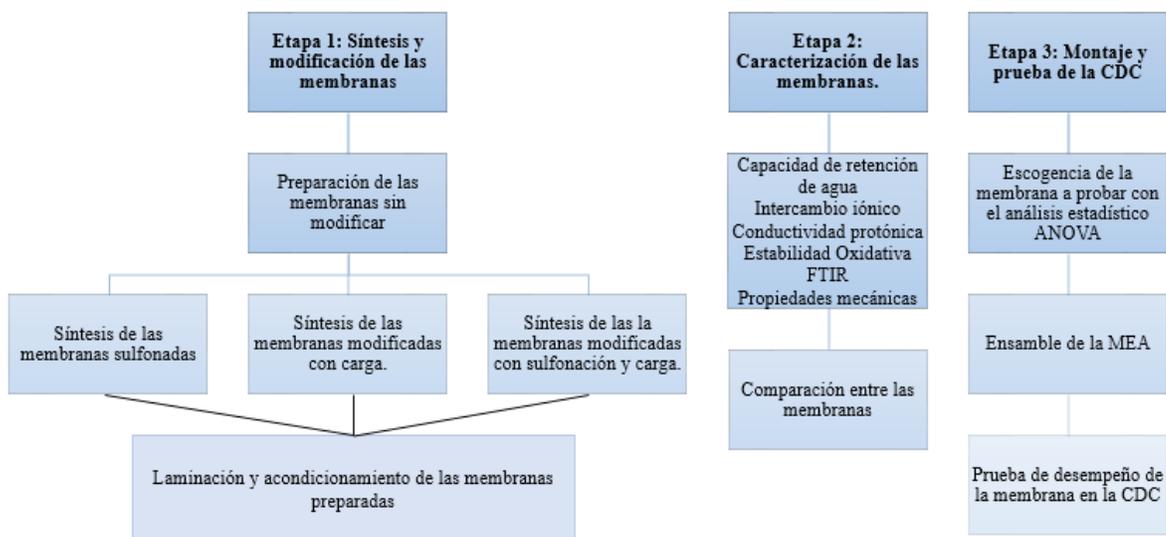


Figura 5. Esquema del procedimiento experimental.

4.5.1. Materia prima:

A continuación, en la Tabla 7 se listan los materiales y reactivos que se utilizaron durante la realización de los experimentos. Adicional se pueden ver algunos reactivos en el Anexo A.

Tabla 7. Materiales y reactivos utilizados durante la investigación.

Nombre del Reactivo	Marca	Pureza
Poliétersulfona(Poly(Oxy-1,4-phenylene sulfonyl-1,4- phenylene)	Sigma- Aldrich	---
Pentóxido de tantalio (tantalum (V) oxide)	Sigma- Aldrich	99%
Diclorometano Grado ACS	PANREAC	99,8%
Anhídrido acético	Carlo Erba	98%

Ácido sulfúrico	MERCK	95%-97%
Caja Petri material	SENNA	-
Beaker material	Protokimica	-
Electrodos de grafito	Cloth GDE	0.03mg/cm ² PtC 20%
Placas difusoras	SGL Carbon -Sigracet 29 BA	---

4.5.2. Equipos usados:

En la Tabla 8 se listan los equipos utilizados con su respectiva función durante la investigación.

Tabla 8. Equipos a utilizar durante la investigación.

Nombre del Equipo	Marca	Función
Espectrofotómetro	Thermo Scientific- Nicole FT-IR 6700	Señalar grupos sulfonantes presentes en la membrana.
Espectroscopio de impedancia electroquímica	----	Determinar la conductividad protónica de la membrana.
Agitador mecánico	GEMMY INDUSTRIAL- Shakinincubator IN-666	Agitar y el controlar la de temperatura de las muestras.

Balanza Electrónica	KERN	Medición de la masa de los reactivos.
---------------------	------	---------------------------------------

Horno	LAUDA ALPHA	Secar el material sulfonado
-------	-------------	-----------------------------

Prototipo de celda de combustible	OWI Fuel Cell Car	Evaluar el funcionamiento de la membrana polimérica.
-----------------------------------	-------------------	--

4.5.3. Elaboración y modificación de las membranas.

5.5.3.1. Preparación de membranas sin modificar

Primeramente, se sintetizaron membranas poliméricas con el polímero PES puro sin modificar, para ello se diluyeron 5g de Polietersulfona pura y 100 ml del disolvente diclorometano, luego la mezcla se sometió a agitación constante a 30 rpm, hasta obtener una mezcla homogénea. Se prepararon 4 soluciones iguales, de las cuales tres fueron utilizadas para los experimentos posteriores (Klayson, Ladewig, Lu & Wang, 2011).

5.5.3.2. Preparación de membranas sulfonadas

Para la adición de grupos sulfónicos, con el fin proporcionar mejores propiedades mecánicas y mayor conductividad iónica, se lleva a cabo usando un agente sulfonante. Para la preparación del agente sulfonante, se procede siguiendo el procediendo descrito por Realpe *et. al* en el 2016, donde se colocó 25 ml del solvente diclorometano en un beaker, luego fue enfriado a 0°C durante 10 minutos, posterior se agregó 1.2 ml de anhídrido acético, y se esperó otros 10 minutos para la adición de 0.65 ml de ácido sulfúrico, se espera otros 10 minutos, posterior se procedió a incorporación de grupos sulfónicos, para ello se vierte en el recipiente donde previamente estaba preparando mi membrana sin modificar, donde las proporciones de agente sulfonante y solución de polímero son 1:1 Molar.

Consiguiente la nueva solución se agitó en una plancha agitadora a temperatura ambiente por un tiempo de 1, 1.5 y 2 horas, se desmontó la solución, se sirvió en cajas petris y se dejó en reposo en una cámara extractora por dos días hasta que evapore el solvente. El procedimiento tuvo una modificación, no se detuvo la reacción y no fue lavado el polímero, debido que, al probar disolverlo después de los anteriores pasos, este no disolvía, lo cual pudo deberse a que cambió de polaridad el polímero sulfonado.

5.5.3.3. Preparación de membranas modificada con carga.

El paso siguiente fue modificar una de las membranas del primer paso para ello se procedió a alterar una de ellas con la adición de carga inorgánica; por lo tanto, la solución será sometida a una adición de carga de Ta_2O_5 con el fin de mejorar las propiedades de la membrana. Las membranas con carga se prepararon mezclando el 0.5% (g Ta_2O_5 /g PES) y 1% (g Ta_2O_5 /g PES), luego se disolvieron en 100 ml de diclorometano con agitación constante, hasta obtener una mezcla homogénea (Subramanian, Ndiege, Seebauer, Shannon & Masel, 2008).

5.5.3.4. Preparación de la membrana modificada con sulfonación y carga.

Para la síntesis de la última membrana que corresponde a la modificación con sulfonación y carga se tomó la solución que se obtuvo en la sulfonación y se le agregó la carga (Ta_2O_5) y se puso en agitación, para luego ser laminada.

- Laminación y acondicionamiento de las membranas preparadas

Este paso se realizó seguido a cada preparación de las membranas con el fin de guardarlas para ser caracterizadas, para ello a cada una de las soluciones de membranas preparadas en los procedimientos anteriores se colocaron sobre un plano de superficie liso y nivelado, para este caso se usó una caja de Petri a temperatura ambiente. Se recomienda dejar secar el tiempo que sea necesario mínimo de 24 horas para obtener membranas de un espesor aproximado de 2 mm a 3 mm.

Por último, las membranas después de secas, se pesaron y se cortaron en forma de membranas cuadradas con dimensiones de 4x4 cm, almacenándose en un recipiente cerrado para los estudios posteriores.

4.5.4. Caracterización de las membranas y determinación de propiedades.

Después de sintetizar las membranas poliméricas de intercambio protónico y modificarlas, se procederá a determinar sus propiedades siguiendo los procedimientos enunciados a continuación:

4.5.4.1. Capacidad de retención de agua de la membrana.

La capacidad de retención de agua está definida como el porcentaje de agua adsorbida en la membrana húmeda, el agua es necesaria para facilitar la movilidad de los protones en la membrana (Romero y Santodomingo, 2013), para calcular esta propiedad la membrana de muestra se remojó en agua desionizada a temperatura ambiente durante 48 h. Posterior se extrajo y se secó para eliminar el exceso de agua sobre la superficie de la membrana usando papel filtro antes de pesar, siendo esta el peso húmedo (W_h). Seguido la membrana se colocó en un horno a 50 ° C durante 10 horas y se pesó nuevamente, obteniendo el peso seco (W_s). El porcentaje de retención de agua se calculó mediante la Ecuación 1 (Klaysom *et al.*, 2011; Dai, Guan, Li & Liu, 2007).

$$\% \text{ Retencion de agua} = \frac{W_h - W_s}{W_s} \times 100\% \quad \text{Ec. (1)}$$

4.5.4.2. Conductividad

La conductividad se analizó desde dos perspectivas una es la capacidad de intercambio iónico (IEC, por sus siglas en ingles Ionic exchange capacity) y la otra, la conductividad iónica (protónica) interna de la membrana.

4.5.4.2.1. Intercambio iónico

Esta se define como la cantidad de moles de SO₃ fijados por gramo del polímero, lo que indica la capacidad de la membrana de transferir iones (Zhe, Chengji, Hongzhe, Mingyao , & Huixuan , 2012).

Para medir la cantidad de grupos de intercambio iónico (En mili-equivalentes) existentes en 1 gramo de membrana seca, la cual se realiza a partir de un método de titulación clásico. El método propuesto por Klayson *et al.*, 2011; consiste en empapar la membrana en 1 mol de HCl por 24 horas para llevarla a forma protónica, después de eso la membrana se lava con agua des-ionizada para eliminar el exceso de HCl y se sumerge en solución de 1Mol dm³ de NaCl por 24 horas, se repite el procedimiento descrito y por último se debe remover utilizando una pinza esterilizada, para determinar el número de protones desplazados de la membrana se debe titular con solución de NaOH 0.01 Mol dm³ estándar, usando fenolftaleína como indicador. La capacidad de intercambio iónico (IEC) se calculó mediante la Ecuación 2:

$$IEC \left(\frac{mequic}{gr} \right) = \frac{a * b}{W_h} \quad Ec. (2)$$

Donde a es la concentración de solución de NaOH utilizada (mol dm³), b es el volumen de solución de NaOH utilizada (dm³) y W_h el peso húmedo en gramos (Klayson, *et.al* , 2011).

4.5.4.2.2. Conductividad protónica

La segunda prueba de conductividad determina la capacidad que tienen las membranas para conducir los protones o H⁺, implica el transporte a través del agua (Navarro, A., 2008).

La conductividad iónica (protónica) de la estructura interna de la membrana se realizó utilizando la técnica de Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE). Un método empleado en estudios de corrosión el cual se basa en una señal de corriente alterna que es aplicada a un electrodo y determinando la respuesta correspondiente. La conductividad del protón se calculó mediante la Ecuación 3 (Realpe, Romero & Santodomingo, 2015).

$$\delta = \frac{d}{R_b S} \quad \text{Ec. (3)}$$

Donde δ es la conductividad del protón o Siemens de la membrana/cm de membrana (S/cm), d es el espesor de la muestra (cm), S es el área de la muestra de contacto con los electrodos (cm^2) y R_b (Ω) es la resistencia de la membrana, que se estimó a partir del diagrama de Nyquist.

4.5.4.3. Estabilidad Oxidativa

Durante la operación de las celdas de combustible, se pueden producir especies radicales del tipo HO^\cdot y HOO^\cdot , debido a difusión del combustible a través de la membrana y a la reducción incompleta del oxígeno. Estos radicales causan la degradación de la membrana polimérica, por lo cual es importante medir la estabilidad de la membrana preparada frente a la oxidación. La estabilidad oxidativa se calculó mediante la inmersión de la membrana en el Peróxido de hidrógeno (H_2O_2) al 3% durante 7 días y tomando mediciones de su peso cada 24 h durante el tiempo de la prueba (Fu *et al.*, 2008).

4.5.4.4. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Para comprobar la interacción de los grupos sulfónicos adheridos a la membrana por medio de la sulfonación se realizó la prueba de Espectroscopía infrarroja por el método de la transformada de *Fourier* (FTIR) utilizando el espectrofotómetro Nicolet FT-IR 6700, ubicado en la Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas de la Universidad de Cartagena, el cual tiene un rango de medición de longitud de onda entre 400 y 4000 cm^{-1} (Ardanuy Raso, 2007).

4.5.4.5. Propiedades mecánicas.

Se realizaron ensayos de tracción sencilla donde se analizaron la resistencia a la tensión o rotura (N) y el máximo desplazamiento (mm) de la membrana, se determinaron de acuerdo a la norma NTC 942, la cual es idéntica a la ASTM D882. Esta prueba se realizó en la

maquina universal de ensayos EZ-S de Shimadzu, para ello se usaron muestras de membranas de 2x2cm y se expusieron a una velocidad de separación de 250 mm/min.

4.5.5. Montaje de la MEA y prueba de desempeño de la membrana en una celda de combustible.

La prueba de la membrana se realizó en una celda de combustible comercial “*Fuel Cell X7*”, la cual fue adaptada (Ver Figura 7), se ubica en el laboratorio de énfasis del programa de Ingeniería Química de la Universidad de Cartagena (UDC), en el campus Piedra de Bolívar, esta celda sufrió modificaciones para ser reforzada, sin afectar su eficiencia y funcionamiento. El montaje completo de la celda de combustible está compuesto por los elementos auxiliares del módulo y por la celda como tal, la cual está formada por varios elementos y que están unidos de manera compacta. A continuación, se presenta una breve descripción gráfica de cada uno de los elementos que hacen parte de la celda de combustible y se pueden ver Figura 6.

Placas Bases

La función principal de las bases es servir de estructura para ensamblar y mantener los elementos de manera compacta en la celda de combustible. También sirven para mantener la celda a la temperatura de operación adecuada (Entre 30 y 100°C) (Tibaquirá & Posner, 2009). Estas placas deben ser rígidas y estables por tal razón fueron construidas de acrílico transparente de 4,5mm de espesor y dimensión de 6,2x6,2 cm, los cuales tienen cada uno 8 agujeros por donde se insertan pernos, para ajustar los componentes, mostrado en el Anexo C.

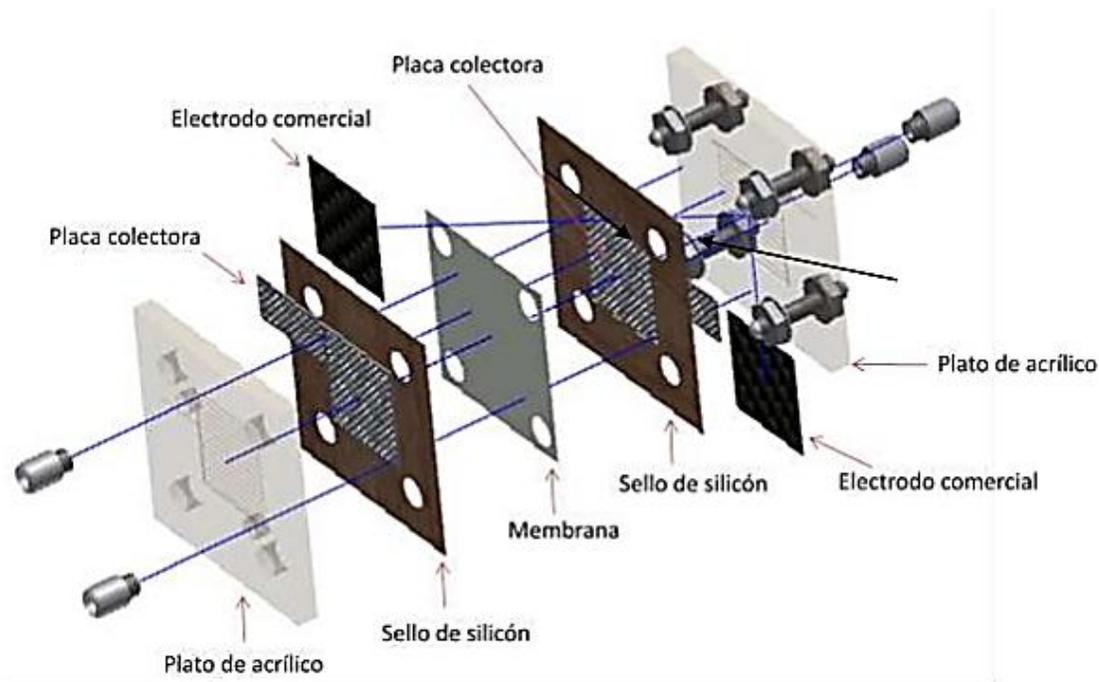


Figura 6. Esquema de construcción de la celda de combustible (Molina, 2012).

Placas colectoras

Son dos piezas metálicas encargadas de conducir los electrones generados en la celda de combustible para llevarlos a la carga eléctrica, es por ellos que deben ser construidos de un material conductor (Trejos, 2016); los colectores se tomaron los mismos del prototipo de CDC que se encuentra en el Laboratorio de la Universidad de Cartagena, los cuales son de acero y 0,9cm de espesor y 6cm x 6cm en dimensión, tienen 8 agujeros por donde se insertan unos pernos que también cumple la función de ajustar los demás elementos (Ver Anexo C).

Sello de silicón

Estos sellos de silicón o empaques se usan para asegurar, evitar el flujo de hidrógeno o aire y aislante eléctrico dentro de la CDC. Se usaron 4 empaques de vinilo de 4mm de espesor y las mismas dimensiones de las placas colectoras, los cuales fueron tomados del prototipo de CDC que se encuentra en la UDC (Ver Anexo C), estos fueron ubicados entre las placas bipolares, los colectores y las placas bases.

MEA (Conjunto de membrana- electrodo)

Como objetivo principal de este objetivo se propuso un diseño básico de una MEA de acuerdo al procedimiento descrito por (Tse, 2006), el cual consta de dos electrodos, dos placas difusoras y una membrana polimérica. Los electrodos y las capas difusoras fueron adquiridos de la empresa *Fuel Cell Store* ubicada en la ciudad de College Station, Texas, USA. Los electrodos son de referencia 0,03 mg / cm² de platino sobre carbono (40%), significa que son elaborados de sustrato de tela de carbono tejido y un 40% de platino en un catalizador de soporte Vulcan Carbon, de dimensión 3,2 x 3,2 cm y espesor 0.41 mm. Las capas difusoras de referencia SGL Carbon -Sigracet 29 BA de Papel de fibra de carbono de dimensiones 5 x 5 cm y 0.19 ± 0.3 mm de espesor.

La membrana polimérica de polietersulfona para la MEA tiene una dimensión de 3.3 x 3.3cm y 0.45 mm (450μ) de espesor; fue la muestra con mejores características obtenidas, después de comparar entre sí las caracterizaciones conseguidas de las membranas sintetizadas con el *Software StatGraphics XV* y comparadas con la literatura y membrana comercial Nafion 117, información presentada en el análisis ANOVA en la sección 5.3.1 y el Anexo D.

Activación de la membrana

La membrana se trató con la metodología propuesta por Gutiérrez, *et. al*, 2005, con el objetivo de limpiar y optimizar rendimiento en la conducción de iones H⁺ sumergiéndola en seis diferentes medios, cada uno de los cuales se mantuvo a 80 °C durante 1 hora. Primero para hidratar la membrana y disuelve contaminantes superficiales se sumergió en 100 ml de agua destilada, continuó en 100 ml de solución de peróxido de hidrógeno al 3% para remover contaminantes orgánicos presentes en la superficie de la PEM, ahora para remover los contaminantes metálicos presentes en forma iónica y sulfata la superficie esta se sumerge en 100 ml de ácido sulfúrico 0.1 M, posteriormente en 100 ml de agua destilada para eliminar y remover el ácido sulfúrico de la superficie de la membrana a la vez que la hidrata, repitiendo este último paso dos veces más, cambiando el agua destilada.

Ensamble

El ensamble consistió en colocar los dos electrodos a ambos lados de la membrana, seguido por dos empaques y a los extremos las placas bipolares, posteriormente se cubrió este arreglo con dos soportes de acrílico los cuales se unieron, se compilaron en tipo “sándwich” y se fijaron con 8 tornillos de acero inoxidable de referencia TPC A2-70 (M5 X 12 mm) con su respectiva arandela, con el propósito de asegurar la perfecta alineación de los elementos que forman la celda de combustible, (Ver Figura 7).

Otros elementos complementarios usados, fueron 4 racores o acoples rápidos (fitting) de 1/8 x 1/8 NPT, cuentan con un sistema autoblocante, para evitar la desconexión de las mangueras (conductores). Dado que hay dos agujeros de entrada y salida de gases, son necesarios dos racores en cada placa base. Como mecanismo de transporte de fluidos para entrada y salida de gases, se usó una manguera de poliuretano de 1/8” de diámetro.

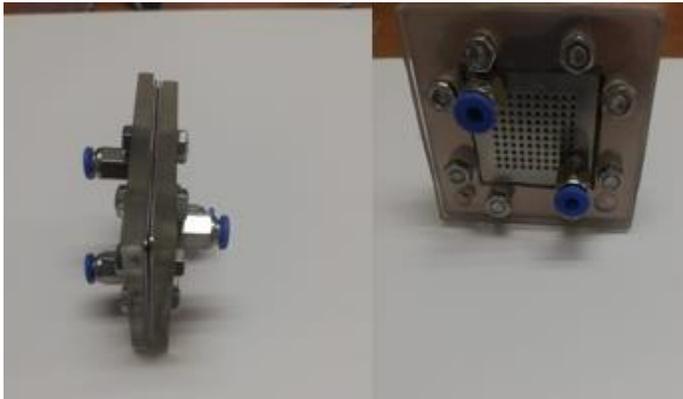


Figura 7. Celda de combustible.

Montaje y prueba de la membrana

Inicialmente se realizó una prueba de producción de hidrógeno (electrolisis) con la celda, para observar su comportamiento, para esto se realiza el ensamble de la membrana en la dicha celda, y se hizo el montaje en el prototipo de carro de referencia *Hydrocar*, y se realizaron las conexiones de la manguera de racores a los tanques, como muestra la Figura 8, seguidamente se acopló el *Hydrocar* a la fuente de voltaje Mastech modelo HY1803D que se muestra en la

Figura 8, fijándose en ésta un valor constante de voltaje suministrado de 2.5 V y valor de amperaje máximo permitido de 1,5 A. Para asegurar una buena conductividad, la membrana se humidificó. Para la hidrólisis se puso en funcionamiento el sistema por un tiempo de 2 horas.

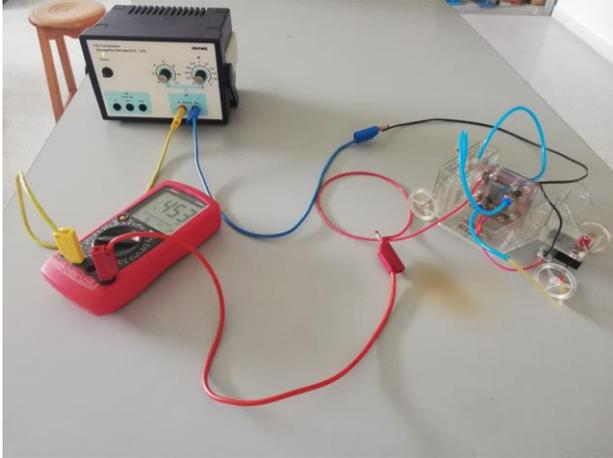


Figura 8. Montaje para generar hidrógeno.

Después de producir el hidrógeno y probar la CDC, se realiza el montaje para la generación de energía, el cual consiste en poner en marcha el motor del *Hydrocar* para evaluar el funcionamiento de la celda de combustible con la membrana sintetizada, este procedimiento se basó en lo descrito por Tibaquirá y Posner en 2009 y Diana molina en 2012, quienes proponen alimentar con Hidrógeno y Oxígeno a la celda, usando válvulas manométricas de seguridad de marca Linde HIQ especiales para manejo de cilindros de gases, una controlaba la presión del cilindro y de la línea mientras la otra controlaba la salida de la línea de los gases (H_2 y O_2), que se conectan en el ánodo y cátodo de la celda de combustible, respectivamente, para la cuantificación del flujo de alimentación se usó un rotámetro o flujómetro marca dwyer. Se usó un multímetro Marca Lini-T Modelo UT60A para medir la corriente y el voltaje generado, ver Figura 9. El protocolo consistió en abrir las válvulas de Hidrógeno y oxígeno simultáneamente para empezar cuantificar el proceso de generación de energía.

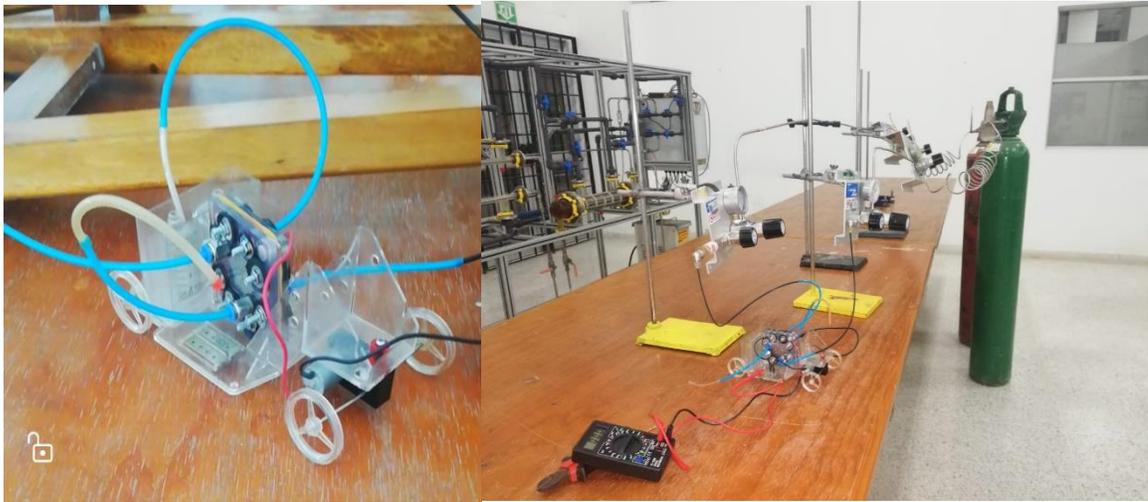


Figura 9. Montaje de la prueba de la celda de combustible con el prototipo. Fuente: autor.

5. RESULTADOS

5.1. ELABORACIÓN Y MODIFICACIÓN DE LAS MEMBRANAS.

5.1.1. Modificación del copolímero y preparación de membranas

Las membranas sin modificar (SM), las sulfonadas (S), las cargadas (C) con Ta_2O_5 y las sulfonadas cargadas (SC), fueron preparadas de acuerdo al procedimiento establecido en la sección 4.5.3; Donde las membranas sin modificar presentan un color translúcido y textura lisa, al aumentar el porcentaje de carga las membranas se tornan opacas y una textura más gruesa, mientras que las membranas sulfonadas presentan un color blanco mate, (Ver Figura 10).

Por su parte, las membranas sulfonadas, al aumentar el grado de sulfonación tornan de color translúcido a blanco y su textura es más gruesa y débil, se puede evidenciar en la Figura 11. Estos cambios sugieren modificaciones en la estructura original del copolímero, a causa de los tratamientos químicos aplicados. Similares resultados fueron obtenidos por Genova, Baradie,

Foscallo, Poinsignon & Sánchez en 2001 quienes obtuvieron membranas transparentes y uniformes para el polímero puro, mientras que a medida que modificaban la membrana esta era menos traslucida y más fácil de romper como lo muestran sus pruebas de tensión.

Los espesores de las membranas se tomaron con un calibrador Vernier -Horex (Acero inoxidable) con una lectura de 0.05mm, se pueden visualizar en el Anexo D, donde los espesores varían y aumentan a medida que el tiempo de sulfonación aumenta, notando que no presentan uniformidad entre las diferentes membranas, esta falla pudo deberse a un error en el procedimiento de laminación, ya que no se controló el espesor de las membranas con cuchillas raspadoras como lo recomienda Klaysom et. al en el 2001, además como se manejó un reactivo bastante volátil como el DCM pudo evaporarse durante el proceso de preparación de membranas.

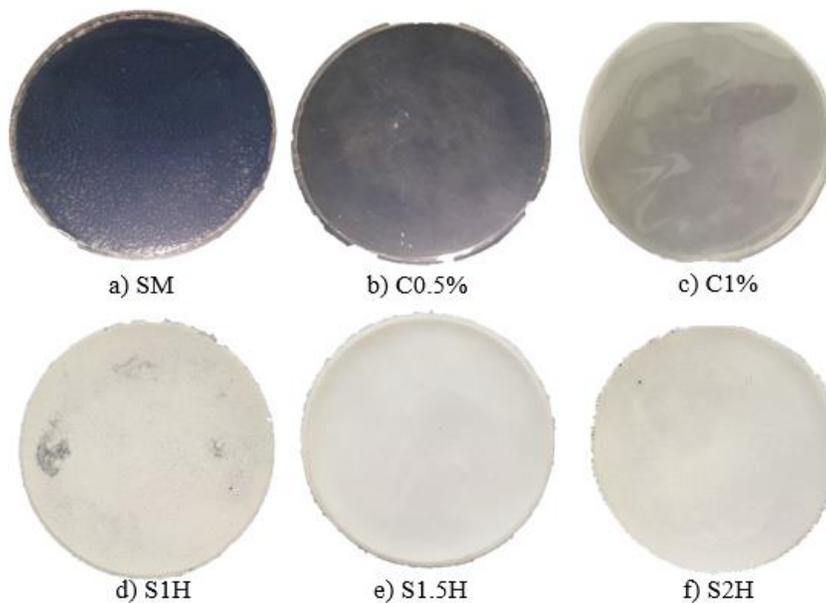


Figura 10. Membranas con el polímero PES laminadas: a) Sin modificar b) con carga 0.5% Ta₂O₅ c) con carga 1% Ta₂O₅ d) Sulfonada 1h e) Sulfonada 1.5h f) Sulfonada 2 h.

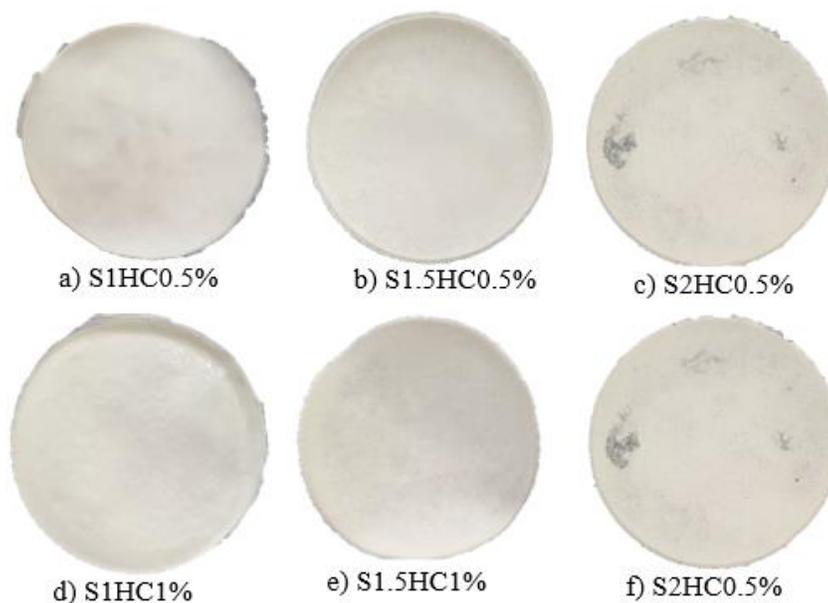


Figura 11. Membranas con el polímero PES laminadas: a) Sulfonada 1Hr con 0.5% Ta₂O₅ b) Sulfonada 1.5Hr con 0.5% Ta₂O₅ c) Sulfonada 2Hr con 0.5% Ta₂O₅ d) Sulfonada 1Hr con 1% Ta₂O₅ e) Sulfonada 1.5h con 1% Ta₂O₅ f) Sulfonada 2h con 1% Ta₂O₅

5.2. CARACTERIZACIÓN DE LAS PROPIEDADES DE LAS MEMBRANAS.

La introducción de grupos sulfónicos (SO₃H⁻) y pentóxido de tantalio (Ta₂O₅), tienen un importante efecto en las propiedades de las membranas, afectando sus propiedades físicas, químicas y mecánicas. A continuación, se especifica el efecto de las modificaciones de acuerdo a las pruebas de caracterización aplicadas a cada tipo de membrana sintetizada.

5.2.1. Capacidad de retención de agua.

La Figura 12 muestra los resultados para la capacidad de retención de agua de cada una de las membranas sintetizadas, se puede ver que el máximo valor es de 54.21% que corresponde a la membrana sulfonada a 1 hora sin carga, seguida por 46.07% por la sulfonada a 1 hora y cargada a 0.5%, mientras que los valores más bajos fueron de 8.47% y 14.66% asignados a la membrana sin modificar y membrana cargada al 0.5%, respectivamente.

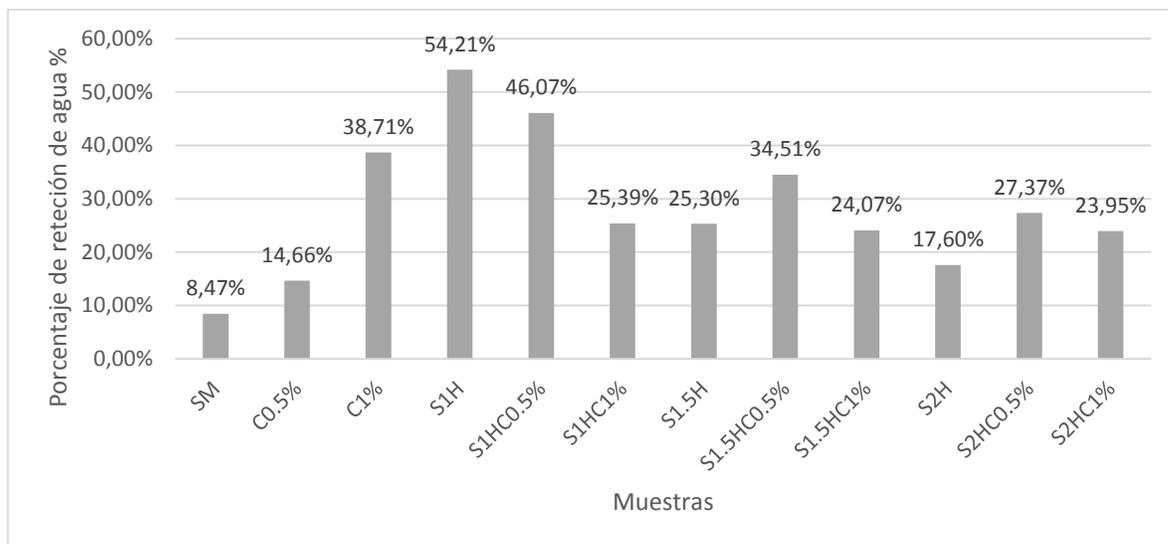


Figura 12. Resultados de la prueba de capacidad de retención de agua.

El comportamiento descrito anteriormente es muy acorde a lo mencionado por Realpe et al, 2015, donde se encontró que al introducir grupos sulfónicos en las membranas éstas aumentan la adsorción de agua comparadas con la membrana sin modificar. debido a su exposición con el agente sulfonante, éste permite que se inserten los grupos sulfónicos en la cadena principal del polímero lo que facilita la formación de puentes de hidrógeno con las moléculas de agua, favoreciendo la captación de agua (Elakkiya, G. et al.,2018; Navarro et al., 2006) hasta cierto punto, lo mismo ocurre al adicionar la carga inorgánica Ta₂O₅ (Heh, C, et al.,2010), todo esto en comparación con la membrana sin modificar.

Por otra parte, la capacidad de retención de agua disminuyó al aumentar el tiempo de sulfonación, un resultado contradictorio a lo visto en la literatura, esto puede ser debido a la estructura molecular de SPES (Polietersulfona Sulfonado) está compuesta por una columna vertebral hidrofóbica y grupos de ácido sulfónico hidrofílico, lo que pudo ocasionar que la parte hidrofílica se aislara en la fase hidrófoba continua, reduciendo la captación de agua. (Zhao, Xue, Ran, Sun, 2013). Al aumentar el porcentaje de carga inorgánica en las membranas híbridas estas tienden a aumentar su retención de agua, situación que se puede dar debido al confinamiento que presentan las partículas de carga dentro del PES, lo que

provoca un aumento del volumen libre que permite la captación del agua (Samberan *et al.*, 2013).

5.2.2. Conductividad

5.2.2.1. Intercambio iónico

La Figura 13 muestra el intercambio iónico de las membranas preparadas. Se puede observar que la muestra que presentó mayor índice de intercambio iónico fue la cargada al 0,5% con un valor de 7.22 meq/g, seguido con el segundo valor y tercer valor más alto la membrana cargada al 1% con 6,61 y la sin modificar con 4,76, respectivamente. El valor más bajo está dado por la membrana sulfonada 2h y cargada al 1% de 0.76 meq/g. Indicando que las membranas cargadas al 0.5% y 1% aumentan su conductividad iónica, sin embargo, las membranas modificadas (sulfonadas o sulfonadas –cargadas) tienen valores menores que la sin modificar.

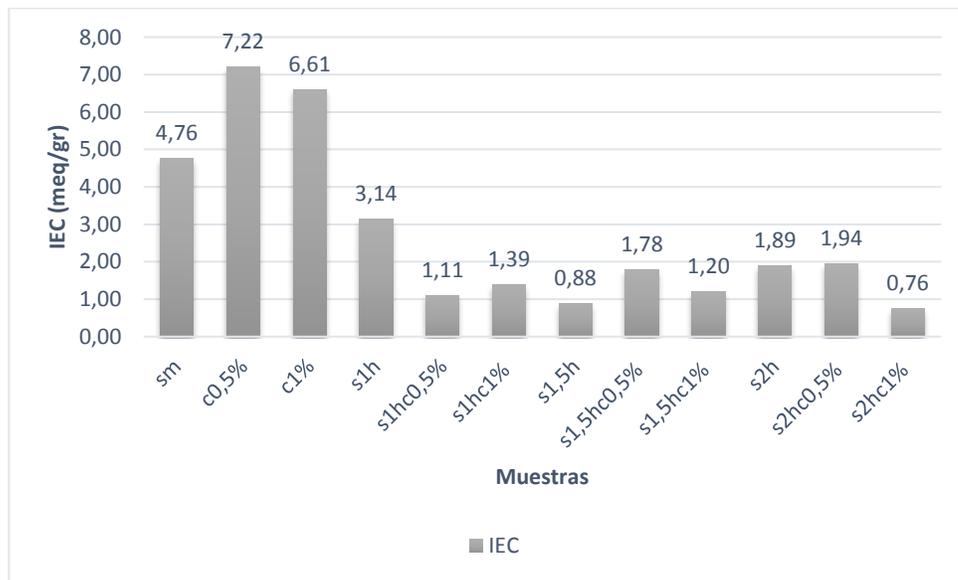


Figura 13. Resultados de la capacidad de intercambio iónico.

La carga de Ta₂O₅ adicionada tiene la capacidad de oxidar las moléculas de agua debido a la estructura del compuesto, lo que pudo incrementar el intercambio iónico, (Zhanjun, Rui, Xianlin, Guoguang, Xupin & Bowen, 2018), no obstante al aumentar demasiado la carga se evidencia una reducción del intercambio iónico, debido a una sobresaturación de la membrana impidiendo que en esta se presente de manera adecuada la transferencia de protones a través de la membrana principalmente mediante dos métodos de conducción de protones conocidos como el mecanismo de Grotthuss y el mecanismo vehicular descrito por Wang *et al.*, 2010.

Al adicionar la carga a la membrana sulfonada, se presenta una reducción del intercambio iónico, situación que se le puede asociar a la incompatibilidad del PES sulfonado y carga (Ta₂O₅), ya que después de ser laminado se observaron pequeños grumos de material aglomerado, lo que pudo ocasionar bloqueo al momento del mecanismo de Grotthuss donde los protones “saltan” de un sitio iónico hidrolizado a otro a través de la membrana (Wang *et al.*, 2010).

Según lo establecido por Gunduz en 2001, y lo dicho por Klayson, *et al.*, en 2011, la capacidad de intercambio iónico debe aumentar con la sulfonación y a su vez con el tiempo de sulfonación. Sin embargo, en la experimentación al aumentar el tiempo de sulfonación, se evidenció una disminución del intercambio iónico, lo que se puede atribuir al aumento de sitios disponibles para la conducción de protones en la red polimérica que supone la presencia de los grupos sulfónicos en la misma (Park *et al.*, 2011). No obstante, las membranas sulfonadas, presentaron una capacidad de intercambio más bajo que la membrana sin modificación, lo que se pudo ser debido a un cambio en la polaridad del PES después de ser expuesto a grupos sulfónicos; la introducción de los grupos sulfónicos en las cadenas poliméricas pueden conllevar a una alteración en el orden de las moléculas en su estado de agregación normal, debido a que la polaridad del grupo altera la cohesión de las cadenas poliméricas (Dai *et al.*, 2007).

Analizando el IEC con la capacidad de retención de agua, se puede ver que, para los valores más altos de retención de agua los valores de IEC disminuyen, situación que se puede dar debido a la obstrucción en la membrana por la formación de moléculas hidrofóbicas en los espacios libres que dejan las cadenas poliméricas, evitando que se dé la difusión que ocurre a través del mecanismo de transporte vehicular de protones (Espeso, 2016).

5.2.2.2. Conductividad protónica

La conductividad protónica se obtuvo con el equipo de impedancia, mediante la medida en corriente alterna (ac) en el rango de frecuencias $20 < f < 5 \times 10^6$ Hz, empleando un voltaje de 0.5V. Las membranas, previamente se colocaron entre dos electrodos acoplados al impedancímetro Wayne Kerr. Se controló la temperatura con nitrógeno líquido (QUATRO de Novocontrol) con un error de ≈ 0.1 K en cada barrido de frecuencias, a condiciones secas y temperatura ambiente.

La conductividad protónica es una de las medidas más importante en las membranas de intercambio protónico, debido a que esta determina la capacidad que tienen las mismas para conducir protones H^+ , de igual manera se asocia con la eficiencia de la celda ya que se relaciona con la caída de voltaje que se produce a través de la membrana lo cual vendrá a ser la resistencia que poseen las membranas, siempre y cuando tenga condiciones de temperatura y humedad ideales (Navarro, A., 2008).

Para calcular la conductividad se tuvo en cuenta los datos de frecuencia y ángulo de fase obtenidos de la prueba de impedancia con el fin de realizar el diagrama de Nyquist del cual se obtiene la resistencia, que se usó para calcular la conductividad, como se planteó en la metodología y el Anexo F. En este caso se calculó la conductividad para las muestras sulfonadas, debido que estas presentaron un comportamiento conductor y apropiado al momento de realizar del diagrama, para las muestras sin sulfonar el problema en el gráfico puede atribuirse a que los datos arrojados no alcanzaron el límite de bajas frecuencias y por lo tanto no se observó el semicírculo que permite la toma de los datos (Ver Anexo F), adicional a esto la temperatura de

trabajo para estas membranas no era la adecuada, se recomienda aumentar la temperatura de la prueba para producir un aumento en la conductividad (Ortiz, A., 2005).

En la Tabla 9 se muestran los valores de cada uno de los parámetros y de la conductividad para las muestras, se puede observar que la membrana sulfonada a 1.5 horas y 0.5% de carga, presenta el valor más alto de conductividad, el cual es 1.9×10^{-5} S/cm valor mayor a la Nafion® 117 bajo condiciones secas y a 100°C es de 5.3×10^{-6} S/cm (Montoneri, *et. al*, 2010), la conductividad de la membrana calculada se determinó a 38°C, a mayores temperaturas se favorece la conductividad protónica de las membranas haciendo que los electrones se desordenen por el efecto térmico provocado por un aumento en las vibraciones de los iones que facilitan el transporte de las cargas (Sorensen, 2005). Sin embargo, al comparar con membranas de Nafión a condiciones de humedad y temperatura se observa que este valor todavía es muy pequeño, esto se atribuye a las condiciones de humedad y temperatura que son influyentes en esta prueba, en este caso, se trabajó a temperaturas más bajas que en las membranas de Nafión (Fernández, 2008), lo que indica que los grupos sulfónicos no se distribuyeron uniformemente en la matriz polimérica, ocasionando la formación de clústers orgánicos (Dai, H., *at. al*, 2007). Se observa que la adición de grupos sulfónicos no muestra un comportamiento definido en este parámetro, pero a mayor tiempo de sulfonación aumenta un poco la conductividad, debido a que ésta depende en gran manera de la capacidad de absorción de agua y de la concentración de grupos funcionales dentro de la matriz polimérica (Tripathi, B., 2009).

Tabla 9. Valores de conductividad protónica.

MUESTRA	d (cm)	S (cm2)	Rb(KΩ)	σ (S.cm⁻¹)
S1h	0,075	0,4071	$1,76 \times 10^7$	1.12×10^{-8}
S1hC0,5%	0,045	0,4071	$7,80 \times 10^4$	1.42×10^{-6}
S1hC0.5%	0,04	0,4071	$5,35 \times 10^6$	$1,90 \times 10^{-6}$
S1,5h	0,04	0,4071	$1,69 \times 10^4$	5.81×10^{-6}
S1,5hC0.5%	0,045	0,4071	$5,83 \times 10^3$	1.90×10^{-5}
S2hr	0.5	0.4071	$5,35 \times 10^6$	$2,30 \times 10^{-8}$

S2hC0,5%	0,05	0,4071	$6,55 \times 10^4$	$1,87 \times 10^{-6}$
S2hC1%	0,05	0,4071	1.17×10^4	9.45×10^{-6}

La conductividad de las membranas no cambia por la presencia de las cargas inorgánicas como resultado de su presencia en la región hidrofóbica donde podrían actuar como puentes hidrofílicos entre los clusters hidrofílicos (Fernández, 2008). La adición de la carga a las membranas realizadas en esta investigación no favoreció la prueba, sin embargo se estima según otras investigaciones que realizar una hidratación previa de las mismas favorece la prueba de impedancia, ya que a humedades relativas bajas el valor de la conductividad es muy bajo, además un aumento de la temperatura también beneficiaría la prueba de impedancia presentando mayores valores de conductividad protónica debido a que esto provoca que los electrones se desordenen y se genere un aumento en las vibraciones de los iones que promueven el transporte de las cargas (Muthumeenal, A., 2016).

Por otra parte, los valores de conductividad protónica a de las membranas ácidas implican la disociación de los protones de los grupos SO_3H y su transporte a través del agua y los grupos fijos SO_3^- . Así pues, la conductividad depende de la absorción de agua y de la capacidad de intercambio iónico, es por ello, para una mejor conductividad podría realizarse esta prueba como lo indica Espeso Iván en 2016, con el uso de una celda con una cámara climática que permite alcanzar elevados porcentajes de humedad relativa o usar una celda de vasos comunicantes, la cual se encuentra sumergida en una disolución de electrolito o una disolución de ácido clorhídrico. Consecuente, otra mejora sería simular las condiciones reales de las CDC, es decir alimentarla con H_2 como combustible para garantizar el transporte de los protones a través de un electrolito polimérico hacia el cátodo (MEA), mientras que los electrones viajen mediante un circuito externo (Rico Arturo, 2017).

5.2.3. Estabilidad oxidativa

Se realizó la prueba de estabilidad oxidativa para cada una de las membranas, muestras con dimensiones de 1 cm² fueron sumergidas en una solución al 37% de peróxido de hidrógeno, para determinar la pérdida de peso durante 7 días, los resultados se observan en la Figura 14.

A través de la gráfica se puede ver que la muestra sin modificar es la más estable, debido que mantiene su peso durante el transcurrir del tiempo, al igual que las muestras cargadas con pentóxido de tantalio, que no presentan una variación de suma importancia en su peso, mientras que en las muestras sulfonadas se observa al inicio de los días una caída de peso bastante notable.

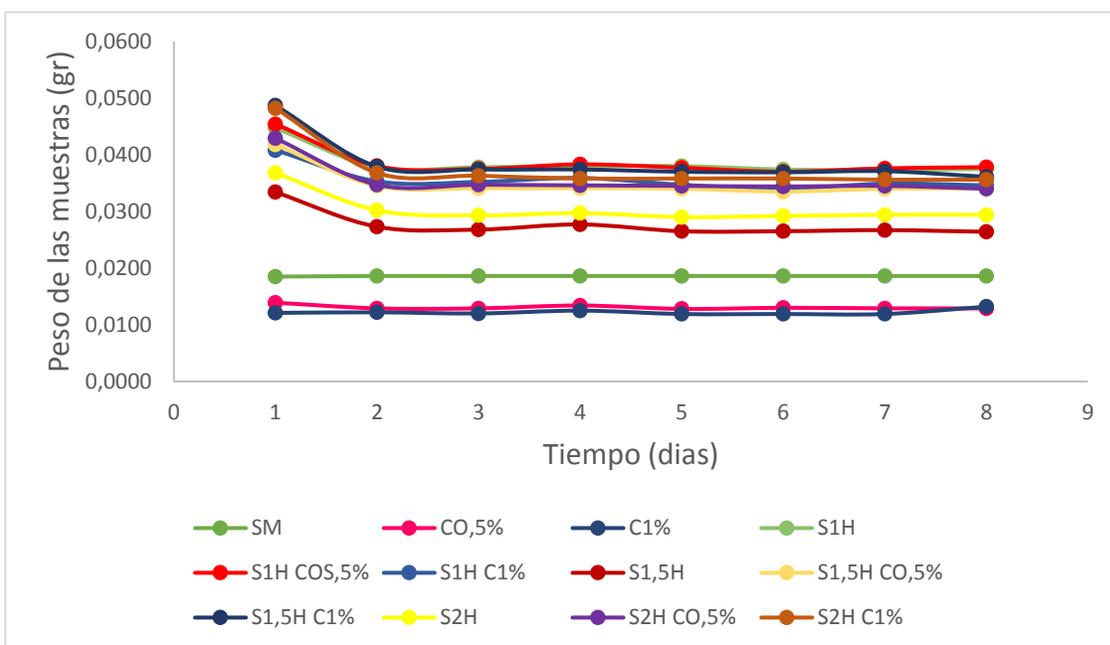


Figura 14. Resultados de la prueba de estabilidad oxidativa.

La estabilidad de la membrana sin modificar se debe a excelente estabilidad oxidativa propia de la estructura molecular rígida del PES (Dai, H., *at. al*, 2007). La adición de pentóxido de tantalio no afecta la estabilidad de las membranas puesto que una de las características del tantalio es que es bastante resistente a la corrosión, por lo cual este material les proporciona

a las membranas una gran resistencia, además de su buen comportamiento en altas temperaturas (Subramanian, *et. al*, 2008).

Por otra parte, las membranas sulfonadas y sulfonadas cargadas muestran una variación del peso al inicio de la prueba, si bien, es sabido que los grupos sulfónicos le confieren a la membrana una mayor resistencia, lo cual se atribuye a la estructura molecular rígida que no se daña seriamente por la introducción de grupos sulfónicos, además la degradación de las cadenas poliméricas se vuelven estables por la introducción de grupos sulfónicos confirmando estabilidad química resistencia frente ambientes oxidantes (Dai, H., *at. al*, 2007), en este caso si se llega a reflejar dicha estabilidad y resistencia a medios oxidativos como lo es el peróxido de hidrógeno, lo que sucede al comienzo, es que las muestras sufren esta pérdida de peso, debido a la metodología utilizada en la síntesis de las membranas sulfonadas, estas sufren un hinchamiento que produce la formación de poros en los cuales se acumula algo de humedad, y como las muestras después de sumergidas son secadas en un horno esta humedad es retirada de las membranas, reflejándose esta pérdida de peso en la gráfica, de ahí en adelante es evidente que el peso de las mismas se mantiene a lo a lo largo de la prueba, logrando una mejor estabilidad al finalizar los días de la prueba. Analizando el porcentaje de tolerancia al H_2O_2 mostrado en el Anexo E se puede evidenciar a mayor tiempo de sulfonación se tiene una mejor estabilidad de la membrana frente a la oxidación, lo que es favorable para una celda de combustible.

5.2.4. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) se utilizó para la comprobación de la reacción de sulfonación de los polímeros, así para determinar los grupos funcionales con el fin de deducir las estructuras moleculares (Bogusz, *et.al*, 2019). Las tensiones y vibraciones de los enlaces del PES para cada una de las membranas sintetizadas se pueden ver en la Figura 15, las cuales se encuentran agrupadas por tiempos de sulfonación a 1, 1.5 y 2 horas con su respectiva modificación de adición de carga, donde se puede apreciar que en todas las muestras en la región comprendida entre 3000 y 3150 cm^{-1} son picos

propios del estiramiento del enlace C-H presente en la poliétersulfona, confirmando que el PES está presente en estas muestras (Belfer *et al.*, 2000; Rahimpour *et al.*, 2008). Picos cercanos a 1250 y 1235 cm^{-1} para cada una de las gráficas se pueden asociar al estiramiento del enlace C-O-C del éter aromático presente en las membranas (Zhu, *et. al*, 2015). En el pico 1011 cm^{-1} se puede observar la deformación del enlace aromático C-H en el para-sustituido, y el estiramiento del doble enlace C=C en los picos 1576 y 1484 cm^{-1} característico del copolímero polietersulfona. (Formoso, F., 2014).

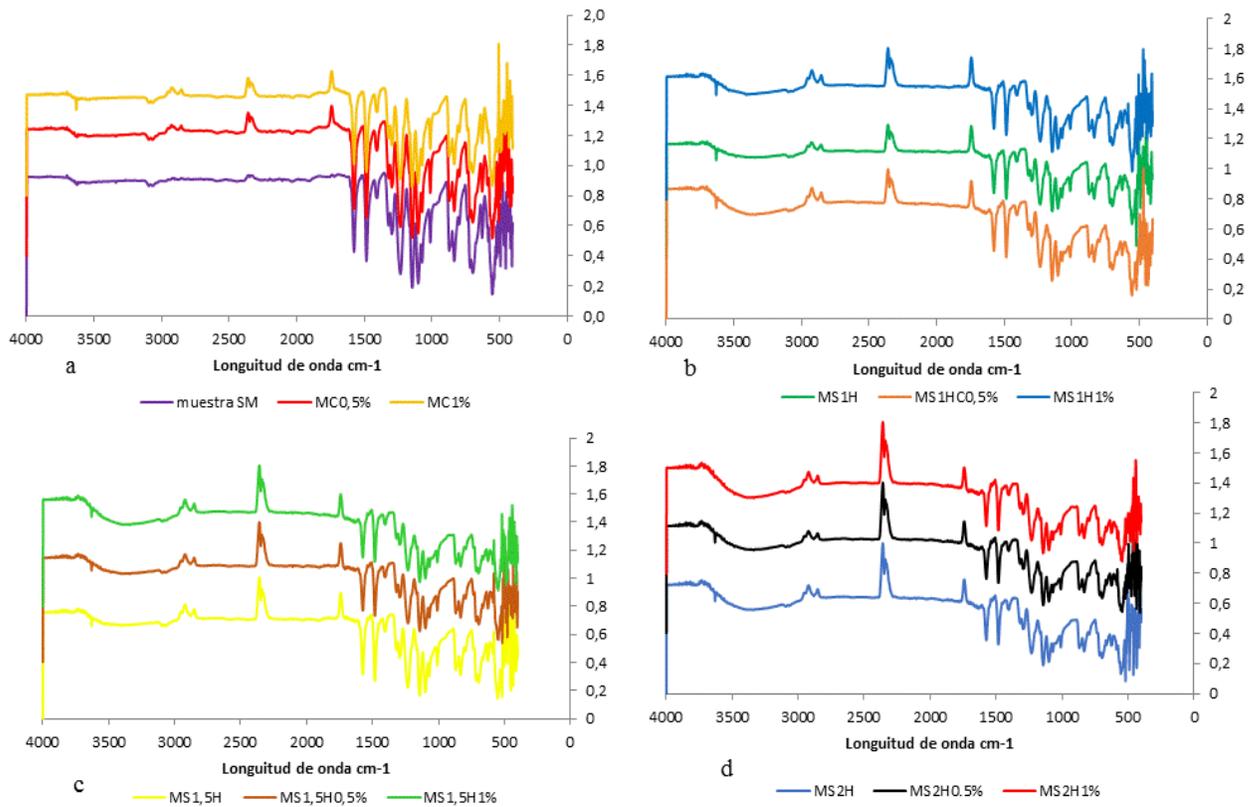


Figura 15. Espectroscopía Infrarrojo FTIR de: a) membrana sin modificar (SM), membrana cargada al 0.5% (MCO.5%), membrana cargada al 1% (MC1%) b) membranas sulfonada a 1h (MS1H), membranas sulfonada a 1h cargada 0.5% (MS1HC0.5%), membranas sulfonada a 1h cargada a 1% (MS1HC1%) c) membrana sulfonada a 1.5 h (MS1.5H), membrana sulfonada a 1.5 h cargada 0.5% (MS1.5HC0.5%), membrana sulfonada a 1.5 h cargada a 1% (MS1.5HC1%), d) membrana sulfonada a 2h (MS2H), membrana sulfonada a 2h cargada a 0.5% (MS2HC0.5%), membrana sulfonada a 2h cargada a 1% (MS2HC1%).

En todas las gráficas de la Figura 15, se observan picos cercanos a 3500 y 3700 cm^{-1} los cuales son atribuidos al estiramiento de los grupos OH correspondientes al agua, su

intensidad denota la baja concentración de este compuesto en las membranas, (Belfer *et al.*, 2000; Rahimpour *et al.*, 2008), por otra parte la variedad de picos que se encuentran cercanos a 1146, 1297, y 1320 cm^{-1} corresponden al estiramiento del doble enlace S=O característico del grupo sulfona (Formoso, F., 2014), el estiramiento simétrico y asimétrico del doble enlace S=O=S se atribuye al pico cercano a 1045, 1090 cm^{-1} al igual que los picos cercanos al 705 cm^{-1} se le asigna al enlace sencillo S-O de la poliétersulfona sulfonada (Elakkiya, *et. Al* 2018).

Las membranas que han sido modificadas con la adición de diferentes concentraciones de pentóxido de tantalio se observan los espectros en la Figura 15, para cada tiempo de sulfonación, se observan vibraciones en el rango de 400 y 1000 cm^{-1} correspondientes a los enlaces O-Ta en el pico 880 cm^{-1} y Ta-O-Ta en el pico 60 cm^{-1} correspondientes al pentóxido de Tantalio, (Subramanian, Ndiege, Seebauer, Shannon & Masel, 2008; Bogusz, Zuchora, Sencadas, Tehei, Lerch, Thorpe, Rosenfeld, Xue Dou, Liu, & Konstantinov, 2019).

Para las muestras sulfonadas se observa un ancho de banda en la región cercana a 3460 cm^{-1} asignado a la vibración del enlace O-H de los grupos sulfónicos que interactúan con la estructura molecular del agua (Bogusz, *et.al*, 2019), una nueva frecuencia se observa también en la región cercana a los picos 1090 cm^{-1} y 1135 cm^{-1} los cuales son picos que se atribuyen a la vibración asimétrica y al extensión simétrica de los grupos sulfónicos SO₃H (Realpe, *et. al.* 2014).

5.2.6. Pruebas mecánicas

Los resultados de las propiedades mecánicas la resistencia a la tensión o rotura (N) y el máximo desplazamiento (mm) de la membrana, se pueden ver en la Figura 16 y 17, donde muestra que al aumentar la carga inorgánica aumenta la resistencia a la rotura y la elongación de la membrana, lo que puede deberse a la incorporación de las partículas del Ta₂O₅ en el seno del polímero y modifica de manera favorable las propiedades mecánicas del copolímero Kumar *et al.*, 2009).

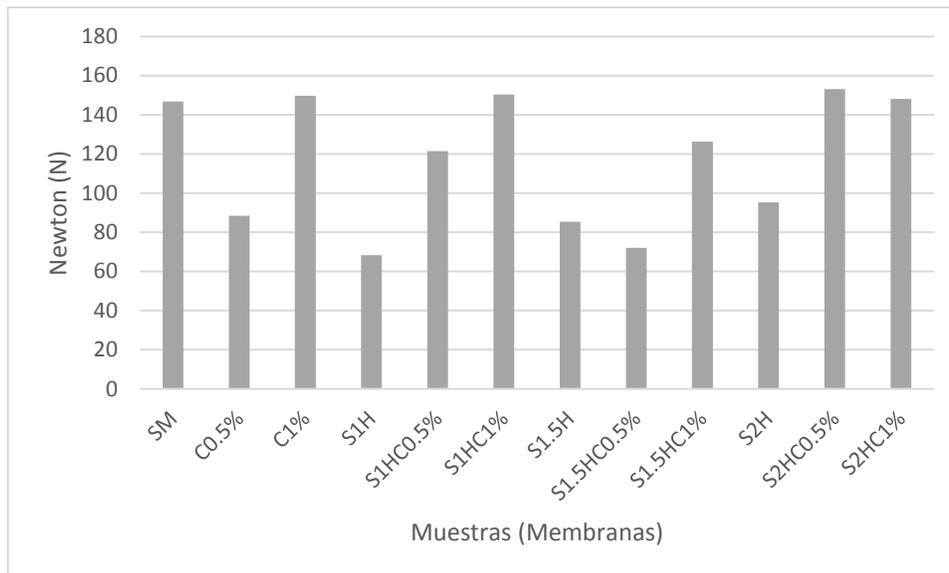


Figura 16. Resultados de la prueba a la rotura.

Por su parte, la sulfonación es una modificación que altera las propiedades mecánicas del copolímero, ya que la introducción de los grupos sulfónicos en las cadenas poliméricas puede conllevar a una alteración en la cohesión de estas debido a su polaridad por sus largas cadenas ramificadas, dando como resultado una menor resistencia a la tensión y menor elongación del polímero modificado (Dai *et al.*, 2007).

Por lo anterior, es correcto afirmar que la sulfonación modifica de manera desfavorable las propiedades mecánicas del polímero tratado, mientras que la carga modifica de manera benéfica las propiedades mecánicas de polímero, razón que se puede asociar a la red cristalina del L-Ta₂O₅ que está formada por cadenas por grupos octaedros y vértices del material, que aportan en la dureza del anterior (Climent & Castella, 1997), además el pentóxido de tantalio es casi insoluble, excepto para bases fuertes y ácidos, lo que permitió que fuera soluble en el agente sulfonante y así las membranas sulfonadas con carga incrementará la fuerza de rotura.(Bogusz, *et. al.*, 2019)

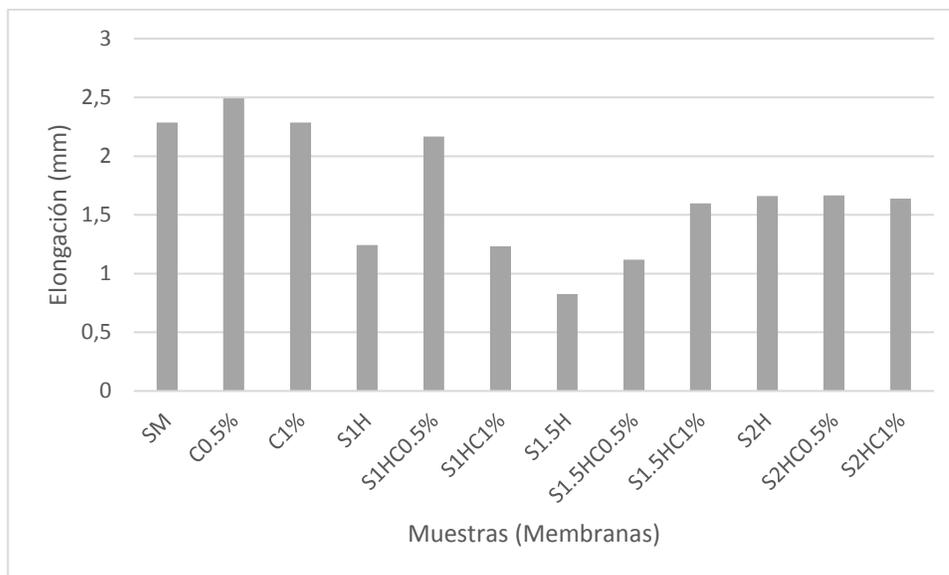


Figura 17. Resultado de la prueba máximo desplazamiento.

Las membranas con mayor retención de agua presentan menores valores en sus propiedades mecánicas, lo que pudo deberse a que la demasiada agua resulta un exceso de hinchazón de la membrana y alteración de las cadenas poliméricas, lo que permite determinar si una membrana es de interés comercial en la industria de las celdas de combustible (Luo *et al.*, 2012).

5.3. MONTAJE DE LA MEA Y PRUEBA DE DESEMPEÑO DE LA MEMBRANA EN UNA CELDA DE COMBUSTIBLE

Para realizar el montaje de la MEA en la celda de combustible y evaluar el desempeño de las membranas polimérica, primero se realizó un análisis estadístico ANOVA con el fin de estudiar las incidencias de las modificaciones de la membrana en las propiedades de ésta y así escoger la que mejor caracterización presente, después se procede a ensamblar la membrana en una MEA.

5.3.1. Análisis Estadístico ANOVA y escogencia de la membrana

Se realizó el análisis estadístico ANOVA para estudiar la incidencia de los factores: carga (pentóxido de tantalio), tiempo de sulfonación y combinación carga – sulfonación en la membrana polimérica a base de PES y DCM en cada propiedad, mediante el software Statgraphics Centurión XVII.I, con el fin de escoger las muestras con mejores características para el evaluar su desempeño en la celda de combustible. La Tabla 10 muestra los resultados del análisis de varianza multifactores para identificar la incidencia de los factores en cada variable de respuesta.

Tabla 10. Análisis de varianza para la incidencia de los factores en las variables de respuesta.

Fuente/Prueba	A: Tiempo de sulfonación					Total (Corregido)
	B: Carga	AA	AB	BB		
Valor P						
Capacidad retención de agua	0.7516	0.9447	0.1646	0.7398	0.5978	
Intercambio iónico	0,0009	0.7940	0.0028	0.1936	0.3079	
Estabilidad oxidativa	0,0101	0.6396	0.0143	0.1837	0.8409	
Rotura	0.9295	0.0786	0.1779	0.5851	0.5177	
Elongación máxima	0.0286	0.4607	0.0159	0.7447	0.02423	
Conductividad protónica	0.2949	0.1124	0.4279	0.2078	0.5676	

P*: prueba la significancia estadística de cada efecto comparando su cuadrado medio contra un estimado del error experimental.

De acuerdo a lo obtenido con este análisis y los diagramas de Pareto estandarizado para cada prueba, en la Tabla 10 y (Ver Anexo G) se observa que tres valores de P están por debajo de 0.05, por lo que se establece que tanto la sulfonación como la interacción de ella misma,

resultaron ser estadísticamente significativos sobre esas pruebas y tienen un efecto estadístico con un 95.0% de nivel de confianza.

Para el intercambio iónico el efecto negativo predominante sobre el factor tiempo de sulfonación indica un aumento en el intercambio iónico, se alcanza para valores bajos del tiempo de sulfonación. Un comportamiento similar se aprecia para la estabilidad oxidativa; en tanto para los factores tiempo de sulfonación e interacción con el mismo, se registra un efecto positivo, señalando que un aumento de sus valores permite alcanzar mayor estabilidad de la membrana preparada frente a la oxidación, lo cual se puede comprobar en el anexo E donde se presentan gráficamente lo mencionado anteriormente. Para la prueba de elongación máxima el tiempo de sulfonación tiene un mayor efecto sobre esta prueba mecánica, dejando en evidencia que entre menor tiempo pase la membrana expuesta a los grupos sulfónicos afecta positivamente la elongación, y por ende hace que la membrana se vuelva más interesante comercialmente.

Los factores tiempo de sulfonación y carga no tienen incidencias significativas en las pruebas de capacidad de retención de agua y rotura, debido a esto estadísticamente se puede decir que todas las membranas presentan características similares respecto a estas dos variables de respuesta estudiada.

En este caso fue necesario analizar los efectos importantes para cada variable de respuesta, ver anexo G, donde se observó que la capacidad de intercambio iónico obtiene mejores resultados a bajos tiempos de sulfonación, aunque para valores intermedios de carga, los IEC no son los mejores, la interrelación de los anteriores factores es una alternativa aceptable. Igualmente analizando la rotura, retención de agua y estabilidad oxidativa se tiene que los valores más altos fueron obtenidos con un tiempo de sulfonación y carga intermedio. Al mismo tiempo se analizaron los efectos de los factores en la elongación y la conductividad protónica, obteniendo que para tiempos negativos de sulfonación y carga intermedia se obtienen buenos resultados desplazamiento de la membrana cuando es sometida a un esfuerzo, mientras que, para tener un alto paso de protones por la membrana, se requieren

que la sulfonación se realice en valores de tiempos intermedios a altos, al igual que el porcentaje de la carga inorgánica.

En virtud de los resultados del diagrama de Pareto, los efectos estadísticos en cada una de las variables de respuesta y comparando con la literatura tenemos que una buena membrana, es la que asemeja sus propiedades a la membrana Nafión 117, Tabla 11, donde debe tener altos valores de conductividad tanto IEC como protónica, además de buenas propiedades mecánicas, capacidad de retención de agua y contar con una pérdida de peso constante al estar sometida a una solución química o altos porcentajes de tolerancia al peróxido de hidrógeno (Epifanio, *et. al*, 2010). Teniendo cuenta lo anterior, se escogió una membrana polimérica que equilibra todas las características, la membrana sulfonada a 1.5 horas cargada a 0.5% de Ta₂O₅, ya que tiene valores de conductividad aceptables, IEC de 1.78 meq/g valor relativamente alto comparado con la membrana comercial de referencia y una conductividad protónica de 1.9×10^{-5} S/cm, un valor más alto comparado con la membrana de Nafión® 117 bajo condiciones secas es de 5.3×10^{-6} S/cm (Montoneri, *et. al*, 2010), se debe tener una buena capacidad de retención de agua 34.51% para permitir un comportamiento positivo el intercambio de protones, como ocurrió (Samberan *et al.*, 2013). Analizando las pruebas mecánicas se tiene que la muestra debe soportar 71.9 Pa (0.719 MPa) para poder experimentar rotura y un desplazamiento de 1.12 mm cuando es sometida a tensión; considerando los resultados del porcentaje de tolerancia al peróxido de hidrogeno presentado en el Anexo E, tiene una pérdida de peso estable indicando un 3.13% de tolerancia frente a la oxidación, indicando que esta muestra podría ser un buen prospecto para probar en una celda de combustible ya que es resistente a la degradación química que puede ocurrir tanto en el ánodo o en el cátodo principalmente por la formación de radicales HO• o HO₂•, que pueden atacar la cadena principal del polímero que conforma la membrana durante el funcionamiento en la CDC, (Kerres *et al.*, 2006). Por otra parte, los valores de conductividad protónica de la membrana ácida son bajos, para la membrana escogida, pero esta propiedad implica la disociación de los protones de los grupos SO₃H y su transporte a través del agua y los grupos fijos SO₃⁻. Así pues, la conductividad depende de la absorción de agua y de la

capacidad de intercambio iónico, por ende, la membrana escogida presenta buenos valores en estas propiedades (Espeso I., 2016).

Tabla 11. Propiedades de la membrana Nafion 117. (Monsalve & Gonzales, 2017; Yang, et. al, 2003; Datasheet FuelCellStore, 2019)

Propiedad	Valor
Conductividad Protónica	0.0392 S/cm
Capacidad de intercambio iónico	0.996 meq/g
Capacidad de retención de agua	41%
Espesor	0.183 mm
Rotura	34Mpa

5.3.2. Prueba de la membrana en una celda de combustible.

La evaluación de la membrana sulfonada a 1.5h y 0.5% de carga Ta₂O₅ y la membrana comercial Nafion 117, se llevó a cabo mediante la obtención de valores de corriente y voltaje (tensión) con las siguientes condiciones de operación:

Reactivo en el ánodo: Hidrógeno (H₂)

Reactivo en el Cátodo: Oxígeno (O₂)

La Figura 18, muestra la evaluación de la membrana sulfonada a 1.5h y cargada a 0.5% de Ta₂O₅ donde consta de 2 pruebas de generación de energía (voltaje) a diferentes condiciones, ver Tabla 13, adicional se comparan las pruebas de generación de energía con la membrana comercial Nafion 117. Las condiciones se tomaron en base a los experimentos realizados por Gutiérrez *et al.*, 2005, Hernández, 2004 y Molina, 2012.

Tabla 12. Condiciones de operación de las pruebas.

No. Prueba	Gases	F(SCFH)	Presión Bar	Observación
PRUEBA 1	O ₂	0,2	0.0015	Humidificada
	H ₂	0,4	0.003	

PRUEBA 2	O ₂	0,4	0.003	Humidificada
	H ₂	0,8	0.006	
NAFION 117	O ₂	0,4	0.003	Humidificada
	H ₂	0,8	0.006	

En la Figura 18 se muestra el comportamiento de la membrana sulfonada 1.5h cargada con Ta₂O₅ 0.5% y la Nafión 117 con respecto al voltaje a lo largo de 240 segundos, mostrando valores máximos de 0.459V para membrana S1.5HC0.5% en la prueba2, comparada con la Nafion 117 que fueron 1.02V, y comparados con estudios de investigadores como Diana Molina en el 2012 quien probó una membrana de quitosano con electrodos de tela carbón 10% Pt y 90% Peso carbón vulcanizado obteniendo 0.83V y la investigación de Francisco Pinar en 2012 que obtuvo potenciales de 0.6V para membranas de Polibenzimidazol (PBI) con 2% TiO₂ y electrodos 40% Pt, se tienen valores aceptables del potencial. Cotejado con el valor máximo teórico de potencial 1.23 V la membrana presentó 37.31% de eficiencia, lo que pudo deberse a que la celda no logró drenar el agua formada, o una baja presión de entrada de los gases, y la presencia de impurezas en estos (Hernández, 2004).

Adicional se puede notar que en la membrana S1.5HC0.5% los valores de tensión tienden a caer, a diferencia que la membrana la Nafion 117 que suben hasta mantenerse en su máximo valor generado, lo que indica que el potencial de operación de la celda disminuye con mayor rapidez a medida que aumenta el tiempo de uso, permite concluir que los sobrepotenciales de activación y óhmico de la celda construida son mayores (Gutiérrez, *et. al.*, 2005).

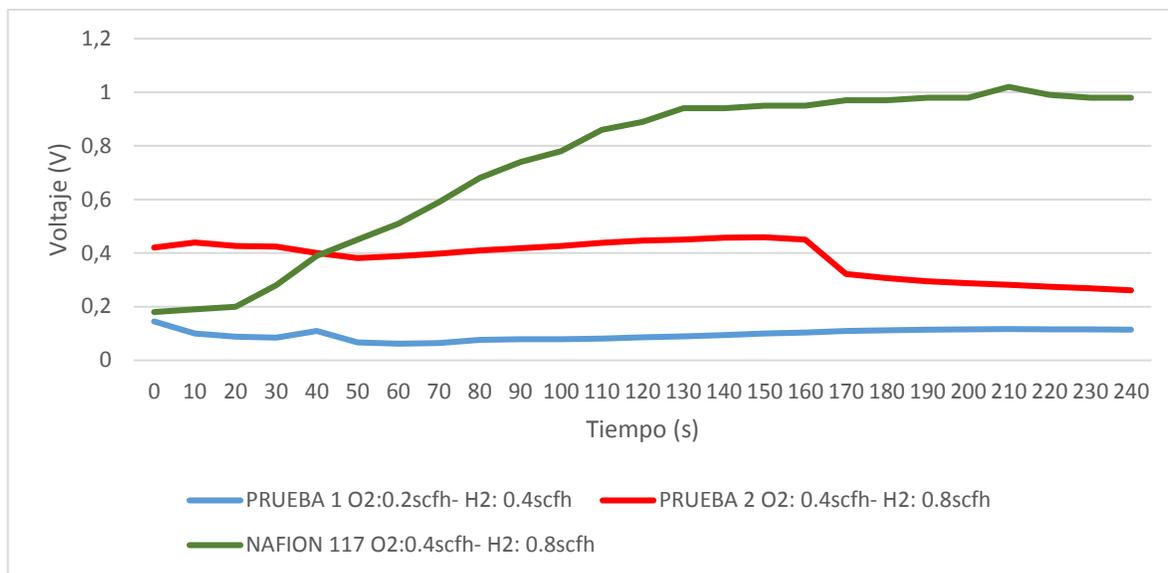


Figura 18. Evaluación de la membrana S1.5Hc0.5% y Nafion 117.

Ya que a temperatura del entorno de la pila de combustible ha demostrado tener una influencia muy notable en su comportamiento, tanto de cara a la necesidad de humedecer el sistema como a forzar su refrigeración y mejorar su desempeño (Mayandía, 2009; Lee, *et. al.*, 1999), se humidificó la membrana varias veces logrando aumentar el potencial en la prueba la cual tiene un flujo para el O₂ de 0.4 pies cúbicos estándares por hora (sus siglas en ingles SFCH) y para el H₂ de 0.8 pies cúbicos estándares por hora después de ser aumentado y humidificado por segunda vez, el voltaje alcanzo 0.45 V, corroborando la afirmación anterior.

Con respecto al flujo de gases, en la Figura 18 que presenta el desempeño de la membrana S1.5HC0.5% y la Nafion 117 a diferentes flujos; las condiciones de la prueba 2 permitieron un desempeño estable y la generación de energía de 0.45 V en la celda, comparado con la prueba 1 en la que solamente se generó 0.14V al inicio y después el valor cayó, razón que pudo deberse que para flujos demasiado pequeños, la concentración de gases es mínima y el agua contenida se evapora demasiado lento, ocasionando que los electrodos se inunden y evita que los reactivos no alcancen el catalizador y la reacción se detenga, además, la presión en la celda disminuya y el desempeño de la membrana se ve afectado, (Molina, 2012). Por el

contrario, para flujos altos, los gases no tendrían un tiempo mínimo necesario para que estén en contacto con los catalizadores, el agua se evapora más rápido, causando que la membrana se seque, ésta a su vez se agrietaría por el aumento de la resistencia a través suyo y ocasionando un "corto circuito" de gas donde el hidrógeno y el oxígeno se combinan directamente, generando calor que dañaría la celda de combustible (Li, Sabir & Park, 2007).

CONCLUSIONES

Se puede concluir que para sintetizar las membranas poliméricas tanto las modificadas con agente sulfonato como con carga inorgánica es necesario tener en cuenta que los volúmenes de solución se mantengan para obtener membranas con espesores similares.

Para determinar la morfología, estructura, conductividad y resistencias mecánicas de las membranas poliméricas se realizaron caracterizaciones fisicoquímicas y mecánicas obteniendo como resultado un aumento en las propiedades comparadas con la membrana sin modificar, indicando que estas alteraciones tienen resultados favorables en el PES, ya que la introducción de grupos sulfónicos permite incrementar la conductividad, sin embargo a mayor porcentaje de carga en las membranas, estas presentaron incrementos en las propiedades mecánicas y en la estabilidad oxidativa en comparación con las muestras no modificadas mediante esta técnica. La adición de pentóxido de tantalio, incrementa ligeramente las propiedades comparado con la membrana sin modificar debido a su alta hidrofilia que mejora la captación de agua y por ende facilita el movimiento de los iones, mejorando la conductividad protónica del material. Sin embargo, no presenta resultados favorables en la IEC de las muestras, las cuales disminuyen con la adición de la carga, debido a una sobresaturación de la membrana impidiendo que en esta no se presente de manera adecuada la transferencia de protones a través de la membrana principalmente mediante dos métodos de conducción de protones conocidos como el mecanismo de Grotthuss y el mecanismo vehicular

Se concluye que, el efecto de la sulfonación ha sido favorable para las membranas, pero se debe resaltar que al exponer el polímero a tiempos prolongados de exposición con grupos sulfonados las propiedades como la conductividad aniónica pueden verse favorecida debido a la disociación de los protones de los grupos SO_3H y su transporte a través del agua y los grupos fijos SO_3^- . Mientras que las propiedades mecánicas, la absorción de agua y la capacidad de intercambio iónico presentan mejores resultados a tiempo de sulfonación y contenidos de carga bajos.

La conductividad de las membranas no cambió por la presencia de las cargas inorgánicas como resultado de su presencia en la región hidrofóbica donde podrían actuar como puentes hidrofílicos entre los clusters.

Se puede decir que la incorporación del pentóxido de tantalio mejora levemente las propiedades mecánicas, sin embargo, la combinación sulfonación- carga disminuyó la resistencia a la ruptura y deformación a la tracción, un comportamiento similar presentado en otras investigaciones.

De la conductividad protónica de las membranas que fue determinada mediante la prueba de espectroscopia de impedancia electroquímica obteniéndose el valor más alto en condiciones secas y temperatura ambiente de 1.9×10^{-5} S/cm, el resultado es similar al registrado por membranas sintetizadas en otras investigaciones en condiciones similares y al valor de la membrana de Nafion 117 bajo condiciones secas es de 5.3×10^{-6} S/cm. Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en todas las pruebas realizadas, las membranas sulfonadas – cargadas podrían tener potencial para su uso como electrolito en celdas de combustible de intercambio protónico.

La modificación de la membrana en su mayoría no mostró mejores resultados que la membrana comercial Nafion 117, ya que presenta un valor más bajo en la conductividad protónica a condiciones reales, un valor 3 veces mejor en la prueba de IEC y valores más bajos en las propiedades mecánicas.

Por otro lado, de la evaluación de desempeño de la membrana polimérica en la celda de combustible, se concluye, que el voltaje aumentó al incrementar el flujo de gases y humidificar el sistema, obteniendo que el potencial generado por la celda es aceptable con un valor de 0.459 V, aunque comparado con la Nafion 117 es bajo, además muestra una alternativa para determinar que las membranas soportan las condiciones de operación de las CDC.

Se comprobó que es necesaria la activación de la membrana de polietersulfona ya que su estructura física, al no estar activada y no estar hidratada, es débil; mientras que estar activada el voltaje generado aumenta, para mejores desempeños se debe perfeccionar la activación de esta.

RECOMENDACIONES

Para mejorar las futuras investigaciones se recomienda:

Para la síntesis de la membrana a base del polímero PES, buscar de un disolvente diferente al diclorometano para mayor facilidad de mezcla, puesto que la polietersulfona es parcialmente insoluble en DCM al igual que la carga pentóxido de tantalio, una opción sería la planteada por Guan, et. Al, 2005, la de usar concentraciones de ácidos como clorosulfónico y ácido sulfúrico como disolvente.

Probar otro tipo de carga inorgánica diferente al pentóxido de tantalio, como la incorporación de nanopartículas de algún metal, y variar la cantidad de la misma, con el fin de obtener el porcentaje óptimo a agregar, ya que después de cierto nivel de saturación el rendimiento de la membrana disminuye por el bloqueo a los grupos sulfónicos y así obtener mejores resultados en las caracterizaciones.

En cuanto al estudio de la síntesis del polímero, se debe tener más puntos de referencia, es decir, intervalos más pequeños de tiempo en lo que se refiere al tiempo de sulfonación del polímero e igualmente modificar sus cantidades del agente sulfonante, para poder construir relaciones lógicas con mayor precisión.

Realizar las mediciones de conductividad protónica de las membranas con una hidratación previa y a mayores temperaturas, para simular las condiciones de operación en una celda de combustible y así favorecer la conductividad protónica de las membranas haciendo que los electrones se desordenen por el efecto térmico, provocando un aumento en las vibraciones de los iones que facilitan el transporte de las cargas (Sorensen, 2005; Muthumeenal, A., 2016) y por tanto la membrana que se pruebe tendrá una conductividad más cercana a la membrana comercial, como las pruebas realizadas en las investigación de Molina, 2012 donde propone activar las membranas antes de cada prueba de impedancia y variar su temperatura y el flujo de hidrógeno en la celda para simular las condiciones de una CDC.

Respecto a la conductividad protónica sería interesante obtener valores como lo propuesto por Ivan Espeso, 2016, en su investigación sobre Optimización de la medida de conductividad en membranas poliméricas para pilas de combustible, usando celdas de tipo vasos comunicantes, las cuales simulan las condiciones de trabajo de una CDC.

Se recomienda hacer pruebas de polarización de las membranas fabricadas en una celda de combustible conectada a un sistema computarizado para verificar la resistencia al ensamblaje y eficiencia en la producción de electricidad, de manera cuantitativa, y más real para ser comparada con otras investigaciones que realizan lo mismo. Conjuntamente garantizar que el hidrógeno no tenga impurezas que bajan el potencial de la celda de combustible. Además, sería interesante realizar las pruebas en un arreglo eléctrico de celdas en serie para tener un voltaje de aplicación práctica

Un factor importante en la variación de valores de las pruebas fisicoquímicas podría ser el espesor de las membranas, lo que se propone establecer un rango de espesores o un determinado volumen de solución en el casting para lograr espesores similares, y así disminuir las variaciones a la hora de medir cada una de las propiedades del material.

Respecto al diseño y construcción de la celda es importante tomar en cuenta, si se utiliza un material no conductor, porque se debe incluir un espacio para la placa colectora y evitar fracturas al atornillar la celda. También cabe mencionar que el acrílico es un material muy accesible y fácil de maquinar, sin embargo, para pruebas posteriores será recomendable el uso de otro material que no se fracture con facilidad, además las placas protectoras tengan canales adecuados por donde se transporten los gases.

Para un mejor desempeño de la membrana se recomienda humidificar los gases antes de entrar a la celda para una mejor distribución de esos. Así como probar otros métodos de activación de la membrana para eliminar impurezas de estas y optimizar su rendimiento como conductora de iones H^+ .

REFERENCIAS

- Acuña, F. & Muñoz, V. (2001). *Celdas de combustible, una alternativa amigable con el medio ambiente para la generación de potencia y su impacto en el desarrollo sostenible de Colombia en el siglo XXI*. Ingeniería y Desarrollo, Universidad del Norte, Colombia. (10), 94-104.
- Aguilera, L. (2009). *Análisis de un sistema de alimentación basado en pilas de combustible*. Trabajo para optar al título de Técnico en Electrónica Industrial, Universidad Carlos III de Madrid, Madrid, España.
- Almarza Javier. (2010). *Diseño y Fabricación de una Pila de Combustible de Hidrógeno de Baja Potencia*. Proyecto fin de carrera al título de ingeniero Industrial y ICT Mecánico de la Universitat Politècnica de Catalunya. Barcelona, España
- Anahidzade, N., Abdolmaleki, A. Dinari, M. Tadavani and Zhiani, K. (2018). *Metal-organic framework anchored sulfonated poly(ether sulfone) as a high temperatura proton exchange membrane for fuel cells*. *Journal of Membrane Science*, pp. 281- 292
- Ardanuy Raso, M. (2007). *Síntesis y caracterización de Nanocompuestos de Poliolefinas e Hidróxidos dobles laminares*. Catalunya: Universitat Politècnica de Catalunya.
- Belfer, S., Fainchtain, R., Purinson, Y., Kedem, O. (2000) *Surface characterization by FTIR-ATR spectroscopy of polyethersulfone membranes-unmodified, modified and protein fouled*. *Journal of Membrane Science*, v. 172, p. 113-124.
- Bogusz, K., Zuchora, K., Sencadas, V., Tehei, M., Lerch, M., Thorpe, N., Rosenfeld, A., Xue Dou, S. Liu, H., & Konstantinov, K. (2019). *Synthesis of methotrexate-loaded tantalum pentoxide-poly(acrylic acid) nanoparticles for controlled drug release applications*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 538, 286–296.)
- Cano, U. (1999). *Las Celdas de Combustible: Verdades sobre la generación de electricidad limpia y eficiente vía electroquímica*. México: Boletín IIE Aplicaciones tecnológicas.
- Chaneliere C. Autran, J., Devine R, Balland B., (1998). *Tantalum pentoxide (Ta₂O₅) thin films for advanced dielectric applications*. *Materials Science and Engineering*, R22, 269-322.

- Chemical Book, (2016) Copyright 2016 © ChemicalBook, http://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB7181953.htm.
- Climont, F., Castella G., (1997), *Caracterización de la reacción de oxidación del tantalio a Ta205 mediante difracción de rayos X a alta temperatura, análisis térmico y microscopía electrónica de barrido*. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, 36 [4], 413-417.
- Dai, H., Guan, R., Li, C., & Liu, J. (2007). *Development and characterization of sulfonated poly(ether sulfone) for proton exchange membrane materials*. Solid State Ionics, 178, 339–345.
- Dugan R.E., (1997). *Ingeniería termodinámica. Sistemas de conversión directa de energía*. México, Prentice-Hall Hispanoamericana, pp 864.
- Epifanio, A. Assunta, M., Weise, C., Mecheri, B., Farrington, J., Licoccia, S. & Grenbaum, S. (2010). *Composite Nafion/sulfonated zirconia membranes: effect of the filler surface properties on proton transport characteristics*. Chem Mater. 22(3): 813–821. doi: 10.1021/cm901486t
- Espeso Gonzales Iván. (2016). *Optimización de la medida de conductividad en membranas poliméricas para pilas de combustible. Trabajo Fin de Grado en Ingeniería Mecánica, Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales e Ingeniería Química*. Universidad Carlos III de Madrid. Madrid, España.
- Fernández, F. (2008). *Síntesis y caracterización de membranas híbridas órgano-inorgánicas para su uso en pilas de combustible*. Tesis, Universidad Politécnica de Valencia, Valencia, España.
- Elakkiya, G., Arthanareeswaran, K., Venkatesh, Jihyangx, K. (2018). *Enhancement of fuel cell properties in polyethersulfone and sulfonated poly (ether ether ketone) membranes using metal oxide nanoparticles for proton exchange membrane fuel cell*. International journal of hydrogen energy, 1-10.
- Formoso Ghiggi, Fernanda. (2014). *Preparo e Caracterização de Membranas de Ultrafiltração de Polietersulfona/Ftaloilquitosana com Propriedade Antifouling*. Tesis de maestría en Ingeniería Química, Universidad Federal Rio Grande del sur, Porto Alegre, Brasil.

- Fu, R., Woo, J., Seo, S., Lee, J., & Moon, S. (2008). *Covalent organic/inorganic hybrid proton-conductive membrane with semi-interpenetrating polymer network: Preparation and characterizations. Journal of Power Sources*, 179, 458–466.
- FuelCellStore, “Fuel Cell Components,” 2019. [Online]. Available: <http://fuelcellstore.com/fuel-cell-components>.
- Genova-Dimitrova, P., Baradie, B., Foscallo, D., Poinsignon, C. & Sanchez, Y. (2001). *Ionomeric membranes for proton exchange membrane fuel cell (PEMFC): sulfonated polysulfone associated with phosphoantimonic acid. Journal of Membrane Science* 185, 59-71.
- Gunduz, Nazan. (2001). *Synthesis and characterization of sulfonated polyimides as proton exchange membranes for fuel cells. Dissertation Submitted to the Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University in partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor Of Philosophy in Chemistry*. Blacksburg, VA
- Gupta, D. y Choudhary, V., 2011. *Studies on novel heat treated sulfonated poly(ether ether ketone) [SPEEK]/diol membranes for fuel cell applications. International Journal of Hydrogen Energy*. 36, 8525- 8535.
- Gutiérrez, O., Pareja, R., Monsalv, C., Trujillo, G., Hoyos, B., Sabchez, C. & Gonzalez, J. (2005). *Construction and evaluation of a proton exchange fuel cell. Dyna, Año 72, Nro. 145, pp. 1 - 11*
- Heh-Chang Huang, Tsung-Eong Hsieh, 2010. *Preparation and Characterizations of Tantalum Pentoxide (Ta₂O₅) Nanoparticles and UV-Curable Ta₂O₅-Acrylic Nanocomposites. Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 117, 1252–1259.
- Hernández, Merith. (2004). *Evaluación de ensambles membrana-electrodo de una celda combustible tipo PEM. Tesis para obtener el título en maestría en electroquímica, centro de investigación y desarrollo tecnológico en electroquímica.*
- Hu, Z., Yin, Y., Okamoto, K., Moriyama, Y., Morikawa, A. (2009). *Synthesis and characterization of sulfonated polyimides derived from 2,2'-bis(4-sulfophenyl)-4,4'-oxydianiline as polymer electrolyte membranes for fuel cell applications. Journal of Membrane Science*, 329, 146–152.

- IPCC, (2001). *Impactos, adaptación y vulnerabilidad. El Tercer Informe de Evaluación del Panel Intergubernamental sobre Cambio Climático (IPCC)*. Oficina de las Naciones Unidas en Nairobi.
- Jin, D., Jun, B., Hoon, J., Bok, S. & Jong, H. (2008). *Sulfonated poly (fluorenyl ether) membranes containing perfluorocyclobutane groups for fuel cell applications. Journal of Membrane Science*. 325, 217–222.
- Jones J.B., Dugan R.E.,(1997), *Ingeniería termodinámica. Sistemas de conversión directa de energía. Prentice-Hall Hispanoamericana*, pp. 864. México.
- Klayson, C., Ladewig, B., Lu, M., Wang, L., (2011), *Preparation and characterization of sulfonated polyethersulfone for cation-exchange membranes. Journal of Membrane Science*, 368, 48–53.
- Kerres, J., Xing, D. & Schönberger, F. (2006). *Comparative Investigation of Novel PBI Blend Ionomer Membranes from Nonfluorinated and Partially Fluorinated Poly Arylene Ethers. Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 44, 2311-2326.
- Kozlov, Y. (1986). *Ciencia de los Materiales*, Ediciones Mir, Moscú.
- Kumar, G., Kim, A., Nahm, K., & Elizabeth, R. 2009. *Nafion membranes modified with silica sulfuric acid for the fuel cell*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, 9788 - 9794.
- Larminie, J. (2003). *Fuel cell systems explained*. U.K: John Wiley & Sons Ltd.
- Li, X., Sabir, I & Park, J. (2007). *Flow channel design procedure for PEM fuel cells with effective water removal. Journal of Power Sources*, 163, 933-942.
- Li, L., & Wang, Y. (2005). Quaternized polyethersulfone Cardo anion exchange membranes for direct ethanol alkaline fuel cells. *Journal of Membrane Science*, 262, (1), 1-4. DOI: 10.1016 / j.memsci.2005.07.009
- Lu, G., Shao, Z., Zhang, S., Zhao, Y., Yi, B. & Li, J. (2013). *Preparation and characterization of imidazoliumfunctionalized poly (ether sulfone) as anion exchange membrane and ionomer for fuel cell application. International journal of hydrogen energy*, 1-12. doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.05.070
- Lufrano, F., Gatto, I., Staiti., P., Antonucci, V., Passalacqua E. (2001). *Sulfonated polysulfone ionomer membranes for fuel cells. Solid State Ionics*, 145 (1), 47–51.

- Luo A, Vaivars G & Mathe M, 2012. *Double cross-linked polyetheretherketone proton exchange membrane for fuel cell Hongze*. International Journal of Hydrogen Energy, Vol 37, 7. 6148-6152.
- Martínez, M., Martos, A., Várez, A. & Levenfeld, B. (2015). *Synthesis and characterization of novel hybrid polysulfone/silica membranes doped with phosphomolybdic acid for fuel cell applications*. *Journal of Membrane Science*, 492, 371–379. DOI: 10.1016/j.memsci.2015.05.031
- Mayandía Aguirre, A. (2009). *Descripción y Modelado de una Pila de Combustible de Membrana de Intercambio Protónico*, Proyecto fin de carrera, Universidad Carlos III de Madrid, Escuela Politécnica Superior Departamento de Ingeniería Eléctrica Madrid.
- Maza, P., Realpe, A. & Acevedo, M., 20014. *Synthesis of proton exchange membranes from Acrylic Ester and Styrene Resin*. *International Journal of Engineering Trends and Technology (IJETT)*. 7, (1).
- Mendez, N. y Toscano, E. (2013). *Evaluación de una membrana de intercambio protónico obtenida a partir de copolímero de éster acrílico y estireno para su aplicación en una celda de combustible*. Tesis de grado para el programa para el programa Ingeniería Química, Universidad de Cartagena, Cartagena.
- Molina Rojas Diana. (2012). *Evaluación de los materiales para la construcción de una celda de combustible de intercambio protónico*. Tesis para obtener título de Magister en Tecnología Avanzada. Instituto Politécnico Nacional, Mexico D.F.
- Monsalve, C. & Gonzales, J. (2007). *Nafion® – Tio2 nanocomposite membranes for ethanol fuel cells*. *Dyna*, Año 75, Nro. 154, 159-166.
- Mokrini, A. & Huneault, A. (2006). *Proton exchange membranes based on PVDF/SEBS blends*. *Journal of Power Sources* 154:51–58.
- Montoneri, E., Boffa, V., Bottigliengo, E., Casciola, M., Sganappa, M., Marigo, A., Speranza, G...Bertinetti, L., (2010). *A new polyfunctional acid material for solid state proton conductivity in dry environment: Nafion doped with difluoromethandiphosphonic acid*. *Solid State Ionics*, 181, 578–585.

- Mortos, M. (2015). *Síntesis y caracterización de membranas protónicas híbridas para su aplicación en pilas de combustible poliméricas*. Tesis doctoral, Universidad Carlos III de Madrid, Madrid, España.
- Muthumeenal, A., Neelakandan, S., Kanagaraj, P. Nagendran, A. (2016). *Synthesis and properties of novel proton exchange membranes based on sulfonated polyethersulfone and N-phthaloyl chitosan blends for DMFC applications*. *Renewable Energy*, 86, 922 – 929.
- Navarro, A., del Rio, C., & Acosta, J. L. (2006). Estudio Cinético de la Sulfonación de HSBS para su uso en PEMFC. Caracterización Microestructural y Eléctrica. Madrid.
- Navarro, A. (2008). *Membranas electrolíticas de poro relleno para pilas de pilas de combustible poliméricas*. Memoria para optar el grado de doctor en ciencias químicas. Universidad Complutense de Madrid, Madrid, España.
- O'Hayre, R., Won, S., Colella, W. & Prinz, F. (2016). *Fuel cell fundamentals*. New Jersey, EEUU: Wiley.
- Ortiz Verdin Alondra. (2005). Estudio de una monocelda de combustible tipo PEM mediante curvas de polarización y espectroscopia de impedancia electroquímica. Tesis para obtener maestría en electroquímica. CIDETEQ.
- Park, K., Chun, J., Kim, S., Chun, B., & Kim, S. (2011). *Synthesis and characterization of cross linked sulfonated poly(arylene ether sulfone) membranes for high temperature PEMFC applications*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36, 1813 – 1819.)
- Park, J., Koh, J., Roh, D., Shul, Y., & Kim, J, 2011. *Proton-conducting nanocomposite membranes based on P(VDF-co-CTFE)-g-PSSA graft copolymer and TiO₂-PSSA nanoparticles*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36, 1820 - 1827.
- Pinar, Javier. (2012). Desarrollo de nuevas membranas poliméricas basadas en polibenzimidazol para su aplicación en celdas de combustible PEM de alta temperatura. Tesis para optar grado de doctor internacional, universidad de Castilla de Mancha, ciudad real.
- Rahimpour, A. Madaeni, S. S. Taheri, A. H. Mansourpanah, Y.(2008). *Coupling TiO₂ nanoparticles with UV irradiation for modification of polyethersulfone ultrafiltration membranes*. *Journal of Membrane Science*, v. 313, p. 158-169.
- Rahimnejad, M., Ghasemi, M., Najafpour, G., Ismail, M., Mohammad, A., Ghoreyshi, A. & Hassan, S. (2012). *Synthesis, characterization and application studies of self-made*

- Fe₃O₄/PES nanocomposite membranes in microbial fuel cell. Electrochimica*, 85, 700–706. doi:10.1016/j.electacta.2011.08.036
- Ramos, S., (2013). *Electrodos de tecnología avanzada para sistemas de conversión de energía*. Tesis doctoral, Universidad Nacional de La Plata, Buenos aires, Argentina.
- Realpe, A., Maza, Y, Herrera, A. Acevedo, M..(2016). *Efecto de la sulfonación del estireno-éster acrílico sobre las propiedades de las membranas de intercambio protónico. Ingeniería Investigación y Tecnología*, 17(1), 99-107.
- Realpe, A., Mendez, M., Acevedo, M., (2014). *Proton Exchange Membrane from the Blend of Copolymers of Vinyl Acetate-Acrylic Ester and Styrene-Acrylic Ester for Power Generation Using Fuel Cell, International Journal of Engineering and Technology (IJET)*, 6 (5), 2435- 2440.
- Realpe, A., Mendez, M., Toscano, E & Acevedo, M., (2015). *Síntesis y caracterización fisicoquímica de una membrana cargada con TiO₂ preparada a partir de la sulfonación de un copolímero de Éster Acrílico y Estireno*, Información Tecnológica, Vol. 26(5), 97-104.
- Realpe, A., Pino, Y. & Acevedo, M., 2015. *Effect of Sulfonation of SEBS Copolymer on the physicochemical properties of Proton Exchange Membrane. International Journal of Engineering and Technology (IJET)*. 7, (1), 1438 – 1442.
- Realpe, A., Pino Y., Acevedo, M., (2016). *Development of Sulfonated Latex Membranes and Modified with Va₂O₅ for Application in PEM Fuel Cells. International Journal of ChemTech Research*, 9, (11), 157-163.
- Realpe, A., Romero, K. Acevedo, M., (2014). *Síntesis de Membranas de Intercambio Protónico a Partir de Mezcla de Poliéster Insaturado y Látex Natural, para su uso en Celdas de Combustible. Información Tecnológica*, 26(1), 55-62.
- Realpe, A., Romero, K. Santodomingo, A., (2015). *Synthesis of a proton Exchange membrane from vinyl Acetate-Acrylic Ester copolymer for Fuel Cells. International Journal of ChemTech Research*, 8 (3), 1329-1326.
- Rico Zavala Arturo. (2017). *Síntesis de membranas nanocompuestas de intercambio protónico a base de polímero poliéter-éter cetona sulfonado (speek), para su aplicación en sistemas de compresión electroquímica de hidrógeno*. Tesis de Maestría En

- Electroquímica, Este trabajo fue realizado en el Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQ), bajo la dirección, México.
- Rodriguez, F., Solorsa, O. Hernandez, E. (2010), *Celdas de combustible. Sociedad Mexicana del Hidrógeno (SMH)*. Canadá.
- Romero, K, Santodomingo, A, (2013). *Síntesis de una membrana de intercambio protónico a partir del Copolímero Vinil Acetato - Ester acrílico, para celdas de combustible*. Tesis de grado para el programa para el programa Ingeniería Química, Universidad de Cartagena, Cartagena.
- Rozo, S. Q. & Tibaquirá, J. G. (2007). *Proton exchange membrane fuel cells (PEMFC)*. *Scientia et Technica* Año XIII, No 37, 279-283.
- Samberan M, Hasani S, Ghaffarian, S et al, 2013. *Investigation of the effects of AMPS-modified nanoclay on fuel cell performance of sulfonated aromatic proton exchange membranes*. *Hydrogen energy*, vol 38, (32), 14076 -14084.
- Smitha, Sridhar, Khan 2005. *Solid polymer electrolyte membranes for fuel cell applications: A review*. *Journal of Membrane Science*, 259, 10–26.
- Sorensen, Bent. (2005). *Hydrogen and Fuel Cells. Emerging: Technologies and Applications*. Academic Press, 2nd Edition, eBook ISBN: 9780123965035.
- Spiegel, C., (2008). *PEM Fuel Cell modeling and simulation using Matlab*. London, UK. Elsevier Inc.
- Subramanian, V., Ndiege, N., Seebauer, E., Shannon, M. & Masel, R. (2008). *Synthesis and characterization of polyvinylpyrrolidone assisted tantalum pentoxide films*. *Thin Solid Films*, 516, 4784–4792.
- Tecnología de los Plásticos, (Oct 31-2011), <http://tecnologiadelosplasticos.blogspot.com.co/2011/10/polieter-sulfonas-pes.html>.
- Tibaquirá J. E., Hristovski K. D, Westerhoff P. K. & J. D. Posner. (2011). “*Water quality and yield from polymer electrolyte membrane fuel cells*,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 36, no. 20, pp. 13022–13031.
- Tibaquirá, Juan & Posner Jhonatan. (2009). *Diseño y construcción de una celda de combustible tipo membrana de Intercambio protónico*. *Scientia et Technica* Año XV, No 42, 75-80.

- Trejos Valencia J. & Tibaquirá Giraldo J. (2016). Determinación teórica y comparación con datos experimentales de la cantidad de agua producida por una celda de combustible de membrana de intercambio protónico. *Scientia et Technica Año XXI*, Vol. 21, No. 1.
- Tripathi, B., Shahi, V. (2011). *Organic–inorganic nanocomposite polymer electrolyte membranes for fuel cell applications*. *Progress in Polymer Science*, 36, 945 – 979.
- Tse Laam Angela, 2006. *Membrane Electrode Assembly (Mea) Design For Power Density Enhancement Of Direct Methanol Fuel Cells (Dmfcs)*, tesis doctoral. Georgia Institute of Technology.
- Unnikrishnan, N., Mohanty, S., Nayak, S. & Singh, N. (2012). *Synthesis and Characterization of Polysulfone/Clay Nanocomposite Membranes for Fuel Cell Application*. *Journal of Applied Polymer Science*, 124, 309–318. DOI 10.1002/app.34355
- Wang, L., Li, K., Zhu, G., & Li, J. (2011). *Preparation and properties of highly branched sulfonated poly(ether ether ketone)s doped with antioxidant 1010 as proton exchange membranes*. *Journal of Membrane Science*, 379, 440 – 448.
- Yang, C., Srinivasan, S., Bocarsly, A., Tulyani, S. & Benziger J. (2003). *A Comparison of Physical Properties and Fuel Cell Performance of Nafion and Zirconium phosphate/Nafion Composite Membranes*. Princeton, NJ 08544, Princeton University
- Zhanjun, C., Rui, L., Xianlin, X., Guoguang, S., Xupin, Z. & Bowen, C.(2018). *Embedding phosphoric acid-doped cellulose nanofibers into sulfonated poly (ether sulfone) for proton exchange membrane*. *Polymer*, 156, 179-189.
- Zhao, Y. & Yin, J. (2010). *Synthesis and evaluation of all-block-sulfonated copolymers as proton exchange membranes for fuel cell application*. *Journal of membrane science*, 351 (1-2),28-35
- Zhao C., Xue, J., Ran, F. & Sun, F. (2013). *Modification of polyethersulfone membranes – A review of methods*. *Progress in Materials Science*, 58, 76–150. <http://dx.doi.org/10.1016/j.pmatsci.2012.07.002>
- Zhe, W., Chengji, Z., Hongzhe, N., Mingyao, Z., & Huixuan, Z. (2012). *Investigation on structure and Behaviours of proton exchange Membrane Materials by Tem. T he Transmission Electron Microscope*. 337-352
- Zhu G., Shi M., Zhao S., Wang Z., Wang J. & Wang S.(2015). *Preparation and*

characterization of a polyethersulfone/polyaniline nanocomposite membrane for ultrafiltration and as a substrate for a gas separation membrane. The Royal Society of Chemistry, 5, 27211–27223. DOI: 10.1039/c4ra16951d

ANEXOS

Anexo A. Polietersulfona (PES)

La presentación del polímero PES ($C_{12}H_8O_3S$)_n, suministrado por la empresa Sigma Aldrich, son en forma pellets blancos Figura A1, con CAS-No 25608-63-3, tiene un índice de fluidez de 6g/10min, una densidad relativa de 1.37 g/cm³ a 25 °C. No requiere de temperatura para la disolución y se recomienda usar diclorometano para ello.

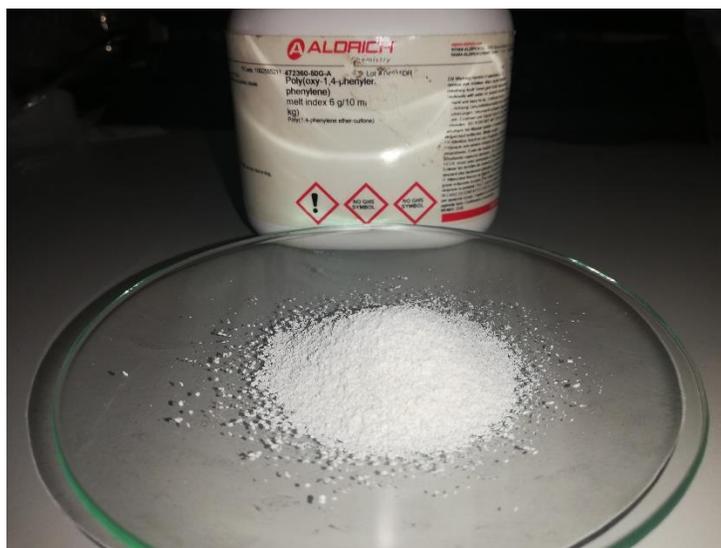


Ilustración 1. Anexo A1. Polímero PES Pellets. Fuente: Autor

El proceso de disolución de la solución polímero – solvente, se llevó a cabo en un tiempo aproximado de 15 a 20 min, en una plancha calefactora con agitador magnético. En la Figura A2 se observa la disolución de los pellets blancos en el solvente después del tiempo de agitación con la temperatura establecida después de varios minutos.

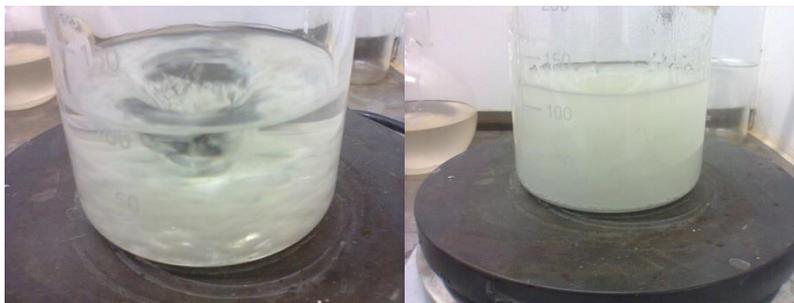


Ilustración 2. Anexo A2. Disolución del polímero PES. Fuente: autor.

Anexo B. Pentóxido de tantalio

La presentación de la carga Pentóxido de tantalio Ta_2O_5 , suministrado por la empresa Sigma Aldrich, son en forma pellets blancos menos de $20\ \mu m$ (Ver Figura A1), con CAS-No 1314-61-0, tiene una densidad de $8.2\ g/mL$ a $25\ ^\circ C$. No requiere de temperatura para la disolución y también se puede usar diclorometano para ello.

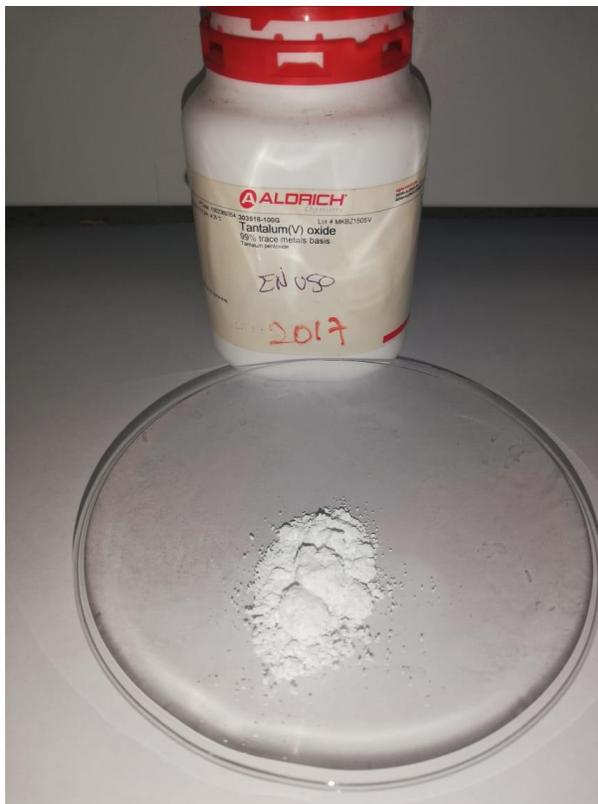
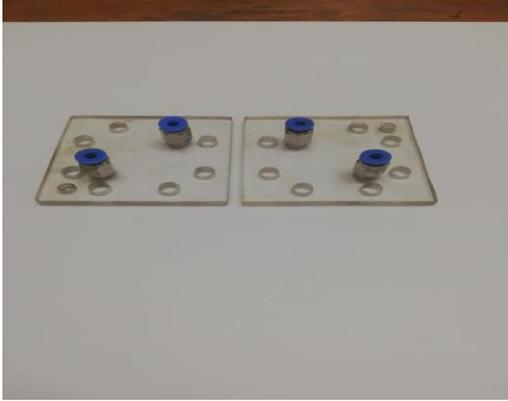
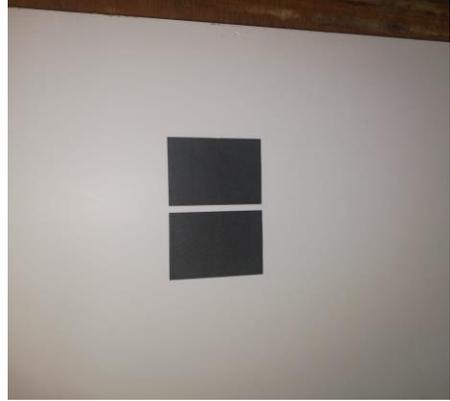
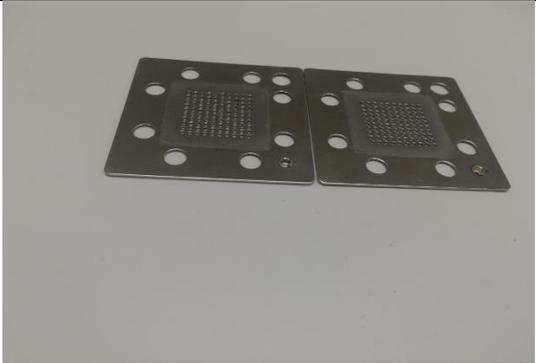
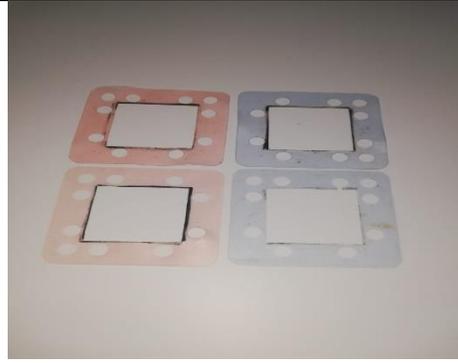
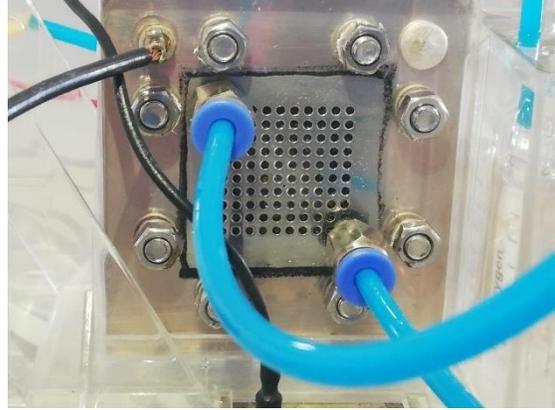


Ilustración 3. Pentóxido de tantalio, pellets. Fuente: autor.

Anexo C. Componentes De La Celda De Combustible

	
Placas de acrílico	Electrodos
	
Colectores	Empaques
	
Membrana	Conexión de la celda

Anexo D. Espesor De Las Membranas Preparadas

El espesor de las muestras se determinó utilizando un calibrador Vernier -Horex (Acero inoxidable) con un margen de 0.05mm. Se utilizaron 3 muestras por tipo de membrana y se calculó el espesor promedio. En la Tabla D1 se presenta el promedio obtenido para cada tipo de muestra.

Tabla D 1 Espesor de las Membranas

Tipo de membrana	Espesor promedio (mm)
SM	0.15mm
C0.5%	0.15mm
C1%	0.1mm
S1H	0.8mm
S1Hr-C0.5%	0.45mm
S1Hr-C1%	0.4mm
S1.5	0.4mm
S1.5Hr-C0.5%	0.45mm
S1.5Hr-C1%	0.5mm
S2	0.5mm
S2Hr-C0.5%	0.5mm
S2Hr-C1%	0.5mm

Anexo E. Porcentaje de tolerancia al peróxido de hidrógeno

La estabilidad oxidativa se calculó mediante la inmersión de la membrana en el Peróxido de hidrógeno (H₂O₂) al 37% durante 7 días y tomando mediciones de su peso durante el tiempo de la prueba (Fu *et al.*, 2008). La tolerancia de las membranas a H₂O₂ fue determinada con la Ecuación 4.

$$\%Tolerancia\ al\ H_2O_2 = \frac{W_{H_2O_2} - W_s}{W_s} \times 100\% \quad Ec. (4)$$

Donde $W_{H_2O_2}$ el peso de la membrana después de la inmersión en H₂O₂ por diferentes tiempos y W_s es el peso seco de la membrana.

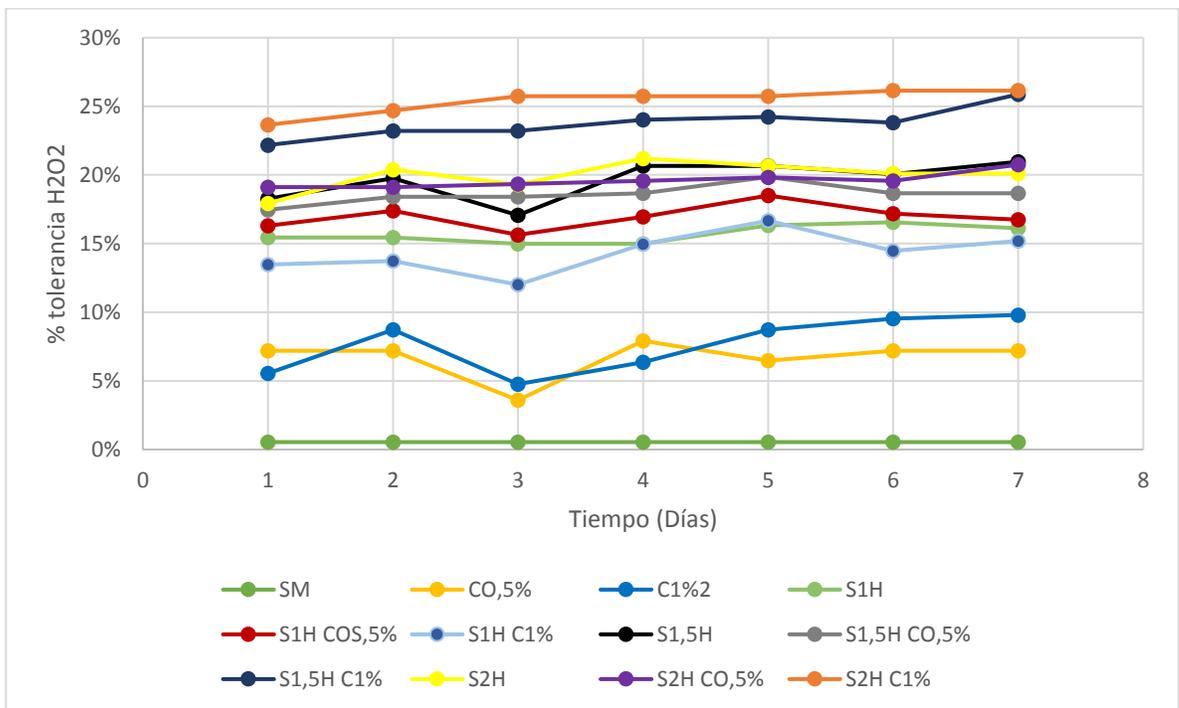
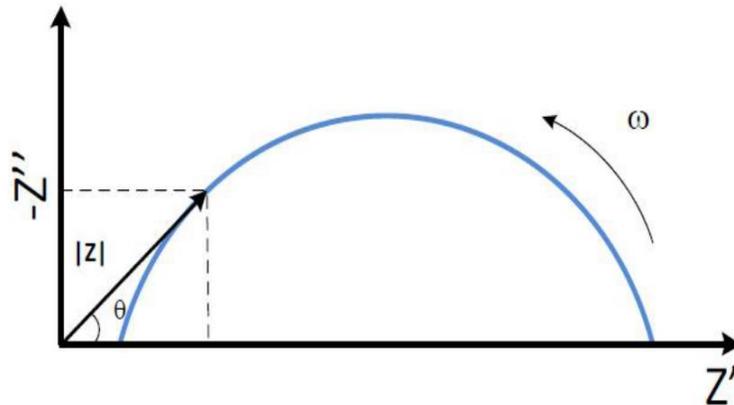


Figura 19. Porcentaje de tolerancia H2O2. Fuente: autor.

Anexo F. Diagramas de Nyquist para las membranas

El diagrama de Nyquist representa en un sistema cartesiano las partes real e imaginaria de la impedancia, y así se puede determinar el módulo y ángulo de fase, donde el módulo se obtiene tomando la distancia del radio vector que va desde el origen del sistema de coordenadas hasta uno de los puntos en el semicírculo, y el ángulo de la fase es el ángulo formado entre el radio vector y el eje Z' , como se observa en la siguiente Figura, que muestra una curva característica del espectro de impedancia de una muestra.



Los datos de impedancia, módulo de impedancia $|Z|$ y ángulo de fase (θ), se tomaron para calcular los valores de los ejes X y Y del plano, donde $Z' = |Z|\cos\theta$ y $Z'' = |Z|\sin\theta$, respectivamente. Se recopilaron en el rango de frecuencia de 20 Hz - 5 MHz, utilizando un Analizador de impedancia Wayner Kerr a una señal de excitación de 0,5 V. Las gráficas resultantes se tiene a continuación:

S1h: Membrana sulfonada a una hora; S1.5h: Membrana sulfonada a una hora y media;
S2h: Membrana sulfonada a dos hora; S1hC0.5%: Membrana sulfonada a una hora con
0.5% carga; S1.5hC1%: Membrana sulfonada a una hora y media con 1% carga;
S2hC0.5%: Membrana sulfonada a dos hora con 0.5% carga; S2hC1%: Membrana
sulfonada a dos hora con 1% carga.

DIAGRAMA DE NYQUIST S1H

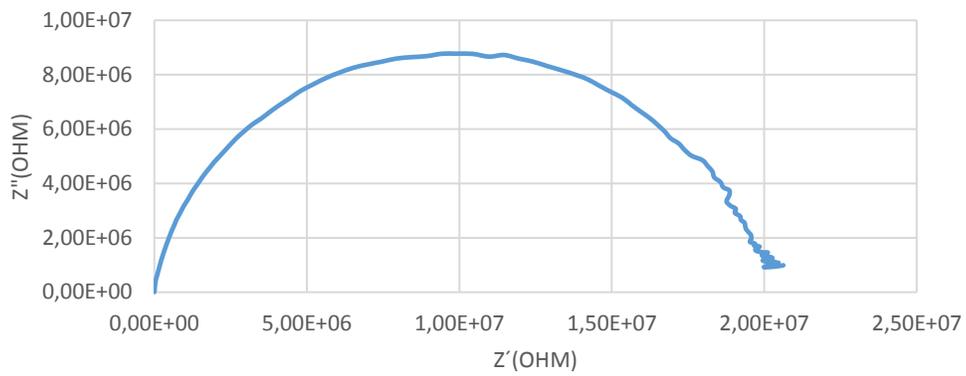


DIAGRAMA DE NYQUIST S1,5H

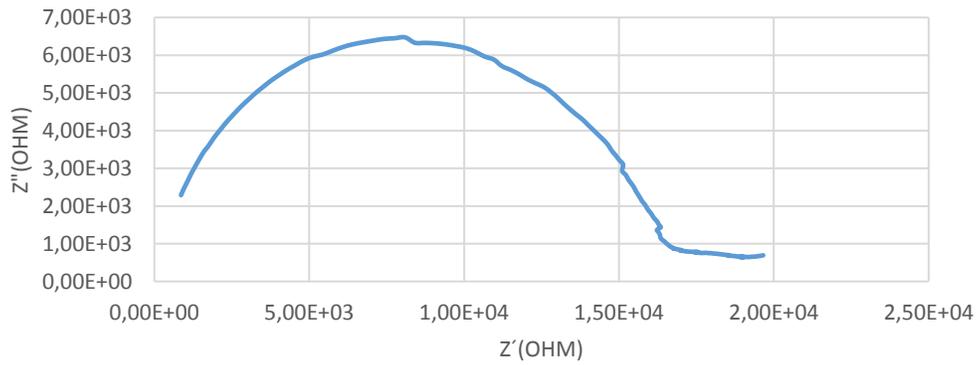


DIAGRAMA DE NYQUIST S2H

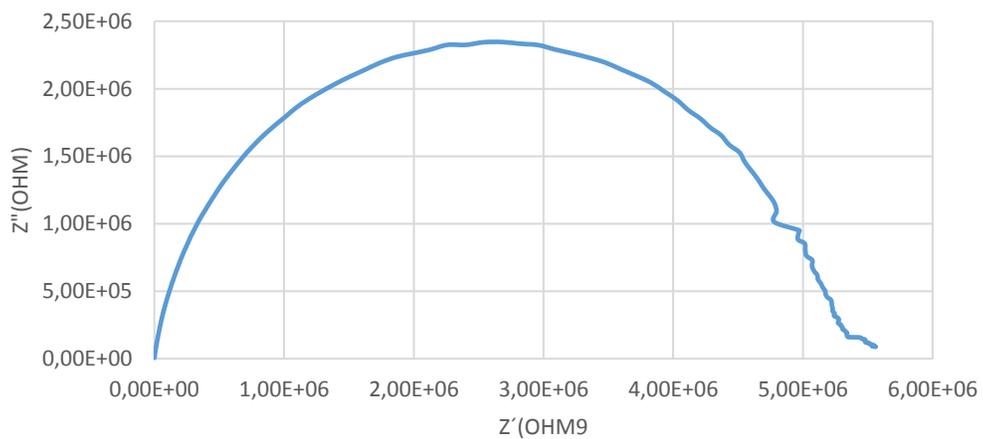


DIAGRAMA DE NYQUIST S1HC0,5%

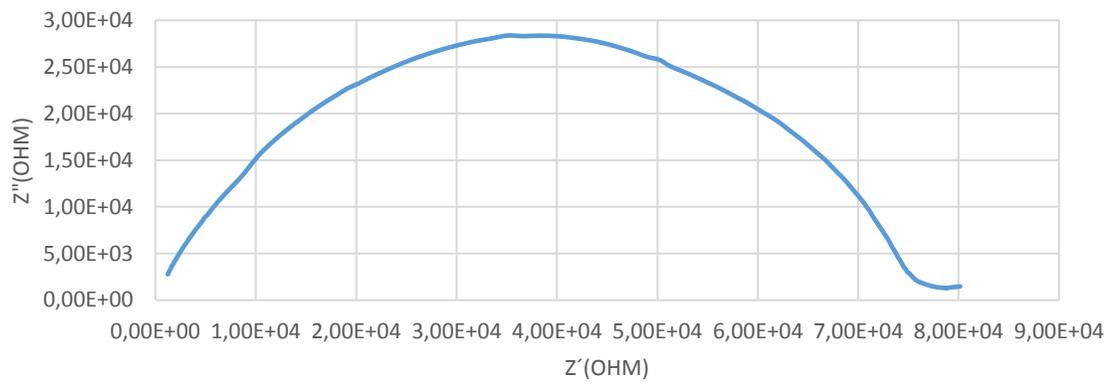
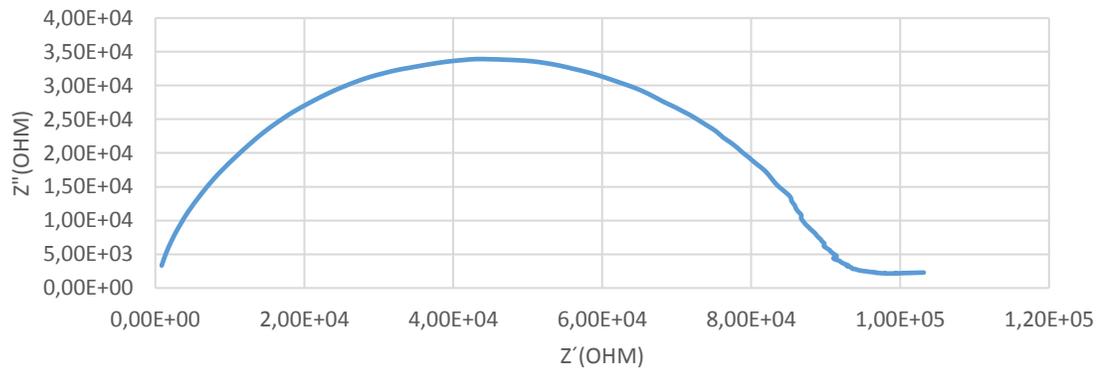
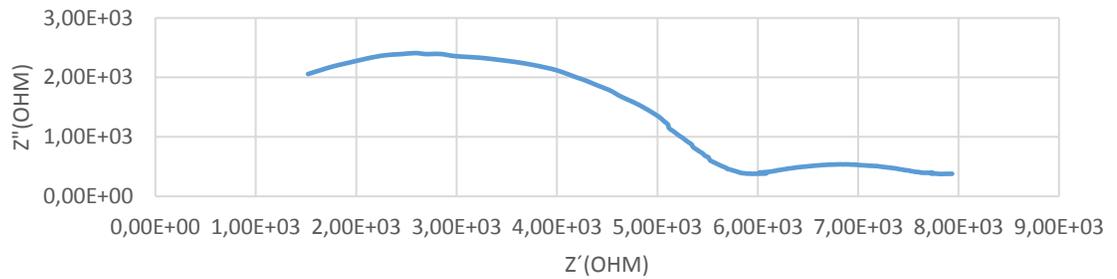
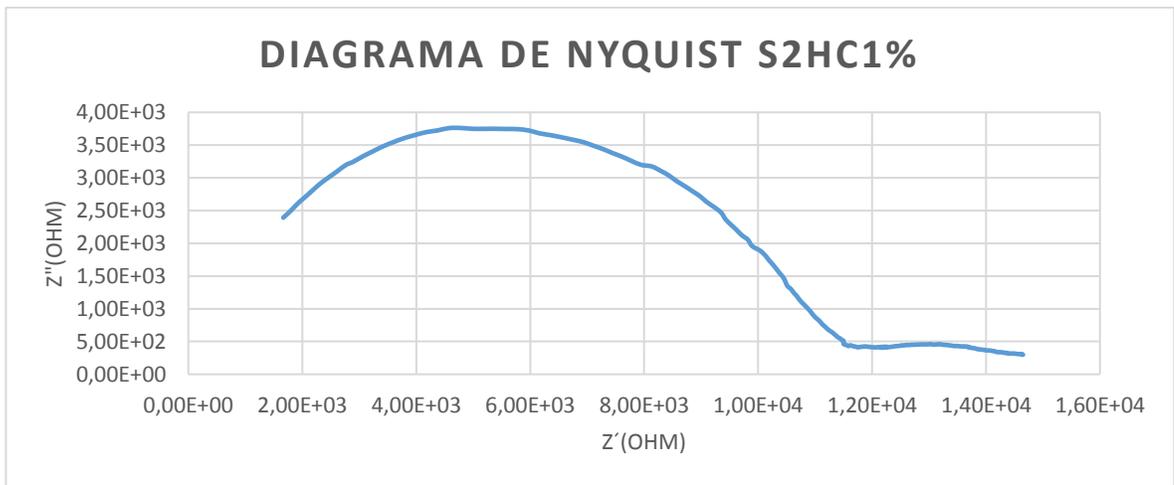


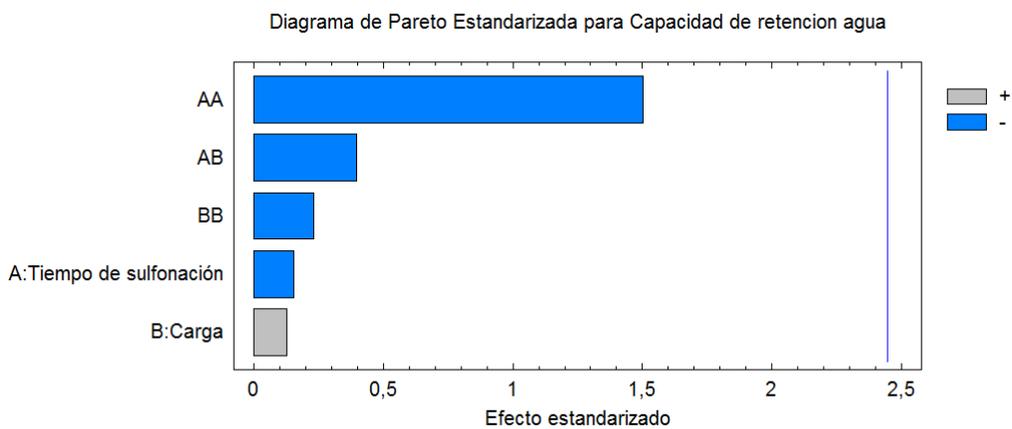
DIAGRAMA DE NYQUIST S1,5HC0,5%





Anexo G. Análisis estadístico ANOVA

Las gráficas correspondientes al diagrama de Pareto para cada caracterización se muestran a continuación, estas permitieron tomar una decisión mas acertada de cual debió ser la membrana con mejores características y por ende, la que se probó en una celda de combustible.



Gráfica de Efectos Principales para Capacidad de retencion agua

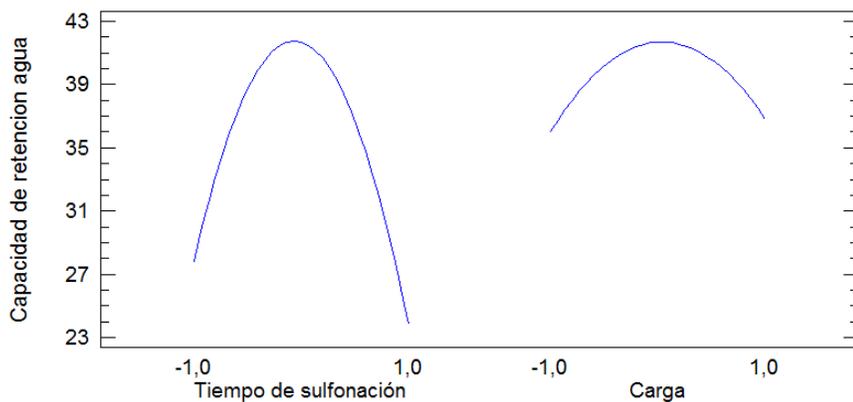
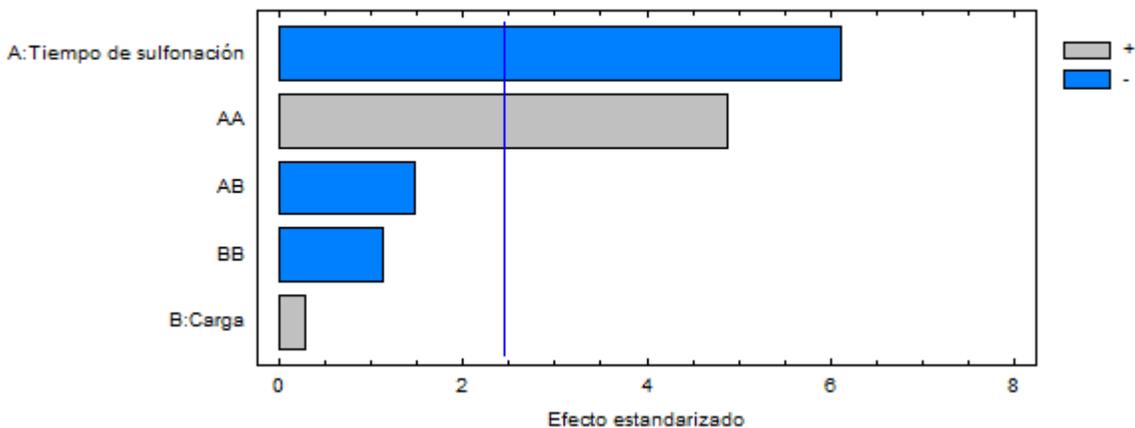


Diagrama de Pareto Estandarizada para Intercambio iónico



Gráfica de Efectos Principales para Intercambio iónico

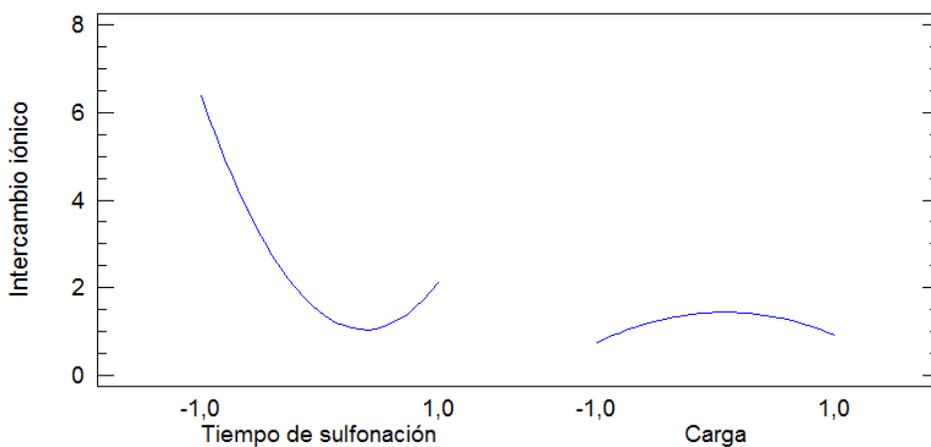
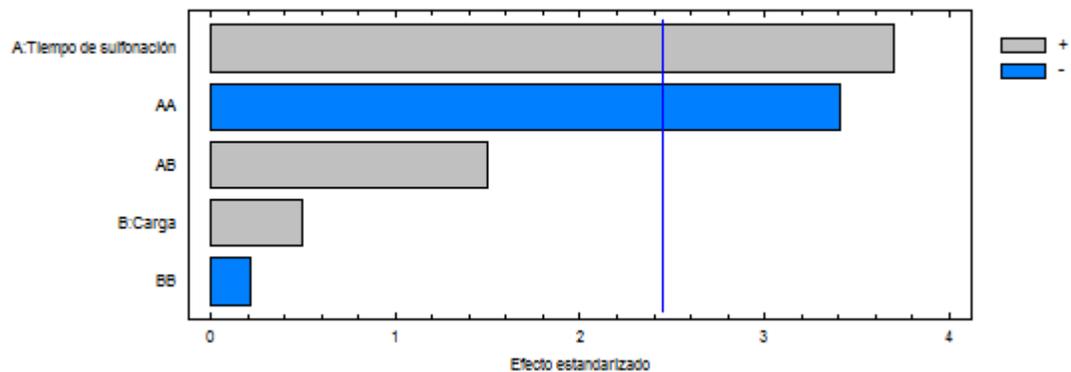


Diagrama de Pareto Estandarizada para Estabilidad oxidativa



Gráfica de Efectos Principales para Estabilidad oxidativa

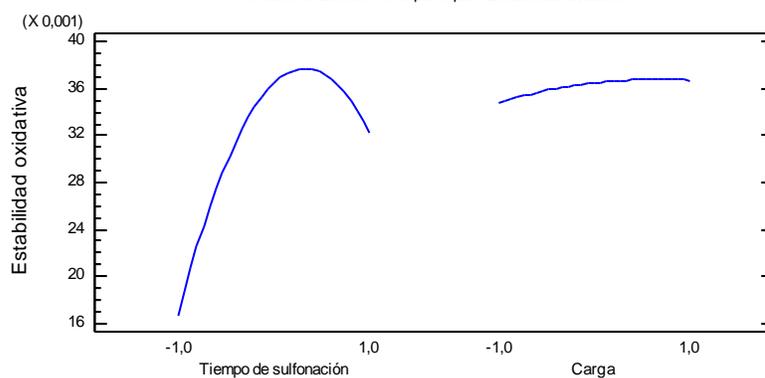
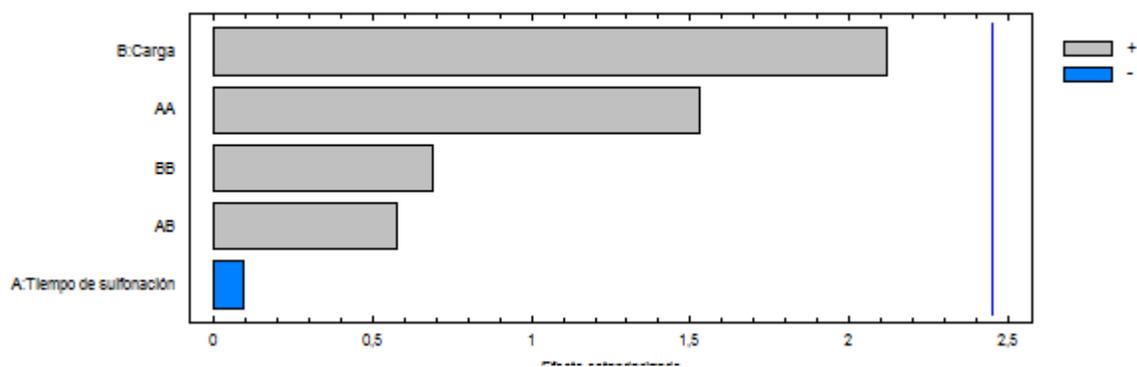


Diagrama de Pareto Estandarizada para Rotura



Gráfica de Efectos Principales para Rotura

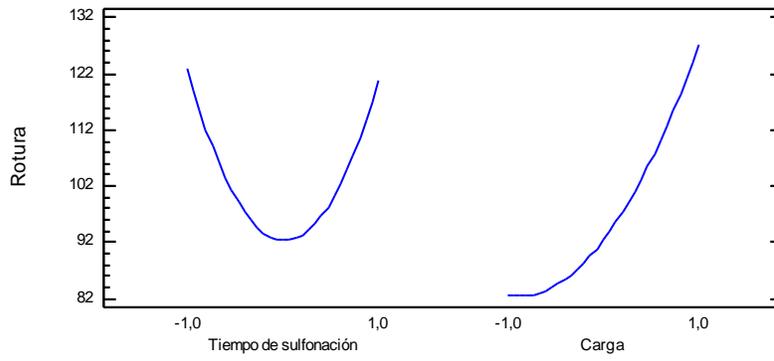
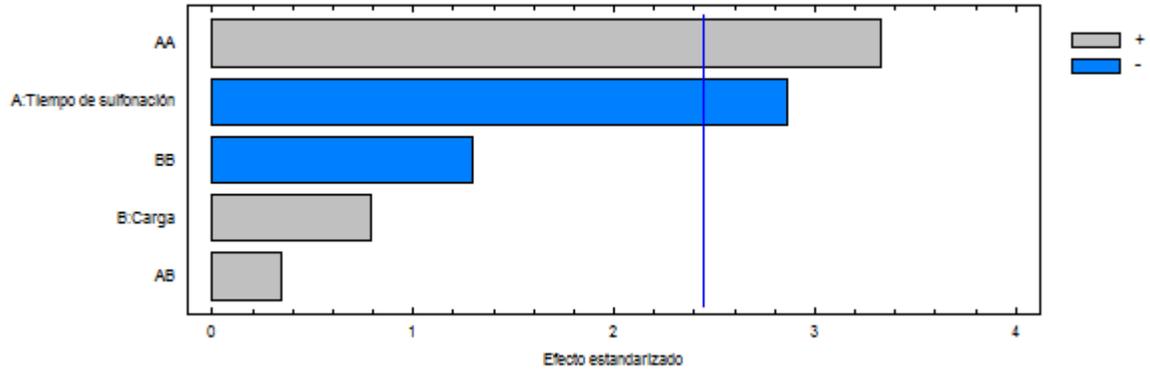
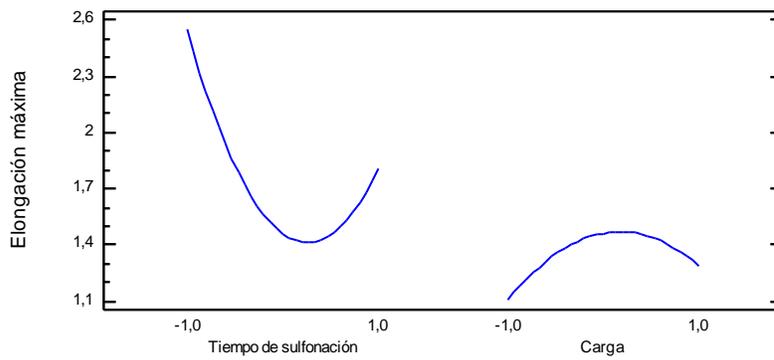
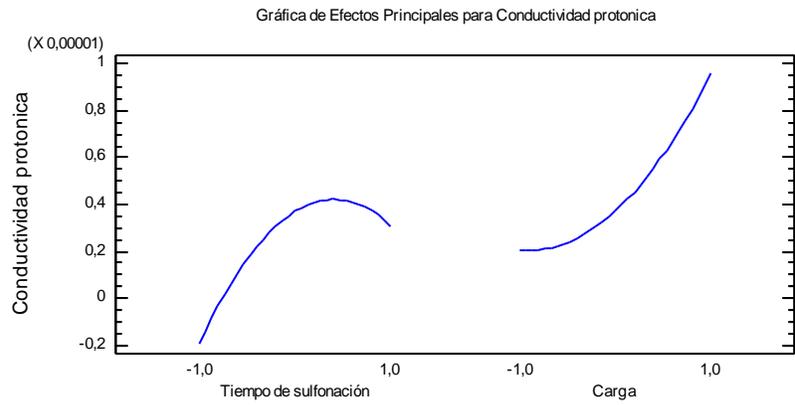
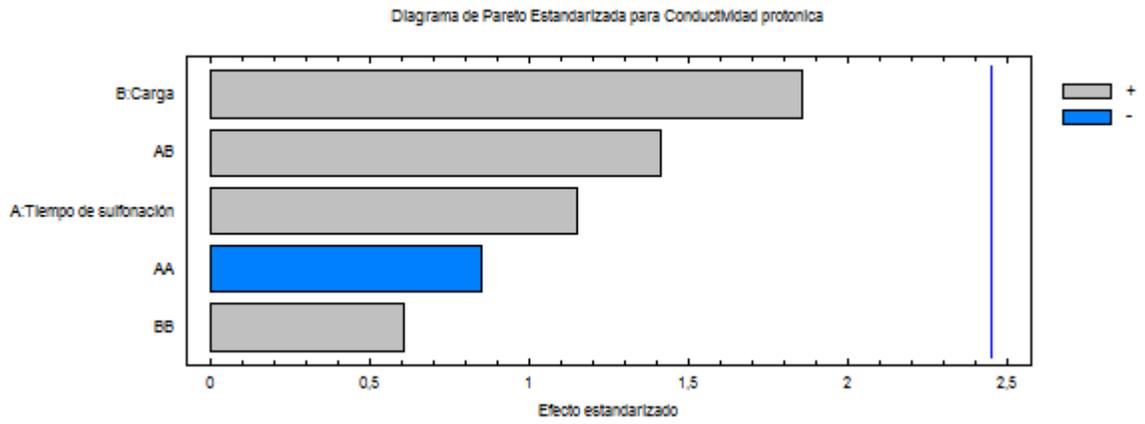


Diagrama de Pareto Estandarizada para Elongación máxima



Gráfica de Efectos Principales para Elongación máxima





Anexo H. Evidencias del trabajo



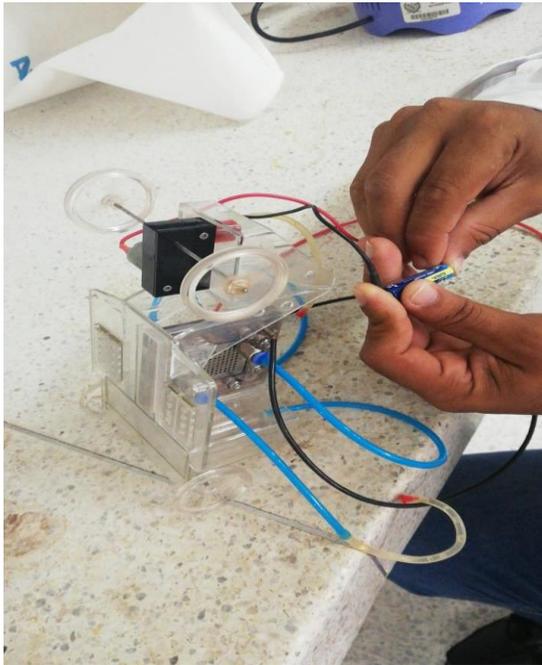
Medida del espesor de la membrana



Equipo de impedancia



Equipo de impedancia



Prueba del motor de prototipo



Válvulas manométricas para gases