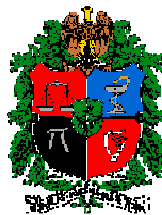


**"SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE UNA MEMBRANA DE INTERCAMBIO ANIÓNICO CON
APLICACIÓN EN CELDAS DE COMBUSTIBLE ALCALINAS"**

**DIANA MARCELA GONZALEZ RODRIGUEZ
LORENA MARCELA MARTINEZ JARAMILLO**



**Trabajo de grado presentado como requisito para optar
Al título de
Ingeniero Químico**

**Profesor Asesor
CARLOS IGNACIO SANCHEZ SAENZ**

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA
SEDE MEDELLÍN
FACULTAD DE MINAS
ESCUELA DE PROCESOS Y ENERGÍA
MEDELLÍN
01-2009**

AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan sus más sentidos agradecimientos a:

Carlos Ignacio Sánchez Sáenz, profesor asesor y director del grupo de investigación de ingeniería electroquímica GRIEQUI de la Universidad Nacional de Colombia Sede Medellín por su contribución y asesoría en el proyecto.

A la Línea de Profundización en Electroquímica GRIEQUI, por el apoyo académico que nos brindó durante la realización de nuestro trabajo de grado.

A nuestros amigos y compañeros, ellos fueron un apoyo incondicional en los momentos donde no se veía ni la luz al final del túnel.

Y a todos quienes leerán este trabajo para crecer como profesionales.

TABLA DE CONTENIDO

LISTA DE FIGURAS	4
1. RESUMEN	5
2. ABSTRACT	5
3. OBJETIVOS	6
4. INTRODUCCION	7
5. REVISION BIBLIOGRAFICA	8
5.1. TIPOS DE MEMBRANAS DE INTERCAMBIO IONICO.....	8
5.2. SINTESIS DE MEMBRANAS DE INTERCAMBIO IONICO	9
5.3. CARACTERIZACION DE LAS MEMBRANAS	13
5.3.1. Estabilidad química.....	13
5.3.2. Capacidad iónica	13
5.3.3. Conductividad iónica	14
5.3.4. Capacidad de retención de líquidos	14
5.3.5. Permeabilidad de la membrana de etanol.....	14
5.4. CELDAS DE COMBUSTIBLE Y APLICACIONES	15
5.5. CELDAS DE COMBUSTIBLE VERSUS BATERIAS.....	16
6. PARTE EXPERIMENTAL	16
6.1. REACTIVOS.....	16
6.2. MATERIALES Y EQUIPOS.....	17
6.3. SINTESIS DE LA MEMBRANA.....	17
7. BIBLIOGRAFIA	18

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Síntesis química para el QAPVA.

Figura 2: Synthesis of quaternized PES-C.

Figura 3. Degradación de Hoffman

Figura 4: Dispositivo para las pruebas de permeación.

1. RESUMEN

Con este trabajo se busca mostrar un análisis detallado de los aspectos más relevantes relacionados con procesos de síntesis de un polímero conductor aniónico y con la fabricación de una membrana polimérica conductora de aniones, así mismo con su caracterización a través de distintos métodos existentes, como la capacidad de intercambio aniónico, el contenido de agua de la membrana, la conductividad iónica, el número de transporte y la permeabilidad al combustible.

2. ABSTRACT

This work intends to perform a detailed analysis of the most relevant aspects related to processes of synthesis of a conducting polymer anionic and manufacture of a conductive polymer membrane anion, also characterized through various methods, such as the exchange capacity anion, the water content of the membrane, ionic conductivity, the permeability and transport fuels. Finally the membrane was tested in a fuel cell operating on ethanol and / or hydrogen.

3. OBJETIVOS

Objetivo general

Sintetizar, caracterizar y probar en una celda de combustible alcalina una membrana de intercambio aniónico.

Objetivos específicos

- Definir un método adecuado para sintetizar la membrana
- Sintetizar la membrana de acuerdo con el método escogido de la literatura.
- Caracterizar las siguientes propiedades de la membrana: estabilidad química, capacidad de intercambio aniónico, conductividad iónica, porcentaje de humedad, permeabilidad al combustible de la celda (etanol).
- Con la membrana fabricada elaborar un ensamble electrodo – membrana (MEA por su sigla en inglés) y prueba en una celda de combustible.

4. INTRODUCCION

Ante el acelerado incremento del consumo energético y la necesidad de preservar el ambiente, se ha multiplicado la búsqueda de soluciones, motivando la investigación y desarrollo de métodos de producción de energía eficientes y más limpios, entre los cuales se encuentran las celdas de combustible como una tecnología promisoría. [1]

Según Chang R., 2003, una celda electroquímica es un dispositivo que se usa para generar electricidad mediante una reacción redox (óxido-reducción) espontánea. El sistema está formado por dos electrodos (ánodo y cátodo) separados por una fase electrolítica y entre ellos existe una diferencia de potencial medible.

En el ánodo se lleva a cabo el proceso de oxidación, que consiste en la pérdida de electrones del reductor debido al aumento en su número de oxidación. En el cátodo se lleva a cabo el proceso de reducción, debido a que el agente oxidante tiene una ganancia de electrones y se presenta una disminución en su número de oxidación.

Como hay una diferencia de potencial entre los dos electrodos, puede producirse espontáneamente una corriente eléctrica que va del ánodo al cátodo. Esta diferencia de potencial eléctrico entre los dos electrodos se llama voltaje de celda y puede ser medido con la ayuda de un voltímetro. El voltaje de una celda depende, de la naturaleza de los electrodos, de las concentraciones de los reactivos y de la temperatura a la cual opera la celda.

Las celdas electroquímicas se dividen en baterías y celdas de combustible. La diferencia entre ellas es que la segunda necesita un aporte continuo de reactivos (H_2 y O_2) para producir energía

Las celdas de combustible como convertidores de energía directa encuentran una amplia aplicación dentro de este campo, siendo las más importantes en aplicaciones a baja temperatura, aquellas que tienen en su estructura una membrana de intercambio protónico (PEM), sin embargo se han encontrado serios problemas ya que las membranas más utilizadas y conocidas como el nafion®, aciplex® y dow®, y los catalizadores que se utilizan en los electrodos de estas celdas ácidas son materiales de fabricación que representan altos costos, además de los problemas ambientales por la fabricación masiva de las membranas y los problemas de operación como la permeabilidad de las mismas a combustibles alcohólicos. Estas desventajas bastante notorias hacen que un objetivo fundamental sea buscar membranas alternas de menor costo y fácil acceso, como las membranas de intercambio aniónico que, al operar en medio alcalino, permiten el uso de metales catalíticos mucho más baratos que los usados en las celdas ácidas y aún con mayores eficiencias. La producción, caracterización y prueba en una celda de combustible alcalina de una de estas membranas será el principal objetivo de este estudio

5. REVISION BIBLIOGRAFICA

5.1. TIPOS DE MEMBRANAS DE INTERCAMBIO IONICO

Cuando una membrana consiste en una película que contiene grupos cargados, ésta se denomina de intercambio iónico. Existen numerosos materiales resinosos o poliméricos utilizados en la elaboración de dichas membranas, así como distintos grupos funcionales que proveen propiedades de intercambio iónico. Sin embargo, el principio fundamental es el mismo: la membrana de intercambio iónico consta de una estructura porosa (generalmente, cadenas de polímeros entrelazadas) que contiene cargas fijas, neutralizadas con cargas opuestas móviles. La función de las cargas fijas es repeler iones de carga similar mientras que la membrana permanece permeable a iones de carga opuesta.

Las membranas de intercambio iónico se dividen en membranas aniónicas y catiónicas las cuales contienen grupos fijos cargados positivos y negativos, respectivamente. Tomando a una membrana x como ejemplo, una vez que ésta se encuentra en contacto con una solución acuosa los aniones móviles que ésta contiene pueden ser desplazados hacia la solución y reemplazados por aniones presentes en la fase acuosa (a los que la membrana resulta permeable). Los cationes inmóviles, por otro lado, obstaculizan el transporte de especies positivamente cargadas que se encuentran en la solución ya que éstos permanecen en la fase membrana. Es así como las membranas aniónicas permiten el paso de aniones a la vez que obstaculizan el flujo de cationes. Las membranas catiónicas operan de igual forma, pero al tenerse cationes móviles y aniones fijos, estas permiten el flujo de especies con carga positiva.

Una membrana catiónica es una lámina que contiene una matriz porosa de resina (cadenas poliméricas como por ejemplo poliestireno) en la cual están fijos grupos electronegativos, los grupos de intercambio más usuales son los sulfonato y carboxilato: $-\text{SO}_3^-$, $-\text{COO}^-$, $-\text{PO}_3^{2-}$ $-\text{SO}_2\text{R}$. Estos grupos electronegativos deben ser balanceados por los contraiones de carga positiva (cargas móviles), que son fácilmente transportados de un grupo a otro. La lámina es entonces capaz de permitir el paso de una corriente en la forma de un flujo de cationes, sin transportar aniones ni agua, en teoría.

Análogamente, una membrana aniónica permitirá sólo el paso de aniones claro que en este caso los grupos fijos son de carga positiva, utilizando grupos de intercambio aniónico tales como el amonio cuaternario o amina terciaria: $-\text{NR}_3^+$, $-\text{NH}_3^+$, $-\text{NH}_2\text{R}^+$, PR_3^+ , (NR_3^+ , NH_3^+) balanceados con grupos móviles negativos.

La difusión ocurre cuando componentes individuales se impregnan en una matriz, independientes el uno del otro, producto de movimientos aleatorios bajo un gradiente de potencial químico, la velocidad con la que esto ocurre en cada especie, dependerá de la magnitud de su gradiente de potencial químico y del coeficiente de difusión de dicha especie en el medio por el que difunde. La convección, por otro lado, ocurre cuando una diferencia de presión hidrostática en torno a la membrana provoca un flujo en masa de una o más especies. La tasa la velocidad de transporte dependerá de la diferencia de presión y de la permeabilidad de cada especie en la membrana. El fenómeno de migración se define como el movimiento de componentes cargados a través de una matriz producto de fuerzas coulombicas; es decir, bajo un gradiente de potencial electrostático. La velocidad de migración dependerá de la magnitud de dicho gradiente y de la movilidad de cada especie en la matriz. Esta movilidad se relaciona directamente con su coeficiente de difusión. En el caso de la electrodiálisis predomina la migración aunque, dependiendo de la densidad de corriente aplicada sobre la membrana, la difusión también jugará un rol importante. [2]

5.2. SINTESIS DE MEMBRANAS DE INTERCAMBIO IONICO

En teoría cualquier polímero puede ser empleado en la elaboración de membranas; sin embargo, en la práctica sólo se emplean algunos polímeros, debido principalmente a problemas de solubilidad y estabilidad física y química.

Entre los diferentes procesos de síntesis para obtener una membrana de intercambio aniónico encontrados en la literatura se resaltan los siguientes:

La síntesis química para el QAPVA Quaternized poly(vinyl alcohol), se muestra a continuación:

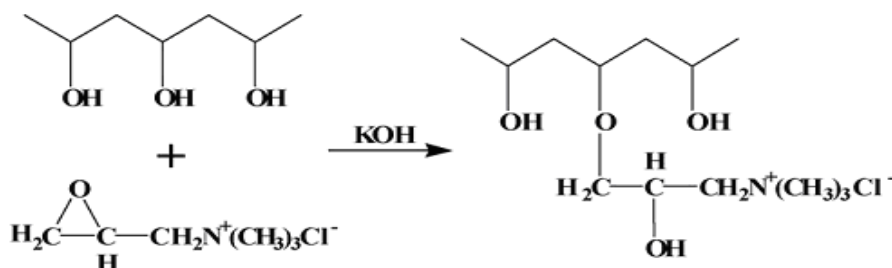


Figura 1: Síntesis química para el QAPVA

Sustitución de grupos funcionales:

Ying Xiong, Jun Fang, Qing Hua Zeng y Qing Lin Liu sintetizan su membrana realizando una simple sustitución de grupos en el polímero principal [3]. Liang Wu y Tongwen Xu Por otro lado realizan primero la síntesis de los dos compuestos principales para la preparación de la membrana, BPPO (bromomethylated poly (2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide)) con un grado de sustitución del grupo metilo de 100% y CPPO (chloroacetylated poly (2,6-dimethyl-1,4-phenyleneoxide)) con un grado de sustitución del grupo fenil en un 50% [4,5]. Se mezclan con clorobenceno sobre una placa de vidrio limpia y luego se evapora el disolvente, se lavan las membranas precursoras con solución de hidróxido de sodio 0.01mol/L, solución de ácido clorhídrico 0.01mol/L, y luego con agua, el tratamiento posterior a este se muestra en el proceso siguiente. [6]

Aminación:

Esta forma de sintetizar se puede utilizar como método principal o como parte del proceso de síntesis de las membranas, Joo-Hee Hong y Dan Li, Huanting Wang lo utilizaron como método principal, a bajas temperaturas, se prepara a partir de polímeros con grupos funcionales amino -con los cuales se logra una mejor conducción de hidróxidos en la celda de combustible alcalina- y con grupos funcionales amonio cuaternarios. Las membranas PEI-CPP muestran alta conductividad 0.89×10^{-2} a 1.36×10^{-2} S/cm y alta capacidad de intercambio iónico entre 7.38 y 9.33 mmol/g en la medida que se incrementó el grado de aminación desde 50.2 a 65.3%. La capacidad de retención de agua de las membranas PEI-CPP creció mientras que la de alcohol disminuyó con el incremento en el grado de aminación. Estas membranas son útiles en muchas aplicaciones, incluidas las celdas de combustible alcalinas. [7], Liang Wu y Tongwen Xu también utilizaron este método, pero para culminar la síntesis de su membrana luego de la sustitución de grupos funcionales, la cual se realizó por 48 h utilizando una solución acuosa de trimetilamina 0.91mol/L, obteniendo alta conductividad, hasta 0.032 S/cm a 25° C y muy baja permeabilidad al metanol, $1.26-1.04 \times 10^{-7}$ cm² s⁻¹ Lo cual permite su aplicación en celdas de combustible alcalinas a bajas temperaturas. [8]. Lei Lia y Yuxin Wang también utilizaron el proceso de aminación o también llamado cuaternización en la segunda etapa de tres etapas de su proceso de síntesis, ellos utilizaron trimetilamina al 30% en peso, por 48 horas para inducir los grupos cuaternarios. [9]

Junfeng Zhou, Murat Unlu, Jose A. Vega y Paul A. Kohl también utilizan este proceso como parte de su síntesis, para ello utilizan una solución al 45% (p/p) de trimetilamina en agua y esta mezcla fue agitada durante 48 horas a temperatura ambiente. [10]

Sulfonación:

Otro método interesante se propuso para la fabricación de membranas alcalinas de alta conductividad iónica de bajo costo usando láminas de fibras no tejidas de polipropileno/polietileno (PP/PE). Se usó este método para mejorar la hidrofiliidad y conseguir una estructura más amorfa del polímero. Los resultados mostraron que la sulfonación fue muy efectiva en el incremento de la hidrofiliidad de las membranas y la conductividad iónica desde 0.0088 a 0.0175 S/cm. Sin embargo, las membranas mostraron una disminución en su resistencia térmica y su fortaleza mecánica [11]. En otro artículo A.F. Ismail, N.H. Othman y A. Mustafa utilizaron el proceso de sulfonación para funcionalizar los grupos ácidos ($-\text{SO}_3\text{H}$) sobre la estructura del PEEK (polímero principal), para obtener mayor conductividad iónica, este proceso se llevo a cabo usando H_2SO_4 concentrado para lograr la degradación y la reticulación [19^{8,18}].

Clorometilación

Otro método utilizado como parte o como toda la síntesis completa de membranas es la Clorometilación, Jun Fang y Pei Kang Shen prepararon una membrana aniónica por modificación del “poly (phthalazin ether sulfone ketone)” por inducción de grupos clorometilo, y de ese modo se introducen grupos amino cuaternario en el polímero. Estas membranas poseen alta conductividad 0.14 S/cm en KOH 2 mol/L a temperatura ambiente y baja permeabilidad al metanol; la estabilidad térmica por debajo de 150° C es buena. [12] La membrana de Lei Lia y Yuxin Wang ya fue mencionada en el proceso de aminación, ellos también utilizan como primera etapa de la síntesis el proceso de Clorometilación, usan una cantidad de polímero cardo polietersulfanado (PES-C) y lo disuelven en dicloroetano, lo demás se resume a secado, agitación entre otros procesos fisicoquímicos, y por lo reportado en la literatura se concluye que los polímeros que son sintetizados por un proceso de cuaternización son apropiados para estudios de caracterización de membranas poliméricas para celdas de combustible alcalinas

Hidrólisis

Este proceso es muy utilizado en la síntesis de membranas de intercambio aniónico, Jun Fang y Pei Kang Shen lo utilizaron como tercera y última etapa de la síntesis de su membrana cardo polietersulfanada cuaternizada, este proceso consiste simplemente en sumergir la membrana en una solución de NaOH 1 M durante el tiempo que determinen los investigadores, lo anterior para lograr un intercambio del Ion Cl^- presente después de la Clorometilación por el Ion OH^- , por último se lava con abundante agua destilada y se mantiene en éste medio hasta las pruebas.[13]

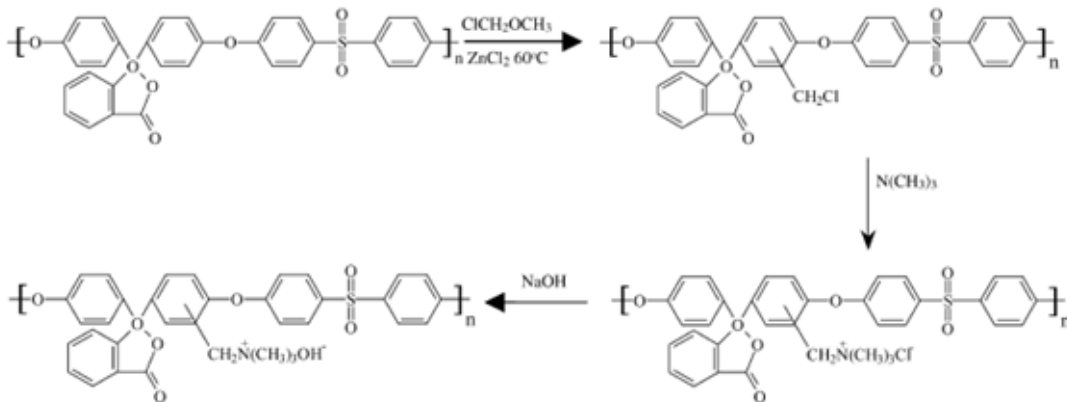


Figura 2: Síntesis de la membrana PES-C. [13]

Otro tipo de síntesis

Junfeng Zhou et al. (2009), sintetizaron por policondensación, clorometilación y aminación, ionómeros polivinílicos de la sulfona del éter del arylene que contenían grupos fluorenyly y funcionaban con los grupos del ben-zyltrimethylammonium. Los polímeros resultantes fueron caracterizados por ^1H RMN, FT-IR y TGA. Los aniones del carbonato tuvieron conductividades de 63.12mS cm^{-1} en 70°C y fueron utilizados en una celda de combustible de carbonato (carbonate). Las membranas fueron estables en una solución de carbonato 1M (pH 11). Sin embargo, se observó que la conductividad bajó cuando se sumergió la membrana en una solución de hidróxido 1M (pH > 14) a 50°C . La celda de combustible carbonada pero a temperatura ambiente con un H_2 como ánodo y O_2 como cátodo, obteniendo una densidad de corriente máxima de 4.1mWcm^{-2} . [14]

Modestov y colaboradores (2008), hicieron un trabajo interesante con una membrana ya sintetizada efectiva al intercambio aniónico, además su fabricación no es costosa, y la conclusión interesante de este artículo es como se muestra que el dopaje de estas películas le dan conductividad a la membrana. [15], [16].

En los laboratorios de materiales industriales poliméricos, en Francia, París; los investigadores, Sollogoub, Guinault y colaboradores, desarrollaron una membrana con el uso de poly (epichlorhydrin) como matriz. Para asegurar las propiedades de conducción iónica, dos diaminas fueron incorporadas en la matriz, 1,4-diazabicyclo- [2,2,2]-octano (DABCO) y 1-azabicyclo-[2,2,2]-octano (Quinuclidine). La membrana se consolida por reticulación térmica o fotoquímica, el trabajo de estas personas consiste primero en optimizar la formación de la membrana, y luego para caracterizarla utilizaran análisis DMTA como herramienta de optimización. El rendimiento electroquímico, la conductividad iónica y el número de transporte fueron las propiedades que se evaluaron principalmente. Finalmente se ensambló la membrana en una celda de combustible alcalina de laboratorio que alcanzó rendimientos cercanos a 100mW/cm^2 a temperatura ambiente, Los resultados de esta membrana fueron, conductividades de $7.5 \times 10^{-2} \text{Scm}^{-1}$, en una solución de 2.5M de KOH [18²⁰].

En la parte experimental, la matriz se escogió con base en trabajos anteriores del laboratorio industrial de electroquímica y (CNAM) [18^{9,20}]; resultó que en este laboratorio usaban el polyepichlorhydrin como polímero matriz, es económico y comercialmente disponible en Zeon Chemi-cals (trade name: H55). Esta estructura es un elastómero que tiene un esqueleto de polyoxyethylene con ramificaciones de $\text{CH}_2\text{-Cl}$ que permiten la sustitución de las aminas y la incorporación de los amonios cuaternarios.

Para asegurar las propiedades de conducción el polímero principal debe ser modificado por injerto de una amina terciaria para insertar los amonios cuaternarios.

La escogencia de esta amina es de suma importancia porque dependiendo del entorno, las funciones de amonio cuaternario, son muy sensibles a dos formas básicas de degradación:

- La reacción de Hoffman: que es como se muestra en la figura.



Figura 3. Degradación de Hoffman [17]

Uno de los principales requisitos para estas membranas es evitar la conocida degradación de Hoffman de amonios cuaternarios. [17].

- Sustitución por un grupo hidroxilo. [18¹⁷].

Las aminas terciarias más usadas en la literatura son la trimetilamina, la piridina, la N-alkilimidazole, N-metilimidazole, quinuclidine, quinuclidinol and DABCO [18⁹]. Para este estudio se usó DABCO porque esta limita la degradación [18^{8,9,17}] y porque esta permite una buena reticulación [18^{9,21}].

La formación de la membrana fue como se describe en la literatura [18^{8,9,20}] para la disolución y funcionalización del polímero matriz. Su elaboración fue obtenida por un proceso de fundición con solvente, después de remover este solvente, resultó una película de más o menos 100 μm de espesor. DABCO permite con ayuda del nitrógeno, una directa reticulación del polímero, por medio de un tratamiento térmico: 40 °C durante 8 horas en un vacío metro. La reticulación fotoquímica se obtiene por pasajes repetidos en una lámpara F300-S UV (Fusión UV®).C.

A.F. Ismail, N.H. Othman y A. Mustafa (2008), estudiaron membranas compuestas las cuales fueron preparadas utilizando poliéter éter cetona (SPEEK) como polímero y conductores protónicos inorgánicos desarrollados a partir de ácidos tungstosilícicos (SIWA) descargados sobre compuestos de sílice-óxido de aluminio (Al₂O₃-SiO₂). SIWA fue fijada sobre una estructura estable (compuesto de óxido) para que fuera insoluble en agua. El polímero SPEEK fue caracterizado mediante HRMN y FTIR.XRD. Este análisis se realizó sobre el conductor protónico inorgánico para revelar la existencia de la interacción entre Siwa y compuestos de óxido. Las propiedades estructurales y la forma de la superficie de la membrana se caracterizaron con una SEM y los rendimientos de esta se analizaron en términos de conductividad iónica, absorción de agua y permeabilidad al metanol. Se encontró que con la presencia de conductores protónicos inorgánicos se obtenía alta absorción de agua y alta conductividad iónica (valor máximo 6,1 × 10⁻² Scm⁻¹). Se registraron valores de baja permeabilidad al metanol, lo cual pareció como un material muy prometedor para ser utilizado en DMFC.

Como resultados, se puede resaltar los siguientes:

-Se encontró que la permeabilidad al metanol de la membrana era obviamente más baja que la del Nafion 112, lo cual se explica por las diferencias en la estructura de ambas [19³⁴].

-Se observó que la permeabilidad al metanol decrece cuando incrementa el grado de sulfonación, esto se puede atribuir a la fuerte interacción entre SPEEK y los sólidos conductores inorgánicos, sin embargo cuando la composición del SiO₂ en la mezcla SiO₂-Al₂O₃ aumenta la permeabilidad también lo hace, por el otro lado si la composición del Al₂O₃ es la que aumenta la permeabilidad al contrario disminuye.

-Se observó que la capacidad de absorción de agua de las membranas fue mayor que la membrana Nafion 112, lo anterior por las propiedades hidrofílicas de esta última [19^{8,18}]. Zawodzinski [19²⁶] dice que la capacidad de absorción de agua juega un papel muy importante en el rendimiento de la membrana, ya que de esta depende como se comporta la conductividad iónica, sin embargo, esta también puede afectar la estabilidad mecánica y dimensional de la membrana. El resultado arroja que cuando el contenido de SiO₂ está en mayor proporción en SiO₂-Al₂O₃ la capacidad de absorción de agua aumenta.

-Se sabe que la conductividad iónica es la propiedad más importante de una membrana, ya que sin esta, la membrana no puede ser utilizada en las celdas de combustible, se ha reportado que esta propiedad depende de varias cosas como: pretratamiento de la membrana, estado de hidratación, la humedad relativa del ambiente y la temperatura [19³⁰]. Para las membranas de intercambio protónico la conductividad depende del número de grupos ácidos y su capacidad de disociación en el agua, la cual es acompañada por la generación de protones [19²²], se ha demostrado que entre mayor sea el grado de sulfonación mayor es la conductividad [19²³]. Cuando la capacidad de absorción de agua aumenta la conductividad iónica también lo hace.

-La conductividad iónica incrementa cuando el polímero logra ser más hidrofílico y absorbe mayor cantidad de agua, ya que esto facilita el transporte de protones, solo cuando el SPEEK estaba sin sólidos la conductividad de este era mas baja que la de la membrana Nafion 112.

-Cuando el contenido de SiO₂ en SiO₂-Al₂O₃ es mayor, el valor de la conductividad llega a ser muy alta 6.10×10⁻² Scm⁻¹, lo anterior ya que el SiO₂ posee mayores características hidrofílicas comparado con el Al₂O₃.

-Se puede ver que se debe hallar una estructura tal que se encuentre el punto óptimo en la concentración de SiO₂ en SiO₂-Al₂O₃, para lograr una permeabilidad baja, una absorción de agua alta y por ende una conductividad alta.

De la revisión realizada se concluye que los procedimientos para hacer la síntesis de la membrana son semejantes, lo que diferencia un método del otro es la ruta química. En general, los pasos son los siguientes:

- Mezcla y reacción de los reactivos, es decir modificación del polímero base.
- Secado del polímero
- Lavado (pH neutro)
- Formación de la membrana.
- Inmersión en solución alcalina
- Secado
- Caracterización

5.3. CARACTERIZACION DE LAS MEMBRANAS

De todos los artículos anteriormente mencionados se pudo observar que para cada uno de las siguientes formas procedieron de manera similar, como se muestra a continuación.

5.3.1. Estabilidad química

Se sabe que la resistencia que tiene la membrana a degradarse con cambios en factores como la temperatura (temperatura de ablandamiento) y la concentración de las soluciones, es manifestada por cambios físicos, tal como lo es el color, de esta manera se sumerge la membrana en 500 ml de soluciones de NaOH (0.1-2 M) de diferente concentración, hasta observar un cambio de color que significa que su estructura se ha deteriorado.

5.3.2. Capacidad iónica

Se sumergen en solución alcalina durante un tiempo determinado y luego se enjuaga en agua destilada abundantemente para posteriormente realizar el mismo procedimiento en una solución ácida y al final se titula y la disminución de la concentración del ácido es una medida de la capacidad de intercambio de la membrana

Como lo ilustran, Lei Lia y Yuxin Wang en su artículo [9], Después del proceso de neutralización de la membrana. La capacidad de intercambio iónico se determinó de la siguiente relación:

$$IEC = \frac{(n_{HCl,0} - n_{HCl,af. neut.})}{m} \quad (1)$$

Donde $n_{HCl,0}$ es la cantidad inicial de HCl en la solución (10-2 M, 100 ml); $n_{HCl, af. neut.}$ Es la cantidad de HCl en la solución después de la neutralización de la membrana y m es la masa de la membrana seca.

5.3.3. Conductividad iónica

Se encontraron dos métodos para medir la conductividad iónica, el método potenciométrico y la impedancia electroquímica, explicados a continuación respectivamente:

Método potenciométrico: Se determino por dos mediciones sucesivas de diferencia de potencial entre los electrodos de referencia; primero sin membrana, y segundo con la membrana entre los dos compartimentos.

Sin membrana, la resistencia medida fue la de la solución acuosa de KOH entre los dos electrodos de referencia: $R=R_{\text{KOH}}$; con la membrana, la resistencia total es la suma de la resistencia del electrolito (KOH) y de la membrana: $R=R_{\text{KOH}} + R_{\text{Membrane}}$

De allí se despeja R_{Membrane}

$$\sigma = l / (R_{\text{Membrane}} S)$$

Donde l es el espesor de la membrana (cm); S es la superficie de la membrana expuesta al campo electromagnético (cm²); R_{Membrane} la resistencia de la membrana (Ω)

Impedancia electroquímica: Se usa una celda de prueba en la que el electrolito polimérico se inserta entre un par de electrodos de contacto, éstos son bloques hechos de platino, a los cuales se les aplica un potencial alternante llevando a cabo las mediciones a diferentes frecuencias (65 KHz-1 Hz).

Los datos obtenidos se representan gráficamente en términos reales versus imaginarios. Las contribuciones reales provienen de las resistencias y los términos imaginarios de las capacitancias. En el caso de electrolitos poliméricos, la grafica que se obtiene experimentalmente se compara con una producida por un circuito equivalente hecho de un capacitor en serie, con un capacitor y una resistencia en derivación (un semicírculo seguido por un pico). La resistencia del electrolito se obtiene en el punto de intersección entre el pico y el eje x. La respuesta experimental fue relativamente diferente de la teórica, pero permitió determinar la resistencia intrínseca de la membrana.

5.3.4. Capacidad de retención de líquidos

Se mide por el método del peso, se sumerge la membrana durante cierto tiempo, se pesa la membrana tanto húmeda como seca y la diferencia es el contenido del líquido. Se mide en la forma-Cl de la membrana, o en la forma-OH.

Contenido de agua de la forma-Cl: Después de sintetizada la membrana se lavo con agua destilada y se sumergió en este medio por 4 h. Luego se seco con papel Joseph y se pesó: se determino entonces el peso de la membrana húmeda m_h . Se seco la membrana nuevamente a 60 °C por 2 h y se pesó nuevamente: se determino entonces el peso de la membrana seca m_d .

El contenido de agua se define como el porcentaje del agua absorbida en la membrana húmeda

$$WC = \frac{(m_h - m_d)}{m_h} \quad (2)$$

Contenido de agua en la forma-OH: Se uso el mismo protocolo operativo, pero primero se realizo un intercambio aniónico (Cl⁻_OH⁻) colocando la membrana por 24 h en agua destilada, y por 48 h en una solución 1 M de KOH.

5.3.5. Permeabilidad de la membrana de etanol

En general realizando el siguiente procedimiento se utilizan dos compartimentos con temperatura regulada, separados por la membrana a evaluar, se usa agitación en ambos compartimentos para

asegurar la uniformidad durante el experimento, uno de los compartimientos fue llenado con agua desionizada y el otro con la solución que se va a medir a diferentes concentraciones, la variación de la concentración con el tiempo da una medida de la permeabilidad de la membrana. [20]

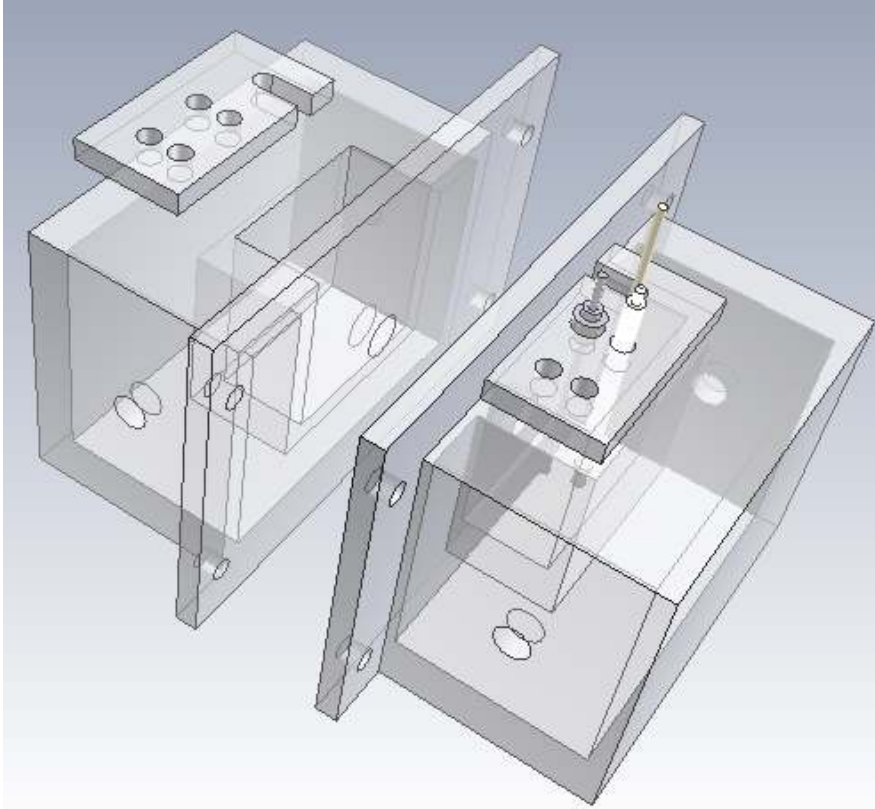


Figura 4: Dispositivo para las pruebas de permeación [20]

5.4. CELDAS DE COMBUSTIBLE Y APLICACIONES

Recientemente varios investigadores han propuesto nuevos procesos de síntesis de polímeros aniónicos para la elaboración de membranas de intercambio aniónico, no siendo muchas las diferencia entre ellos en lo conceptual. [21]

Las celdas de combustible están clasificadas generalmente por el electrolito usado y o la temperatura de operación. La electricidad se puede producir de combustibles hidrocarbonados en celdas de combustible de ácido fosfórico a 200 °C (temperatura de operación media). Se han operado satisfactoriamente muchas unidades de bastante potencia en MW. General Electric ha desarrollado celdas de combustible de electrolito sólido polimérico (SPE) a baja temperatura (50 a 100°C) que operan con hidrogeno proveniente de una unidad cracking de metanol.

El desempeño de las celdas de combustible de electrolito polimérico depende mucho del desempeño de la unidad elemental del ensamble electrodo-membrana (MEA) aun con otros componentes como platos bipolares, que juegan un papel esencial en la compactación de la MEA. De acuerdo con Garche y otros, que retoman un reporte de D. Little, el precio de la MEA, desde una perspectiva de mercado, se ubica en primera posición con un grueso del 75% del costo total de la PEMFC. Los esfuerzos actuales se concentran en nuevas membranas conductoras de iones, aunque un gran numero de las contribuciones científicas aun son realizadas con

membranas de Nafion®. Muchos reportes bien documentados relatan los diferentes Ionómeros posibles para una celda de combustible de PEM. En este documento, que hace parte de un aspecto especial de IBA 2004, nuestro propósito no es producir otra revisión exhaustiva sino hacer un inventario crítico de las diversas posibilidades, enfatizando sus respectivas ventajas y desventajas.

5.5. CELDAS DE COMBUSTIBLE VERSUS BATERIAS

Cuando se compara con las baterías, las celdas de combustible deben ser asociadas a otras fuentes de energía electroquímica, tales como supercapacitores y/o baterías, a excepción de algunos dispositivos electrónicos. Las ventajas de las celdas de combustible con respecto a las baterías son principalmente: (i) el tiempo de recarga es justo igual al tiempo de llenado del tanque, (ii) la ausencia de auto-descarga; mientras sus principales desventajas son: (i) la complejidad del sistema, (ii) bajo voltaje de la MEA, cercano a 0.7 V. Es por tanto atractivo asociar esta fuente de energía electroquímica complementaria evitando: (i) muchos dispositivos complejos y (ii) aumentar costos.

Ciertamente, en un acercamiento termodinámico, contrario a las baterías que son vistas principalmente como un sistema cerrado que no intercambia materia con el medio exterior, las celdas de combustible son ambiguamente sistemas abiertos. Así en las PEMFC operando a $T < 100^{\circ}\text{C}$, continuamente se produce y remueve agua líquida. Esto significa que una membrana polimérica que se quiera usar por cientos de horas continuas no puede estar hecha de complejos de polímero/ácido líquido o polímero/base. Por ello, uno de los grupos iónicos debe estar ligado a la cadena principal macromolecular tal como en los Ionómeros que son conductores de iones simples. Por tal razón los complejos de electrolitos poliméricos entre polímeros con carácter básico, como la polibencimidazola, y ácidos moleculares inorgánicos u orgánicos, no serán considerados en este documento.

Para ampliar la información de las múltiples aplicaciones que tienen las celdas de combustible, se sugiere consultar las páginas que están en el anexo 1.

6. PARTE EXPERIMENTAL

Lamentablemente no se pudo realizar esta parte, debido a problemas en la compra de los reactivos, sin embargo a continuación se muestra el procedimiento que se hubiera seguido.

6.1. REACTIVOS

- Polietilenamina
- Polipropileno Clorinado
- Tolueno
- Acetona
- Sulfato de Magnesio Anhidro
- Sulfato de Magnesio 5, H₂O o 7, H₂O
- Acido Clorhídrico
- Sodio Hidróxido
- Acido Nítrico
- Nitrato de plata
- Potasio Cromato
- Alcohol Metílico
- Sodio Cloruro
- Potasio Hidróxido
- Alcohol Etilico

6.2. MATERIALES Y EQUIPOS

Calentador con agitador magnético Termostato (Julabo Exaterm P-5 Electronic. (Disponible en el laboratorio de termodinámica))

Materiales adicionales disponibles en el laboratorio de electroquímica.

6.3. SINTESIS DE LA MEMBRANA

De la revisión anterior, en forma preliminar se propone sintetizar el polímero de acuerdo con el procedimiento descrito en [7].

Aminación:

Se disuelven en un recipiente de vidrio 2 g de polipropileno clorado (CPP; MW= 150,000) en 25 ml de tolueno (grado HPLC) y en otro recipiente igual se disuelven 3 g de polietilamina (PEI, MW= 423) en 50 ml de acetona (grado HPLC), a cada solución se le agrega 1 g de sulfato de magnesio anhidro, con el objetivo de eliminar cualquier traza de agua que se encuentre en éstas, por último se obtiene una solución final al mezclar las dos soluciones ya preparadas en un erlenmeyer, La reacción de aminación se lleva a cabo con el calentamiento de ésta, bajo agitación magnética y el flujo de un nitrógeno, este procedimiento se realizará a 55° C por 48 h, finalmente se obtendrá una suspensión coloidal de PEI-aminado CPP.

Se traslada el contenido del erlenmeyer a un vidrio reloj y se deja secar a temperatura ambiente durante 24 h. La membrana obtenida (PEI-CPP) se despegar y se lava repetidas veces con agua desionizada hasta que su pH sea neutro. Por último la membrana se seca a 60° C durante 24 h y a 105° C durante toda una noche.

7. BIBLIOGRAFIA

[1] Development of anode catalysts for a direct ethanol fuel cell. *Journal of Applied Electrochemistry* 34: 439–446, 2004.

[2] http://cabierta.uchile.cl/revista/29/mantenedor/sub/educacion_4.pdf

[3] Ying Xiong, Jun Fang, Qing Hua Zeng, Qing Lin Liu. Preparation and characterization of cross-linked quaternized poly(vinylalcohol) membranes for anion exchange membrane fuel cells. 16 December 2007. Department of Chemical & Biochemical Engineering, The College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China

[4] T.W. Xu, W.H. Yang, Fundamental studies of a new series of anion exchange membranes: Membrane preparation and characterization, *J. Membr. Sci.* 190. (2001) 159.

[5] L. Wu, T.W. Xu, W.H. Yang, Fundamental studies of a new series of anion exchange membranes: membranes prepared through chloroacetylation of poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide)(PPO) followed by quaternary amination, *J. Membr. Sci.* 286 (2006) 185.

[6] LiangWu, Tongwen Xu. Improving anion exchange membranes for DMAFCs by inter-crosslinking CPPO/BPPO blends. 19 June 2008. Laboratory of Functional Membranes, School of Chemistry and Materials Science, University of Science and Technology of China (USTC), Jinzai Road 96#, Hefei, Anhui 230026, PR China.

[7] Joo-Hee Hong, Dan Li, HuantingWang. Weak-base anion exchange membranes by amination of chlorinated polypropylene with polyethyleneimine at low temperatures. 19 March 2008. Department of Chemical Engineering, Monash University, Clayton, VIC 3800, Australia.

[8] LiangWu, Tongwen Xu. Improving anion exchange membranes for DMAFCs by inter-crosslinking CPPO/BPPO blends. 19 June 2008. Laboratory of Functional Membranes, School of Chemistry and Materials Science, University of Science and Technology of China (USTC), Jinzai Road 96#, Hefei, Anhui 230026, PR China.

[9] Lei Li, Yuxin Wang. Quaternized polyethersulfone Cardo anion exchange membranes for direct methanol alkaline fuel cells. 18 August 2005. Chemical Engineering Research Center, School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China b Karl-Winnacker-Institut der DECHEMA e.V., Theodor-Heuss-Allee 25, D-60486 Frankfurt am Main, Germany.

[10] Junfeng Zhou, Murat Unlu, Jose A. Vega, Paul A. Kohl. Anionic polysulfone ionomers and membranes containing fluorenyl groups for anionic fuel cells. 4 January 2009. Chemical and Biomolecular Engineering, Georgia Institute of Technology, Atlanta, Georgia 30332-0100, USA.

[11] G.M. Wu, S.J. Lin, C.C. Yang. Preparation and characterization of high ionic conducting alkaline non-woven membranes by sulfonation. 21 July 2006. Institute of Electro-Optical Engineering, Department of Chemical & Materials Engineering, Chang Gung University, Taoyuan 333, Taiwan, ROC. Ming Chi University of Technology, Taipei 243, Taiwan, ROC

[12] Jun Fang , Pei Kang Shen. Quaternized poly(phthalazinon ether sulfone ketone) membrane for anion exchange membrane fuel cells. 6 September 2006. State Key Laboratory of Optoelectronic Materials and Technologies, School of Physics and Engineering, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510275, PR China.

[13] Lei Li, Yuxin Wang. Quaternized polyethersulfone Cardo anion exchange membranes for direct methanol alkaline fuel cells. 18 August 2005. Chemical Engineering Research Center, School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China b Karl-Winnacker-Institut der DECHEMA e.V., Theodor-Heuss-Allee 25, D-60486 Frankfurt am Main, Germany.

[14] Junfeng Zhou, Murat Unlu, Jose A. Vega, Paul A. Kohl. Anionic polysulfone ionomers and membranes containing fluorenyl groups for anionic fuel cells. 4 January 2009. Chemical and Biomolecular Engineering, Georgia Institute of Technology, Atlanta, Georgia 30332-0100, USA.

[15] H. Hou, G. Sun, R. He, Z.Wu, B. Sun, J. Power Sources 182 (2008) 95.

[16] A.D. Modestov,, M.R. Tarasevich, A. Yu. Leykinb, V.Ya. Filimonov. MEA for alkaline direct ethanol fuel cell with alkali doped PBI membrane and non-platinum electrodes. 6 December 2008. A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Leninsky prospect 31, 119991 Moscow, Russia. National Innovation Company "New Energy Projects", Prechistenka Street 18, 119034 Moscow, Russia.

[17]. C. Iojoiu, F. Chabert, M. Mar´echal, N.El. Kissi, J. Guindet , J.-Y. Sanchez. From polymer chemistry to membrane elaboration a k global approach of fuel cell polymeric electrolytes. 11 July 2005. Francia.

[18] C. Sollogouba, A. Guinault, C. Bonnebat, M. Bennjima, L. Akroub, J.F. Fauvarqueb, L. Ogierc. Formation and characterization of crosslinked membranes for alkaline fuel cells. 13 March 2009. Laboratoire des Matériaux Industriels Polymères, CNAM – Paris, 292, rue Saint-Martin, 75141 Paris Cedex 03, France. Laboratoire d'Electrochimie Industrielle, CNAM – Paris, 292, rue Saint-Martin, 75141 Paris Cedex 03, France. ERAS – LABO, 222 RN 90, 38330 St Nazaire les Eymes, France. Journal of Membrane Science 335 (2009) 37–42 39

[19] A.F. Ismail. N.H. Othman, A. Mustafa. Sulfonated polyether ether ketone composite membrane using tungstosilicic acid supported on silica–aluminium oxide for direct methanol fuel cell (DMFC). 6 December 2008. Advanced Membrane Technology Research Centre (AMTEC), Faculty of Chemical and Natural Resources Engineering, Universiti Teknologi Malaysia, 81310 Skudai, Johor, Malaysia.

[20] OBANDO CHACÓN, Jorge Hernán. Obtención electroquímica y caracterización de una membrana de polioxifenileno para ser usada como intercambiador de protones en una celda de combustible de etanol. Medellín. 2005, Tesis de maestría (En Ingeniería Química). Universidad Nacional de Colombia. Fac. de Minas

[21] T.D.G. Gallego Marín, Jorge Luis. y Ochoa Zapata, Patricia. Análisis crítico de la síntesis y caracterización de una membrana polimerica para celdas de combustible alcalinas. Medellín. 2006, 32 p Trabajo de grado (Ingeniero Químico). Universidad Nacional de Colombia. Fac. de Minas.

Anexo 1. Páginas sugeridas en internet.

1. <http://www.newscientist.com/article/dn16370-worlds-smallest-fuel-cell-promises-greener-gadgets.html>
2. [Batería híbrida de Sony](#)
3. «Boeing presenta el primer avión de pila de hidrógeno». Consultado el 15 de enero de 2009.
4. <http://www.motordehidrogeno.net/boeing-presenta-el-primer-avion-de-pila-de-hidrogeno>
5. <http://www.abc.net.au/news/stories/2008/08/02/2322139.htm>
6. <http://www.youtube.com/watch?v=DbB4ThFZaMs>
7. <http://www.youtube.com/watch?v=NZfP4RJdrSg>