

**ESTUDIO DEL EFECTO DE NANOPARTÍCULAS DE SILICA  
FUNCIONALIZADAS CON GRUPOS AMINO EN LAS PROPIEDADES  
FUNCIONALES DE MEMBRANAS PREPARADAS A PARTIR DE POLI(ÉTER  
ÉTER SULFONA) SULFONADO**

**LINDA MARIA HEREDIA CASTILLO**

**UNIVERSIDAD NACIONAL ABIERTA Y A DISTANCIA  
ESCUELA DE CIENCIAS BÁSICAS TECNOLOGÍAS E INGENIERÍA  
PROGRAMA DE QUÍMICA  
MEDELLIN  
2019**

**ESTUDIO DEL EFECTO DE NANOPARTÍCULAS DE SILICA  
FUNCIONALIZADAS CON GRUPOS AMINO EN LAS PROPIEDADES  
FUNCIONALES DE MEMBRANAS PREPARADAS A PARTIR DE POLI(ÉTER  
ÉTER SULFONA) SULFONADO**

**LINDA MARIA HEREDIA CASTILLO**

**Trabajo de grado como requisito parcial para optar el título de Químico**

**Directora:**

**SINDY JOHANA ESCOBAR LUJÁN  
Doctora en Ciencias Químicas**

**Co-directoras:**

**Betty Lucy López Osorio  
Natalia Andrea Agudelo Pérez**

**UNIVERSIDAD NACIONAL ABIERTA Y A DISTANCIA  
ESCUELA DE CIENCIAS BÁSICAS TECNOLOGÍAS E INGENIERÍA  
PROGRAMA DE QUÍMICA  
MEDELLIN**

**2019**

*“No siempre podemos hacer grandes cosas, pero si podemos hacer cosas pequeñas con gran amor”*

*Madre Teresa de Calcuta*

## **Agradecimientos**

Gracias al creador del universo Dios hijo y padre, por ser mi fuerza y mi aliento, gracias por guiar mi vida, gracias por su misericordia infinita.

A mi esposo porque con su amor, impulso y ayuda hicieron posible la realización de esta meta.

A mi padre, mi madre y mi hermana por su inmenso amor, y por sus consejos que hicieron posible continuar el camino.

Agradecimientos a la Doctora Sindy Johana Escobar por su tiempo su paciencia y su vital asesoría en la realización de este trabajo.

## Contenido

1.	Introducción .....	9
2.	Planteamiento del Problema.....	10
3.	Objetivos .....	12
a.	General .....	12
b.	Específicos.....	12
4.	Justificación.....	13
5.	Marco Teórico .....	15
a.	Celdas de Combustible .....	15
b.	Membranas de intercambio iónico. ....	17
c.	Membranas reforzadas.....	18
6.	Metodología .....	21
a.	Síntesis de nanopartículas de sílicas tipo MCF y modificación con grupos amino. 21	
b.	Preparación de las membranas compuestas polímero-sílica.....	23
c.	Evaluación de las propiedades funcionales de las membranas preparadas y determinar el efecto del grado de carga del material inorgánico en la conductividad protónica. ....	23
7.	Resultados y análisis .....	27
a.	Preparación de Nanopartículas de sílica.....	27
b.	Funcionalización de nanopartículas .....	28
c.	Síntesis del poli(éter éter sulfona) sulfonado .....	30
d.	Preparación membrana .....	33
e.	Caracterización de las membranas .....	34
8.	Conclusiones .....	38
9.	Recomendaciones.....	40
10.	Referencias Bibliográficas .....	41

## Lista de Tablas

Tabla 1. Propiedades porosas y tamaño de partícula de la sílica sintetizada en presencia de con una relación molar HCl TEOS 3.4 a una temperatura de 40 °C.....	27
Tabla 2. Retención de agua de las membranas sin (sPEES 0% - Si) y con (sPEES 5% - Si) sílica..	34
Tabla 3. Conductividad de las membranas sin (sPEES 0% Si) y con (sPEES 5% Si) sílica.....	37

## Lista de Figuras

Figura 1. Celda de Combustible (Fernandez-carretero, 2008) .....	15
Figura 2. Esquema del dispositivo empleado para realizar las medidas de conductividad a través del plano de las membranas. Modificado de la referencia (Müller, Ferreira, Azambuja, Alemán, & Armelin, 2014) .....	25
Figura 3. Isoterma de adsorción y desorción para la sílica sintetizada en presencia de con una relación molar HCl TEOS 3,4 a una temperatura de 40 °C.....	27
Figura 4 Espectro de Infrarrojo de partículas MCF 3.4, funcionalizadas con APTES, en dos diferentes relaciones molares sílica:APTES (1:0.5 y 1:1).....	28
Figura 5 Análisis Termogravimetrico de partículas MCF 3,4 y funcionalizadas con APTES, en dos diferentes relaciones molares sílica:APTES (1:0,5 y 1:1).....	29
Figura 6 Análisis de potencial zeta para partículas MCF 3.4, funcionalizadas con APTES, en dos diferentes relaciones molares sílica: APTES (1:0,5 y 1:1).....	30
Figura 7. Esquema de reacción para la obtención de poli(éter éter sulfona) (PEES).....	30
Figura 8. Espectro infrarrojo del polímero antes (PEES) y después (sPEES) de la sulfonación .....	31
Figura 9. Espectro <sup>1</sup> H NMR del polímero antes (PEES) y después (sPEES) de la sulfonación .....	32
Figura 10. Membranas de sPEES sin sílica (PEES 0% - Si) y con 5 % de MCF 3,4 + APTES 1:1 .	34
Figura 11. Esquema de la interacción ácido-base de la membrana sPEES 5% Si. Modificado de (J. Wang, H.Bai, 2015).....	35
Figura 12. Fotografías antes y después de las medidas de conductividad a 80 °C de membranas A. sPEES 0% - Si y B. sPEES 5% - Si.....	36

## Resumen

En este trabajo de grado se estudió el efecto de la incorporación de nanopartículas de sílica tipo MCF (siglas en inglés de mesocellular foam) funcionalizadas con grupos amino, sobre las propiedades funcionales de membranas preparadas a partir de poli (éter éter sulfona) sulfonado (sPEES). Para este estudio se prepararon nanopartículas de sílica tipo MCF y se funcionalizaron con 3-aminopropiltrietoxisilano (APTES) para obtener grupos amino en su estructura. Estas partículas fueron caracterizadas a través de absorción de nitrógeno para determinar sus propiedades porosas y para verificar la incorporación de los grupos amino por Espectroscopía infrarroja (FTIR), la caracterización térmica se realizó por análisis termogravimétrico (TGA), y se hicieron medidas de potencial  $\zeta$ , ( $Z$ ) con el fin de verificar la presencia de grupos amino en la estructura de la sílica. Por otro lado, se llevó a cabo la síntesis del polímero y su caracterización se realizó a través de FTIR, y  $^1\text{H}$  NMR. Posteriormente se prepararon membranas de poli (éter éter sulfona) sulfonado, de 0%-Si y con material inorgánico de 5%-Si, a través del método de evaporación del solvente. Finalmente, las propiedades funcionales de las membranas fueron evaluadas por medio de la capacidad de intercambio iónico (IEC), porcentaje de retención de agua (RA), el cual se determinó a 3 temperaturas 25, 50 y 80 °C, la conductividad protónica también se evaluó a las temperaturas anteriores, estas medidas se llevaron a cabo *ex situ*, en una celda que permitió medir la conductividad a través del plano. Este último parámetro se comparó con relación a una membrana de Nafión® 117, encontrándose que la membrana sPEES al 5% de-Si, tienen un alto potencial, como alternativa en el campo de membranas para ser usadas en celdas de combustible a diferentes temperaturas.



## 1. Introducción

En la actualidad los vehículos utilizan recursos fósiles como única fuente de energía, emitiendo así varios tipos de gases y partículas que contaminan el medio ambiente, por el contrario, las celdas de combustible son una alternativa como fuente de energía limpia que convierte la energía química en energía eléctrica. Las celdas de combustible actuales requieren de una membrana, la más utilizada es el Nafion<sup>®</sup>, pero presenta como desventaja su baja conductividad protónica a altas temperaturas y su alto costo, lo cual limita su funcionamiento, en vista de esto en los últimos años muchos estudios se centran en encontrar materiales, que puedan ser usados como membranas de intercambio protónico (PEMFC).

Estudios anteriores en el desarrollo de membranas y el aporte de la nanotecnología han logrado incorporar nanomateriales inorgánicos que son adicionados a matrices poliméricas como: partículas esféricas (sílicas, metales orgánicas e inorgánicas), fibras (nanofibras y nanotubos) y partículas laminares (carbono grafito, silicatos y aluminosilicatos), que no llegan a alterar la morfología del compuesto (Pamela, 2012) y han permitido mejorar la resistencia mecánica, estabilidad térmica y carácter amorfo a la matriz polimérica (Castruita, G & Perera-Mercado, & Iván, Héctor & Ortiz, Meléndez & Alfonso, Jesús & Silva, Mercado & Alfonso, Luis & García-Cerda, L & P García Rodríguez, 2014).

Es por ello que en el presente trabajo se buscó determinar el efecto de nanopartículas de silica tipo MCF funcionalizadas con grupos amino, sobre las propiedades funcionales de membranas preparadas a partir de poli (éter éter sulfona) sulfonado, y posteriormente se realizó comparación con las membranas actualmente utilizadas, para esto se emplearon técnicas y análisis tales como: análisis termogravimétrico (TGA), espectroscopia infrarroja (FTIR), potencial  $\zeta$ , <sup>1</sup>H NMR, capacidad de intercambio iónico (IEC), retención de agua y conductividad protónica. Esta investigación se realizó con el fin de lograr un primer acercamiento al desarrollo de nuevos materiales que permitan reducir los altos costos de las membranas convencionales.

## 2. Planteamiento del Problema

El calentamiento global, el deterioro de la capa de ozono, la lluvia ácida y demás alteraciones debidas a la quema de combustibles fósiles conducen al detrimento del medio ambiente (Sharaf OZ, 2014). Con el objetivo de superar estos efectos negativos y abastecer la necesidad energética actual, se han propuesto fuentes de energía alternativa como es el caso de las celdas de combustible. Específicamente, las celdas de combustible de membranas de intercambio protónico (PEMFC) de hidrógeno o líquidos orgánicos como combustible (metanol, etanol, ácido fórmico), han mostrado ser promisorias para reemplazar los dispositivos de conversión de energía basados en motores de combustión interna. Uno de los componentes más importantes dentro de estos dispositivos es la membrana de intercambio protónico. En la actualidad, el Nafion<sup>®</sup> ha sido el material que mejor se ajusta a estos requerimientos, debido a su alta conductividad protónica, sin embargo, presenta algunas desventajas que deben ser superadas, tales como su baja tolerancia al monóxido de carbono, su alto costo y baja conductividad a temperaturas entre 120 y 130 °C. (Boutsika LG, Enotiadis A, Nicotera I, 2016)

En los últimos años se han multiplicado los esfuerzos para desarrollar nuevas membranas conductoras de protones con buenas propiedades mecánicas y químicas que trabajen a mayor temperatura. La mayoría de los esfuerzos se han focalizado en la modificación de polímeros e incorporando partículas inorgánicas higroscópicas de tamaño nanométrico. (Ambr & Dur, 2008). Una posible solución a estos problemas puede estar en el desarrollo de membranas compuestas, donde cargas en forma de partículas de muy pequeño tamaño se dispersan en el seno de la matriz polimérica. Como fuente de material inorgánico se han empleado sílica, heteropoliácidos, fosfatos metálicos laminares, y fosfonatos metálicos laminares. (Fernandez-carretero, 2008). Adicionalmente, se ha reportado que las presencias de partículas de sílice finamente dispersas han provisto de una mayor resistencia mecánica, estabilidad térmica y carácter amorfo a la matriz polimérica. (Castruita, G & Perera-Mercado, & Iván, Héctor & Ortiz, Meléndez & Alfonso, Jesús & Silva, Mercado & Alfonso, Luis & García-Cerda, L & P García Rodríguez, 2014)

Para lograr el máximo desempeño en celdas de combustible es necesario centrar las investigaciones en el diseño de nuevos materiales, que mejoren el rendimiento de la membrana de intercambio iónico. El presente trabajo busca mejorar el desarrollo de la membrana poli (éter éter sulfona), para lo cual se propone evaluar el efecto de la incorporación de sílica tipo MCF en la membrana, para lograr un sistema con mayores características de estabilidad térmica y conductividad protónica.

De acuerdo con lo anterior surge la siguiente pregunta de investigación:

*¿Tendrá algún efecto la incorporación de nanopartículas de sílica tipo MCF modificadas con grupos amino en las propiedades funcionales de las membranas poli (éter éter sulfona) sulfonado?*

### **3. Objetivos**

#### **a. General**

Evaluar el efecto de la incorporación de las nanopartículas de sílica tipo MCF con grupos amino en las propiedades Químicas, estructurales y funcionales de la membrana poli (éter éter sulfona).

#### **b. Específicos**

- Preparar y caracterizar las partículas de sílica tipo MCF y el polímero poli(éter éter sulfona) sulfonado.
- Determinar el efecto de la incorporación de las nanopartículas de sílica sobre la capacidad de intercambio iónico y retención de agua.
- Determinar el efecto de la incorporación de las nanopartículas de sílica en la conductividad protónica de la membrana.

#### 4. Justificación

En una visión de futuro se propone la utilización de H<sub>2</sub> como vector energético en paralelo a las fuentes de energía renovables dominantes. El término acuñado como "Economía del hidrógeno" es una economía hipotética en la que se obtiene energía para el transporte de vehículos y electricidad a partir de la reacción de hidrógeno (H<sub>2</sub>) y oxígeno (O<sub>2</sub>). Dependiendo de la fuente de hidrógeno, un cambio hacia una economía del hidrógeno puede disminuir el uso de combustibles fósiles y las emisiones de gases de efecto invernadero. Pero una tecnología clave para que la economía del hidrógeno despegue, es la celda de combustible (Alguacil, 2013).

Para que las celdas de combustible se consoliden como una tecnología más prometedora, es indispensable trabajar en la consolidación de nuevos materiales, que promuevan el desarrollo de nuevas membranas de intercambio protónico. Actualmente, son amplias las investigaciones que aportan al mejoramiento de las propiedades funcionales de las membranas, sin embargo y pesar de los esfuerzos, la membrana más utilizada, es el Nafion<sup>®</sup>, aunque presenta algunas dificultades para operar a mayor temperatura. Se ha demostrado que trabajar a altas temperaturas mejora la eficiencia de la membrana de intercambio y el funcionamiento de la celda, al facilitar la disipación del calor generado y reducir problemas asociados con la retención del agua. Cuando se utiliza como electrolito Nafion<sup>®</sup> surge el problema de la deshidratación al trabajar a temperaturas por encima de 80 °C (Merlano & Mendez, 2013). Como consecuencia de los beneficios de operar a alta temperatura, se han abierto varios frentes de investigación. Por un lado, se han diseñado nuevas membranas perfluorosulfonadas que son capaces de retener el agua por encima de 100 °C. También se han preparado nuevos copolímeros y materiales híbridos orgánico-inorgánicos para avanzar en esta línea. (Alguacil, 2013)

Se han encontrado diferentes investigaciones respecto a las membranas que se puedan utilizar como electrolitos en las celdas de combustibles y las técnicas y/o cargas que se le realizan para mejorar sus propiedades. Teniendo en cuenta que dichos resultados aún no son los esperados, para poder reemplazar a la membrana Nafion<sup>®</sup> (Pino, Y, 2013), esta investigación propone centrar los esfuerzos en el desarrollo de membranas reforzadas, con sílica tipo MCF,

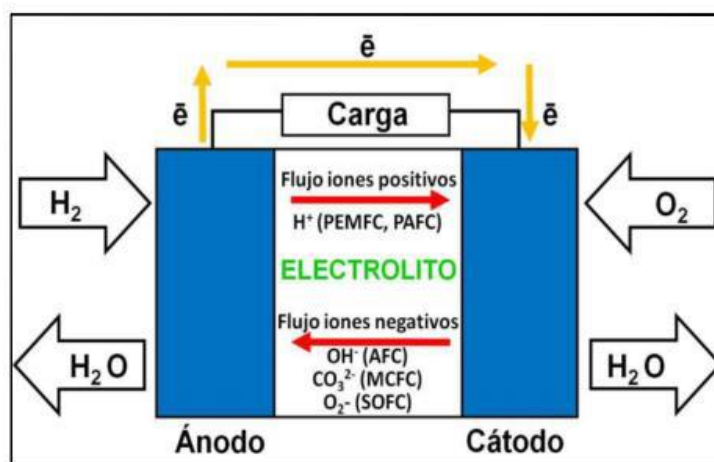
considerando la importancia de las características estructurales en este tipo de Silicas, como su tamaño de poro y la alta área superficial, se evaluara el efecto de la incorporación de sílica en las propiedades de la membrana, para que optimizando las características como la conductividad protónica y permeabilidad, puedan ser usadas en futuros desarrollos para celdas de combustible, y contribuir así al desarrollo de tecnologías limpias.

En el ámbito institucional se pretende que, por medio de esta investigación, la universidad Nacional Abierta y a Distancia, también puede apostar a la investigación de nuevas tecnologías, para esto es importante resaltar las alianzas con otras instituciones como base para la investigación, esta propuesta se desarrolló en conjunto con el grupo de investigación Ciencia de los Materiales de la universidad de Antioquia, lo que contribuye a la formación de redes de cooperación interinstitucional.

## 5. Marco Teórico

### a. Celdas de Combustible

La celda de combustible es un dispositivo electroquímico que convierte la energía liberada en reacciones químicas en energía eléctrica, de manera similar a como lo hacen las baterías o pilas que usamos habitualmente, pero la diferencia principal es que las celdas de combustible mantienen un suministro constante de electricidad siempre que exista aporte de combustible, mientras que las baterías cesan su producción cuando se agotan los reactivos químicos que contienen. A grandes rasgos se conforman por dos electrodos, un ánodo y un cátodo, los cuales están separados por un electrolito (Figura 1) (Hernandez, 2012).



**Figura 1.** Celda de Combustible (Fernandez-carretero, 2008)

Las celdas de combustible presentan diversas ventajas frente a los dispositivos de generación de energía convencionales. Por otro lado, cuando una celda emplea hidrógeno como combustible y oxígeno como oxidante, únicamente se produce agua, electricidad, y calor. Aunque obviamente hay que considerar el origen del hidrógeno para etiquetarla como una tecnología total o parcialmente limpia, las celdas de combustible reducen la contaminación local y gracias a su elevada eficiencia dan lugar a bajas emisiones totales, incluso con hidrógeno procedente del reformado del metano. Este elevado rendimiento y la baja emisión

de contaminantes (por ejemplo, incluso cuando se usa metanol como combustible, no producen NO<sub>x</sub>) lo que las hace muy interesantes para aplicaciones en transporte (Asensio et al., 2011).

Estos dispositivos todavía no son competitivos debido a su alto precio. Por este motivo actualmente se investigan materiales alternativos de más bajo costo que ofrezcan rendimientos aceptables y que permitan ampliar el rango de la temperatura de operación. El costo de las celdas PEM también puede reducirse optimizando su funcionamiento (De la Torre Valdés, Raciél, García Parra, Lázaro Roger, & González Rodríguez, 2015).

La clasificación más común para las celdas de combustible es el que hace referencia al electrolito utilizado. Se clasifican en los siguientes tipos (Martinez, 2005):

- AFC, celda de combustible alcalina “Alkaline Fuel Cell”.
- PEMFC, celda de combustible de membrana intercambiadora de protones “Proton Exchange Membrana Fuel Cell”.
- DMFC, celda de combustible de metanol “Direct Methanol Fuel Cell”.
- PAFC, celda de combustible de ácido fosfórico “Phosphoric Acid Fuel Cell”.
- MCFC, celda de combustible de carbonato fundido “Molten Carbonate Fuel Cell”.
- SOFC, celda de combustible de óxido sólido “Solid Oxide Fuel Cell”

Las investigaciones se han focalizado principalmente en las diversas aplicaciones de las celdas de combustible, y su desarrollo es función de la tecnología industrial. Mientras que ciertos tipos de celdas de combustible compiten por una misma aplicación, las PEMFC son los sistemas más prometedores en términos de eficiencia energética, tamaño y compactación (Ambr & Dur, 2008).

Es importante resaltar la membrana como uno de los elementos más importantes en la celda de combustible, el ensamblaje membrana-electrodo o MEA (Membrane Electrode Assembly) puede considerarse el corazón de una PEMFC (Almarza, 2010). La MEA está compuesta por tres partes principales: la membrana conductora de protones, ubicada en centro de la



estructura; los electrodos, que se encuentran a los lados de la membrana y en los extremos la capa difusora de gases (Merlano & Mendez, 2013).

#### **b. Membranas de intercambio iónico.**

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 (González Rodríguez & Martínez Jaramillo, 2009). Las membranas deben reunir algunas características como una capacidad de cambio iónico elevada, alta conductividad protónica, deben estar compuestas por materiales de elevada estabilidad química, resistencia mecánica y estabilidad térmica y sobre todo deben garantizar baja permeabilidad al combustible.

Las membranas intercambiadoras de protones (PEM) son un componente clave en las celdas de combustible y un área de investigación activa en instituciones gubernamentales, comerciales y académicas. En general, un electrolito es una sustancia que se disocia en iones cargados positiva y negativamente en presencia de agua, haciendo por ello que la solución acuosa sea conductora de la electricidad, debido al propio movimiento de los iones. En el caso de las PEMFC, el electrolito empleado es una membrana polimérica misma que, para su correcto funcionamiento, debe mantenerse húmeda en todo momento de modo que los aniones sean retenidos dentro de la matriz polimérica y los protones se desplacen desde el ánodo hasta el cátodo por medio de cadenas formadas por moléculas de agua (Hernandez, 2012).

La membrana más estudiada de este tipo es el Nafion<sup>®</sup>, desarrollada a finales de los años 60 por Dupont, y ha sido empleada en una gran variedad de sistemas electroquímicos como procesos cloro-álcali, electrolisis, sensores o celdas de combustible. Esta membrana se caracteriza por una cadena central perfluorosulfonada tipo PTFE (politetrafluoroetileno) con cadenas laterales terminadas en grupos sulfonato (Asensio et al., 2011).

### c. Membranas reforzadas

Dentro de una celda de combustible, las membranas intercambiadoras de protones están expuestas a esfuerzos mecánicos, creep, deformación y degradación mecánica. Dicha degradación es originada por los cambios dimensionales que resultan de la hidratación y deshidratación (expansión y compresión) debido a los cambios de temperatura y humedad que suceden durante el arranque y apagado. Por lo anterior, la durabilidad e integridad se han convertido en características a obtener en una membrana intercambiadora de protones (Melo, 2016), por consiguiente, conlleva a que, reforzando la membrana, la celda ostente un mejor desempeño. En los últimos años a consecuencia de los desarrollos logrados en el campo de la nanotecnología en cuanto a la síntesis y caracterización de materiales nanoestructurados, la preparación de materiales híbridos polímero/nanopartículas ha constituido el mayor campo de crecimiento en el área de los polímeros. Las partículas más utilizadas han sido nanotubos de carbono, arcillas laminares y sílicas fumantes. (López, 2007)

Estudios revelan que la adición de solo 5% de sílice funcionalizada con ácido sulfónico y MOFs (estructuras Metal-Organicos) encapsulados en imidazol aumenta la conductividad a  $17 \text{ mS cm}^{-1}$ . La sílica se ha utilizado en numerosas ocasiones para preparar membranas de nanocompuestos poliméricos como PEM debido a su área de superficie específica alta, en combinación con modificación de la superficie por procesos físicos y químicos y también la disponibilidad comercial de estas partículas. En este sentido, la combinación de sílica y nanopartícula MOF se explora en beneficio de las ventajas de cada nanopartícula (Ahmadian-Alam & Mahdavi, 2018). Otros estudios indican que se han utilizado nanopartículas de sílica de 25 nm modificadas con anión fosfato en un líquido iónico (imidazolium) para modificar membranas basadas en polibenzimidazol, la química de las interacciones entre el polímero y la sílica modificada con un líquido iónico (ILMS), permitió obtener membranas con conductividad protónica de  $0,24 \text{ S cm}^{-1}$ , la razón principal detrás de esto es la interacción en la interfaz entre las nanopartículas ILMS y el polímero que ayuda a formar redes continuas de transferencia de protones o canales interconectados que ayudan a un salto de protones más rápido. Las nanopartículas de sílica sólidas actúan como puente portador para los protones como un resultado de lo cual se requiere un exceso de energía para el salto de protones. Sin embargo, los valores no se desvían mucho de la activación energía de Ácido Fosfórico (PA)

libre, que indica que las membranas son protones conductores efectivos y que son promisorias para la aplicación en HTPEMFCs (celdas de combustible de membrana de intercambio protónico de alta temperatura) (Maity, Singha, & Jana, 2015). Otro aspecto a resaltar en las membranas reforzadas implica la distribución asimétrica de nanopartículas de sílica, este refuerzo en la distribución asimétrica genera un manejo del agua en la membrana, la distribución de sílica HPL (sílica hidrofílica) y nanopartículas de sílica HPB (sílica hidrofóbica), tiene un efecto claro sobre el rendimiento de PEMFC con una membrana hidratada, así como con una membrana deshidratada en condiciones de baja humedad, de esa manera las nanopartículas de sílica se emplearon asimétricamente en la membrana, con el fin de establecer los efectos prácticos sobre el transporte de agua en la membrana por sus diferentes afinidades superficiales por las moléculas de agua (Bae, Oh, Yun, & Kim, 2017).

Las membranas reforzadas se aplican en el uso de membranas delgadas mientras se preserva la fuerza mecánica. Las membranas delgadas tienen como ventaja una baja resistencia y una buena retención del agua. Cuando se usan membranas no reforzadas, la resistencia mecánica se vuelve demasiado pobre, tanto para la fabricación de MEA como para la operación de celda de combustible. Una limitación que se aplica tanto a membranas no reforzadas como a membranas reforzadas es el paso de hidrógeno y oxígeno a través de la membrana. Además de reducir el voltaje de la celda, lo que resulta en una menor eficiencia de celda de combustible, la reacción directa entre el hidrógeno y el oxígeno conduce a la producción local de calor que puede causar daños a la celda. Una ventaja clave de las membranas reforzadas es que se hinchan en una sola dirección. Esto previene la tensión mecánica en el interfaz entre el electrodo y la membrana cuando se expone a solventes orgánicos durante la producción MEA (Frank A. de Bruijn, Robert C. Makkus, 2007).

La investigación sobre polímeros para el funcionamiento por encima de 100 °C todavía está en una etapa exploratoria. Los estudios se centran en la síntesis de estructuras alternativas, su caracterización y medición de la conductividad del protón en función de la temperatura y la humedad (Frank A. de Bruijn, Robert C. Makkus, 2007). Pese a las investigaciones es importante avanzar en el estudio de materiales que exhiban ser la mejor opción en el desarrollo de membranas reforzadas, estudios anteriores demuestran que las membranas reforzadas exhiben mejor resistencia mecánica, además es fundamental que las nuevas PEM

logren operar a mayor temperatura, para garantizar que puedan ser usadas como vector energético.

#### **d. Materiales Silíceos**

El esqueleto de los materiales mesoporosos basados en silicio está formado por una red de tetraedros  $\text{SiO}_4$  conectados entre sí mediante los átomos de oxígeno de los vértices. Naturalmente, esta es una característica compartida por los tectosilicatos cristalinos como las zeolitas, o por sílices no estructuradas (sílices amorfas), por lo que la diferencia entre los distintos tipos de sólidos reside en el tipo de conectividad que se establece entre los tetraedros, y en la presencia de defectos estructurales (Diaz, 2013).

En general, estos sólidos presentan una disposición periódica regular de canales, bien definidos, con un tamaño de poro modulable entre 2 y 50 nm y una estructura constituida por sílice amorfa; sus propiedades son intermedias entre los geles y las zeolitas mostrando altas áreas superficiales. (Smuszkiewicz, 2017)

La estructura de la pared de los poros de los materiales mesoporosos de sílice está constituida por una red desordenada de puentes siloxano y grupos silanol libres, los cuales pueden reaccionar con determinadas especies químicas. Estas posibles reacciones son, precisamente, las que hacen que estos materiales se puedan utilizar como matrices para la adsorción y liberación controlada de moléculas orgánicas. (Diaz, 2013)

## 6. Metodología

Las Técnicas de análisis y equipos se describen a continuación:

-Espectroscopia Infrarrojo con transformada de Fourier, con el fin de determinar la presencia de los grupos amino en la superficie de las nanopartículas de sílica, para lo cual las muestras se dispersaron en KBr para formar una pastilla la cual fue analizada en un espectrofotómetro Perkin Elmer (450 nm-3500 cm<sup>-1</sup> y 16 scans).

-Termogravimetría en un analizador termogravimétrico Q500 de TA Instruments, con el fin de determinar el porcentaje de modificación de las nanopartículas de sílica.

- La caracterización textural y porosa, se realizó en el analizador Micromeritics ASAP 2020, con el fin de determinar el tamaño de poro y el área superficial de la sílica MCF.

-Potencial  $\zeta$  para determinar la carga superficial de las nanopartículas. Las muestras fueron dispersadas en agua y analizadas en el equipo Zetasizer Nano ZS variando el pH de 3-11.

### **a. Síntesis de nanopartículas de sílicas tipo MCF y modificación con grupos amino**

La síntesis de partículas de sílica MCF se realizó a una relación HCl:TEOS 3.4 en presencia de Pluronic (P123) a 40°C. Para la síntesis se disolvieron 2,4 g de P123 en HCl 1.6 M, una vez se obtuvo esta solución se procedió a adicionar 1.6 mL de trimetilbenceno (TMB). A la solución anterior se le adicionó gota a gota el TEOS (tetraetil ortosilicato) y la dispersión obtenida se dejó bajo agitación magnética por 5 min. Este procedimiento se realizó a 40 °C, luego fueron tratadas térmicamente por 20 horas a 38 °C sin agitación, posterior a este tiempo se transfirió a un reactor hidrotermal en el cual se dejó el sistema por 24 h a 120 °C. El material obtenido se lavó con agua y se dejó secando por 24 h a 60 °C.

Seguidamente el material se llevó a calcinación en atmósfera de aire a 600 °C por 5 h a una velocidad de calentamiento de 2 °C/min.

La caracterización estructural se realizó por FTIR y la caracterización térmica por TGA, el área superficial se evaluará por ASAP. Se prepararon dispersiones en agua al 2% (p/v) para caracterizar el tamaño de partícula por DLS y su carga superficial a través de medidas de potencial  $\zeta$ .

Se realizó una caracterización adicional para determinar el número de grupos silanoles de cada uno de los materiales. Esta caracterización se llevó a cabo a través de adsorción de piridina después de haber activado el material a 200 °C por 12h y caracterización por FTIR y TGA.

La modificación de la sílica con grupos amino se realizó con el precursor APTES (aminopropil trietoxisilano), empleando dos relaciones molares diferentes con respecto al número de grupos silanol (silanol: APTES 1:0.5 y 1:1). Para llevar a cabo la modificación, 250 mg de sílica se activaron previamente a 200 °C por 24 h, posterior a este tiempo, el material silíceo se dejó en reflujo en 20 mL de tolueno con el APTES (236,4  $\mu$ mL de APTES para una relación molar número de silanoles: APTES de 1:1, y 118,2  $\mu$ mL de APTES para una relación molar número de silanoles APTES de 1:0.5 y 1:1) y en atmósfera de nitrógeno. La reacción se dejó por 24 h a 110 °C y el material resultante se lavó con etanol. Finalmente, el material se secó a 50 °C por dos días.

#### - Síntesis del poli (éter éter sulfona) sulfonado

Se llevó a cabo la síntesis del polímero a través de una reacción de condensación entre el bisfenol A (BA) y bisfluorfenil sulfona (BFFS) (relación molar BA:BFFS 1:0,95), empleando carbonato de potasio como catalizador. Los solventes empleados fueron una mezcla de N-metilpirrolidona (NMP) y tolueno. La mezcla de reacción se dejó por 4h a 150 °C con el fin de eliminar el agua presente en el medio de reacción a través de la formación de un azeótropo entre el agua el tolueno. Posteriormente, se aumentó la temperatura hasta 190 °C y el sistema se dejó a esta temperatura por 16 h.

La solución de polímero obtenida se filtró y se precipitó con una mezcla metanol: agua (50:50) y ácido acético. El sólido se lavó varias veces con metanol y se dejó secando a 60 °C. El polímero obtenido fue caracterizado por FTIR y  $^1\text{H}$  NMR. Con el PEES caracterizado se procedió hacer la sulfonación con un agente sulfonante medio como lo es el acetil sulfato (preparado previamente con una mezcla de anhídrido acético y ácido sulfúrico). La reacción se llevó a cabo a 50 °C por 24 h. La solución del polímero se purificó por diálisis hasta alcanzar pH neutro, posteriormente se obtuvo el material sólido por liofilización. El polímero sulfonados PEES fue caracterizado por  $^1\text{H}$  NMR y FTIR.

#### **b. Preparación de las membranas compuestas polímero-sílica**

Para llevar a cabo la preparación de las membranas se prepararon previamente membranas con 5 % de MCF 3,4 P40 + APTES 1:1, con respecto al polímero. Se seleccionó este material, debido a que fue el que quedó con mayor contenido de grupos amino y adicionalmente, aunque disminuyó el área superficial, el volumen y tamaño de poro, no presentaron una alta reducción comparado con el sistema MCF 3,4 P40 + APTES 1:0,5. Inicialmente se dispersó la sílica en 1 mL de DMSO empleando una sonda de ultrasonido. Posteriormente, se adicionó el polímero y empleó nuevamente la sonda con el fin de lograr una buena dispersión de la sílica en la matriz polimérica. La dispersión sílica-polímero se dejó en agitación magnética por 12 h. Después de transcurrido este tiempo, se depositaron las dispersiones en un molde de silicona y se dejaron bajo un flujo constante de nitrógeno por 4 días a 60 °C. Posteriormente, se hicieron lavados sucesivos con agua por 24 h con el fin de remover la mayor cantidad de DMSO residual de las membranas.

#### **c. Evaluación de las propiedades funcionales de las membranas preparadas y determinar el efecto del grado de carga del material inorgánico en la conductividad protónica.**

*-Retención de agua (RA)*

El contenido de agua en las membranas sulfonadas se realizó a diferentes temperaturas (25, 50 y 80 °C) para lo cual, las membranas fueron sumergidas en agua desionizada a la temperatura seleccionada y se equilibraron por 24 h. Una vez pasado este tiempo, el exceso de agua en cada uno de los materiales fue removido con papel de filtro, posteriormente las membranas fueron pesadas y sumergidas nuevamente en agua. Este procedimiento se realizó a las 48 y 72 h con el fin de garantizar que se retuvo la mayor cantidad de agua a las temperaturas de análisis y que no hubo cambio en el peso. El contenido de agua se determinó a partir de la Ecuación 1 (Roy, Yu, Dunn, & McGrath, 2009; F. Wang, Hickner, Kim, Zawodzinski, & McGrath, 2002)

$$RA (\%) = \frac{W_h \times W_s}{W_s} \times 100 \quad \text{Ecuación 1}$$

Donde  $W_h$  es el promedio de las medidas del peso (mg) de la muestra hidratada realizada a los diferentes tiempos,  $W_s$  es el promedio del peso (g) de tres medidas de la muestra, después de ser secadas a 60 °C.

#### *-Capacidad de intercambio iónico (IEC)*

La capacidad de intercambio iónico de las membranas fue determinada por titulación. Este parámetro indica el número de miliequivalentes de iones en 1 g de polímero seco (meq./g). Para esto, cada una de las membranas sulfonadas fue equilibrada en una solución de NaCl 2,0 M por 72 h a 50 °C. Después de este tiempo, los protones intercambiados con los iones sodio dan lugar a la formación de HCl, el cuál fue titulado empleando fenolftaleína como indicador con una solución de NaOH 0,01 M

La IEC fue calculada de acuerdo con la Ecuación 2, donde  $V_{NaOH}$  y  $C_{NaOH}$  son el volumen (mL) y la concentración molar (M) de la solución de NaOH, respectivamente y  $W_{seco}$  es el peso de muestra seca (g) (Shin, Maier, Andreaus, & Scherer, 2004).

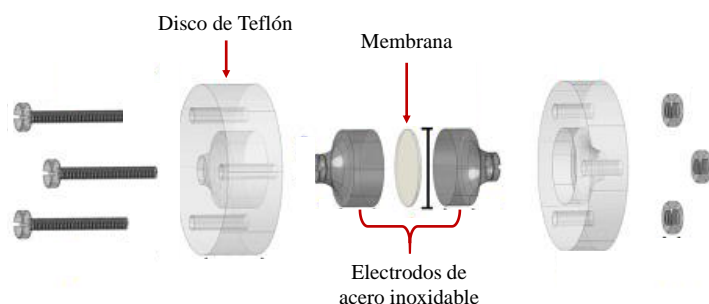


$$IEC = \frac{V_{NaOH} \times C_{NaOH}}{W_{seco}}$$

Ecuación 2

### -Conductividad protónica

Las medidas de conductividad de las membranas hidratadas se realizaron en un Autolab PGSTAT302N con un módulo FRA32M diseñado para espectroscopia de impedancia electroquímica. Se trabajó en un rango de frecuencia de 1,0 MHz a 0,1 Hz. La muestra se puso entre dos discos de acero inoxidable, tal como se muestra en la Figura 2. Los datos fueron analizados empleando el Software NOVA 1.11



**Figura 2.** Esquema del dispositivo empleado para realizar las medidas de conductividad a través del plano de las membranas. Modificado de la referencia (Müller, Ferreira, Azambuja, Alemán, & Armelin, 2014)

La presión de la celda se mantuvo constante durante todo el análisis, con el fin de mantener en contacto la membrana y los electrodos. Los análisis se realizaron a diferentes temperaturas, donde los datos a alta frecuencia del gráfico de Nyquist corresponden a la combinación de la resistencia y la capacitancia del ensamble película polimérica-electrodo. Los resultados experimentales se ajustaron a un circuito con el fin de obtener el valor de la resistencia. La conductividad de la membrana se calculó de acuerdo con la Ecuación 3 (Müller et al., 2014).

$$\sigma = \frac{L}{R \times A}$$

Ecuación 3

Donde  $\sigma$  es la conductividad protónica ( $\text{S cm}^{-1}$ ),  $R$  es la resistencia de la membrana ( $\Omega$ ),  $A$  es el área de contacto entre los electrodos y la membrana (es decir, el área superficial de los electrodos,  $0,5 \text{ cm}^2$ ) y  $L$  es el espesor de la membrana (cm).

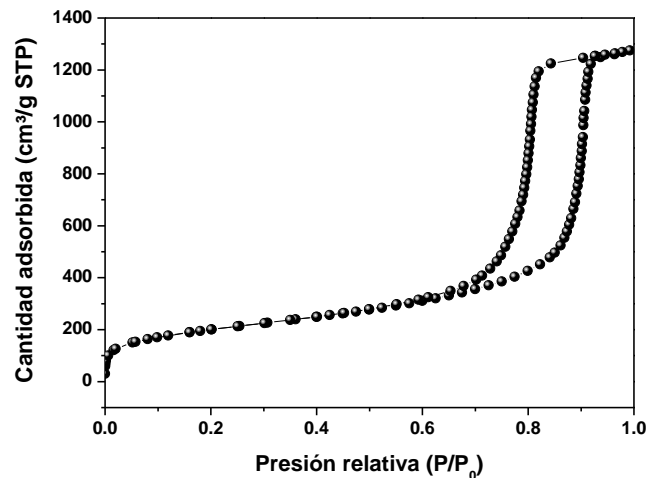
## 7. Resultados y análisis

### a. Preparación de Nanopartículas de sílica

Las nanopartículas preparadas fueron caracterizadas para determinar sus propiedades porosas (Tabla 1). El material obtenido presentó un área superficial de  $797 \text{ m}^2/\text{g}$ , y un volumen de poro de  $2.17 \text{ cm}^3/\text{g}$ , tamaño de partícula de  $610.5 \text{ nm}$ , la isoterma para el material fue tipo IV (Figura 3), que es característica para un material poroso, el cual presenta un tamaño de poro para la celda de  $21.95 \text{ nm}^3$  y un tamaño de poro la ventana  $10.90 \text{ nm}^3$  (Tabla 1).

**Tabla 1.** Propiedades porosas y tamaño de partícula de la sílica sintetizada en presencia de con una relación molar HCl TEOS 3.4 a una temperatura de  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ .

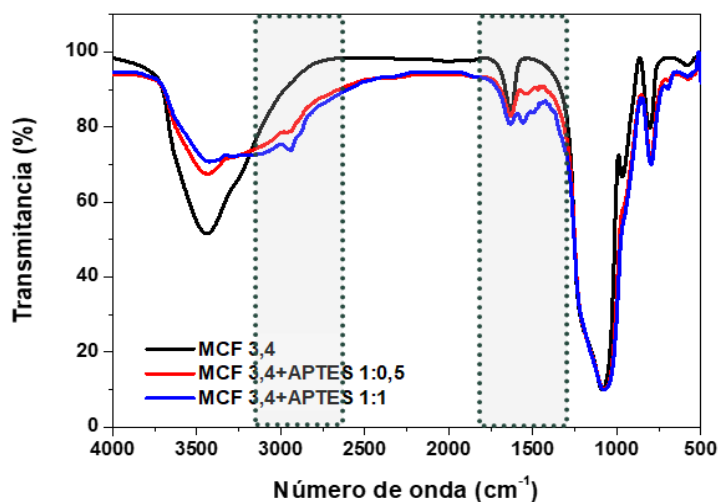
Área superficial ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Volumen de poro ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	Tamaño de poro (nm)		Tamaño de partícula (nm)
		$D_c$	$D_w$	
797.6	2.17	21.95	10.90	610.5



**Figura 3.** Isotherma de adsorción y desorción para la sílica sintetizada en presencia de con una relación molar HCl TEOS 3,4 a una temperatura de  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ .

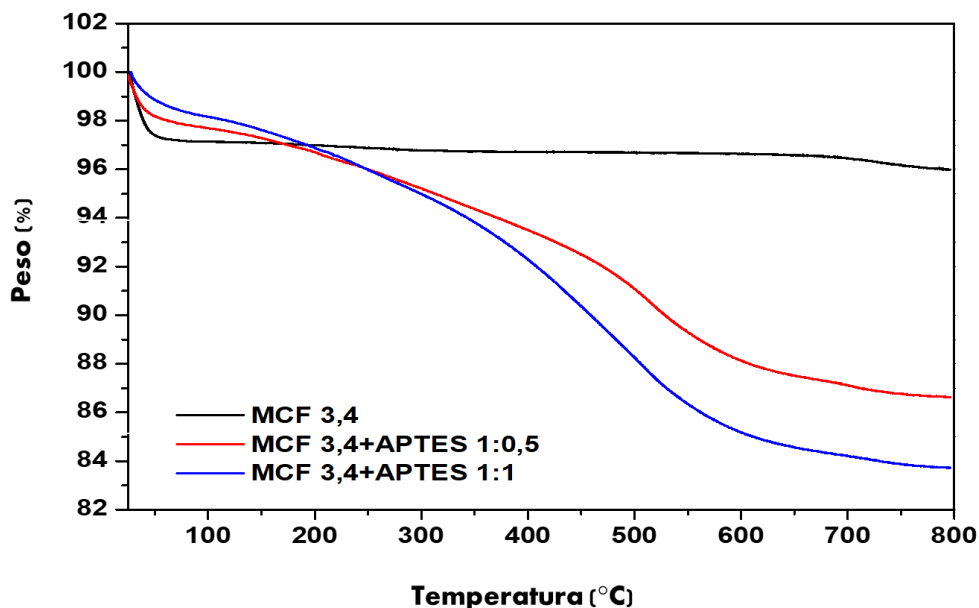
## b. Funcionalización de nanopartículas

Después de la preparación de las nanopartículas del material poroso se procedió a realizar la funcionalización con APTES como fuente de grupos amino, usando dos relaciones molares sílica:APTES (1:0,5 y 1:1) y se caracterizaron los materiales, por medio de las técnicas análisis FTIR (Figura 4) y TGA (Figura 5), en la Figura 4, se observa los espectros superpuestos correspondientes a MCF 3.4, sin funcionalizar y funcionalizada con APTES en las relaciones mencionadas anteriormente, observando señales entre  $2500\text{ cm}^{-1}$  a  $3000\text{ cm}^{-1}$  y entre  $1600\text{ cm}^{-1}$  y  $1300\text{ cm}^{-1}$ , estas señales no están presentes en la sílica inicial MCF 3,4, lo que confirma la modificación de la sílica con presencia de grupos aminos.



**Figura 4** Espectro de Infrarrojo de partículas MCF 3.4, funcionalizadas con APTES, en dos diferentes relaciones molares sílica:APTES (1:0.5 y 1:1)

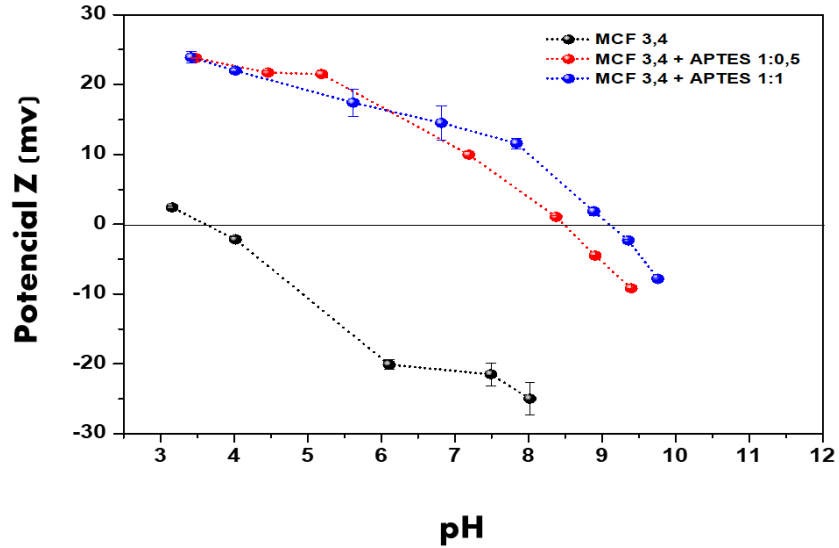
En el análisis termogravimétrico (Figura 5) se observan termogramas superpuestos para MCF 3,4 sin funcionalizar y funcionalizadas con APTES en las dos diferentes relaciones, se observa una zona fundamental donde las nanopartículas MCF funcionalizadas con APTES, presentan pérdida de humedad inferior a los  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Así mismo se observa una segunda pérdida en masa correspondiente a material orgánico entre  $300$  y  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ , se evidencia en la relación APTES (1:0,5) una pérdida de peso de 10,6%, y para la relación APTES (1:1), una pérdida de peso 13,9%, lo cual demuestra mayor incorporación de material orgánico para la relación molar correspondiente a APTES de 1:1.



**Figura 5** Análisis Termogravimétrico de partículas MCF 3,4 y funcionalizadas con APTES, en dos diferentes relaciones molares silica:APTES (1:0,5 y 1:1).

En el análisis de potencial  $\zeta$ , (Figura 6) para MCF 3,4 y funcionalizadas con APTES en las dos diferentes relaciones, APTES (1:0,5 y 1:1), se puede observar que las muestra funcionalizadas con APTES presentan cargas positivas, mientras que el material antes de modificación con APTES, presenta carga negativa en todo el rango de pH. Para la relación APTES 1:1 se encontró un rango de pH 3,5 a 9,7 y para la relación APTES 1:0,5 se encontró un rango de pH de 3,5 a 9,5

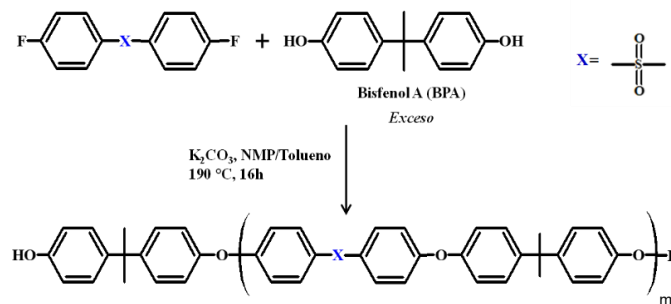
Se observa un cambio en la carga superficial de las nanopartículas producto de la funcionalización con grupos aminos, debido a la sustitución de los grupos hidroxilo (-OH), por grupos amino (-NH<sub>2</sub>), lo cual es consecuente debido que al someter las nanopartículas funcionalizadas a titulación en medio ácido, el grupo amino (-NH<sub>2</sub>), sufre una protonación a iones (-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>), lo que da lugar a que las partículas funcionalizadas con APTES en las dos diferentes relaciones con APTES (1:0.5 y 1:1), presenten la carga positiva alcanzada.



**Figura 6** Análisis de potencial zeta para partículas MCF 3,4, funcionalizadas con APTES, en dos diferentes relaciones molares silica: APTES (1:0,5 y 1:1).

### c. Síntesis del poli(éter éter sulfona) sulfonado

La síntesis de los homopolímeros se llevó a cabo de acuerdo con la reacción presentada en la Figura 7

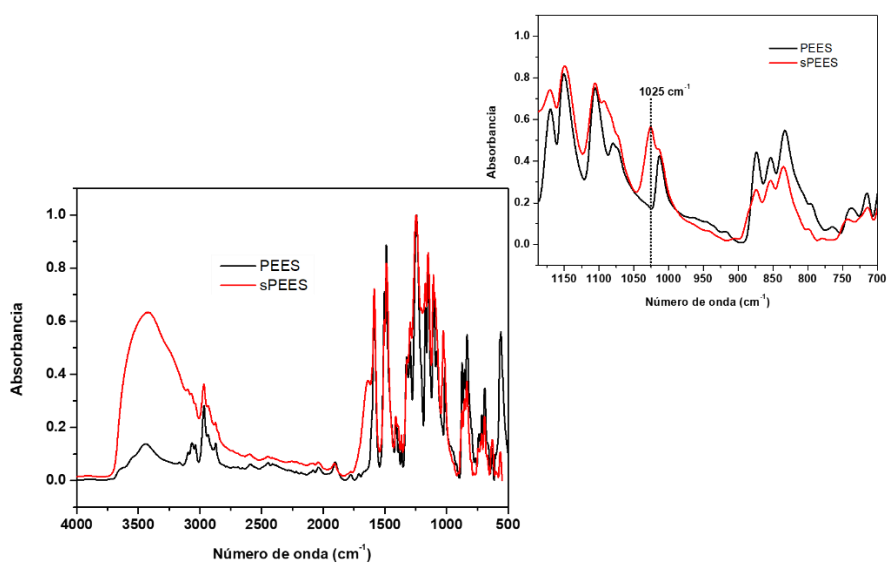


**Figura 7.** Esquema de reacción para la obtención de poli(éter éter sulfona) (PEES)

Para confirmar la formación del polímero PEES, se llevaron a cabo análisis de espectroscopía infrarroja (FTIR) (Figura 8) y resonancia magnética nuclear de protón ( $^1\text{H}$  NMR) (Figura 9). De los espectros infrarrojo se observan señales características del grupo sulfona ( $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ ) a  $1158 \text{ cm}^{-1}$  correspondiente al estiramiento simétrico y otra a  $1328 \text{ cm}^{-1}$  correspondiente al estiramiento asimétrico (Kang, Choi, Choi, Yoon, & Moon, 2003). Las señales a  $1243 \text{ cm}^{-1}$

y  $1100\text{ cm}^{-1}$  están asociadas con el estiramiento asimétrico y simétrico del C-O-C en el grupo aril éter, respectivamente y las señales típicas de estiramiento de los anillos de benceno se presentan a  $1489\text{ cm}^{-1}$  y  $1586\text{ cm}^{-1}$ . Adicionalmente, se puede observar la presencia de una señal a  $3432\text{ cm}^{-1}$  asociados con la presencia de grupos fenólicos terminales (J. Wang, Xu, Zhu, Li, & Zhu, 2008).

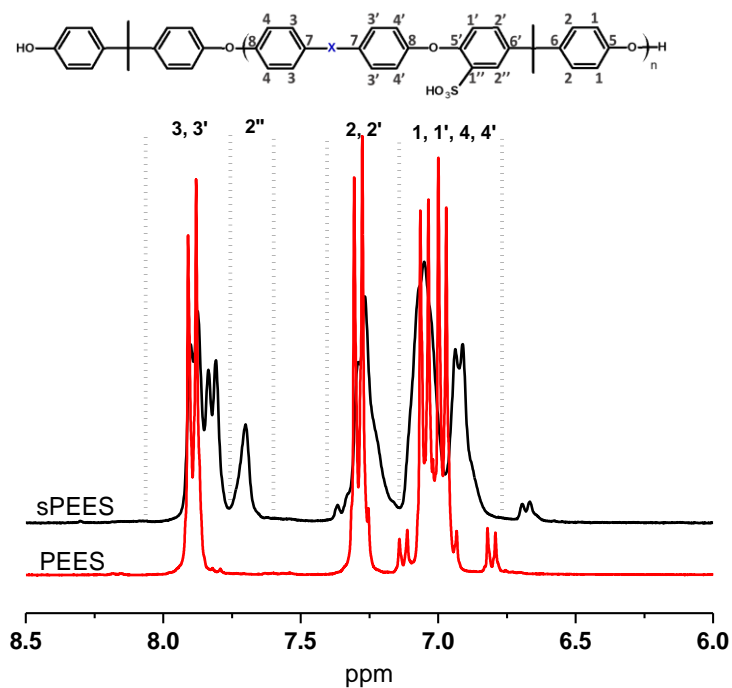
Para las muestras de PEES sulfonado, el espectro infrarrojo no muestra una clara presencia de las bandas características de los grupos ácido sulfónico, debido a que los grupos sulfona ( $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ ) de la cadena principal del polímero se solapan con las señales específicas de los grupos ácido sulfónico. No obstante, en la Figura 8 se observa la presencia de un hombro alrededor de  $1025\text{ cm}^{-1}$  asociada a la extensión del  $-\text{SO}_3^-$  del grupo sulfónico (Lambert & Brennan, 1998).



**Figura 8.** Espectro infrarrojo del polímero antes (PEES) y después (sPEES) de la sulfonación

La confirmación de la estructura de los polímeros se realizó por  $^1\text{H}$  NMR, en la Figura 9, se presenta el espectro para el PEES donde los protones orto al grupo sulfona se encuentran en 7,83 ppm (m, 4H). Para el caso de los protones orto al enlace éter, aparecen entre 6,9 y 7,1 ppm (m, 8H). Los protones orto a los grupos metilo, se encuentran en 7,25 ppm (m, 4H). Finalmente, los protones del anillo terminal de la estructura y los cuales están orto y meta al

-OH, se encuentran entre 6,80-6,83 ppm (d, 2H) y 7,13-7,16 ppm (d, 2H) respectivamente (Zhang, Chung, Huang, Matyjaszewski, & Pakula, 2005).



**Figura 9.** Espectro  $^1\text{H}$  NMR del polímero antes (PEES) y después (sPEES) de la sulfonación

De los resultados de  $^1\text{H}$  NMR se determinó el grado de sulfonación ( $f$ ) del polímero teniendo en cuenta las siguientes ecuaciones:

$$f_1 = 4 \times \frac{I(2'')}{I(3, 3')}$$

$$f_2 = 4 \times \frac{I(2'')}{I(2, 2', 2')}$$

Promedio:

$$f = \frac{f_1 + f_2}{2}$$

Obteniéndose un valor de 0,95 mol  $\text{H}^+$ /mol de unidad repetitiva.

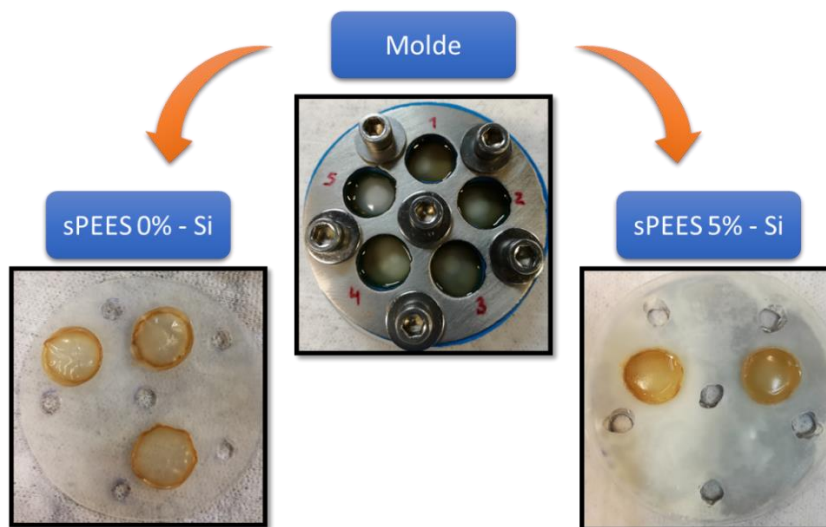


De los análisis térmicos se pudo concluir que el material presenta una pérdida en peso a una temperatura mayor a los 200 °C que corresponde a la descomposición de los grupos sulfónicos, adicionalmente se observó un  $T_g$  en un rango amplio de temperatura que se asocia a la poca homogeneidad en la distribución de los grupos sulfónicos a lo largo de la cadena polimérica.

#### d. Preparación membrana

El material escogido para la realizar la membrana fue MCF 3,4 silica: APTES 1:1, debido a que en los resultados obtenidos por TGA se observó mayor incorporación de material orgánico.

Se prepararon membranas con y sin MCF 3,4 + APTES 1:1, con el fin de evaluar el efecto de la presencia de sílica con grupos amino, en la membrana. Después de dejar las dispersiones por 4 días en flujo constante de nitrógeno y a 60 °C, se obtuvieron las membranas que se presentan en la Figura 10. Tanto para las membranas preparadas con y sin presencia de MCF 3,4 + APTES 1:1 fueron insolubles en agua. Al comparar la apariencia de ambos sistemas se observó que las membranas con sílica son un poco más rígidas, lo cual puede deberse, a la función refuerzo que cumple este material inorgánico.



**Figura 10.** Membranas de sPEES sin sílica (PEES 0% - Si) y con 5 % de MCF 3,4 + APTES 1:1

### e. Caracterización de las membranas

-Retención de agua (RA)

En la Tabla 2 se presentan los resultados de retención de agua a diferentes temperaturas para las membranas sin sílica y con sílica. De acuerdo con los resultados reportados por (Bae, I., Oh, K. H., Yun, M., Kang, M. K., Song, H. H., & Kim, 2018), la incorporación de sílica en una matriz de poli(arilen éter cetona) conduce a un aumento en la retención de agua, lo cual se atribuye al carácter hidrofílico de la superficie de la sílica, que aumenta la capacidad de adsorción de moléculas de agua en comparación con la matriz sin sílica. Adicionalmente, un aumento en la temperatura también conduce a un aumento en la retención de agua, debido a la relajación térmica de las cadenas (Bae, I., Oh, K. H., Yun, M., Kang, M. K., Song, H. H., & Kim, 2018; Kumaria, Sodayea, & Bindal, 2018).

**Tabla 2.** Retención de agua de las membranas sin (sPEES 0% - Si) y con (sPEES 5% - Si) sílica

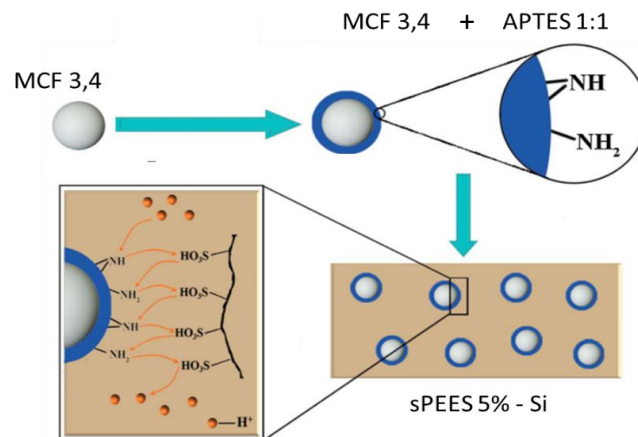
Temperatura (°C)	Retención de agua (%)	
	sPEES 0% - Si	sPEES 5% - Si
25	16.7	31.3
50	13.3	30.0
80	70.6	35.2

De acuerdo con los resultados obtenidos en este trabajo, se observa que a 25 °C y 50 °C hay un aumento en la retención de agua para las membranas reforzadas con sílica en su estructura, lo cual está de acuerdo con lo mencionado previamente; sin embargo, cuando la temperatura se aumenta a 80 °C, hay un gran aumento en la RA de la membrana que no tiene sílica en comparación con aquella que sí tiene, este comportamiento podría explicarse de acuerdo con lo que proponen los autores, (J. Wang, H.Bai, 2015) para la disminución de la RA con el

contenido de sílica en la membrana. En dicho trabajo se propone que la incorporación de sílica en la membrana podría disminuir la RA debido a dos razones:

- El porcentaje de grupos  $-SO_3H$  de las membranas híbridas disminuye con la adición de sílica.
- La incorporación de sílica reduce el tamaño de los canales iónicos, los cuales son los responsables del almacenamiento de agua en la matriz polimérica.

Al comparar los resultados de las membranas sPEES 5% - Si a diferentes temperaturas, se observa que no hay una gran diferencia entre ellos, lo cual podría deberse nuevamente a la reducción en los canales iónicos de la membrana debido a la interacción ácido-base entre los grupos sulfónicos ( $-SO_3H$ ) del sPEES y los grupos amino ( $-NH_2$ ) de la sílica (Figura 11), lo cual se refleja en un hinchamiento moderado de la membrana. Lo anterior podría indicar una mayor estabilidad de la membrana en comparación con aquella que no tiene sílica (sPEES 0% - Si)



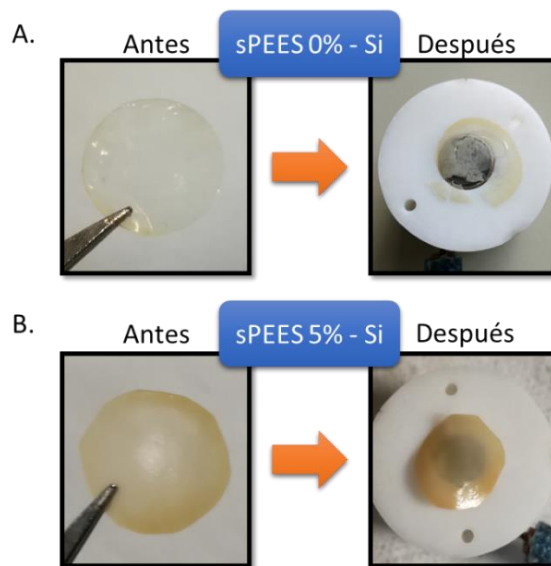
**Figura 11.** Esquema de la interacción ácido-base de la membrana sPEES 5% Si. Modificado de (J. Wang, H.Bai, 2015)

-Capacidad de intercambio iónico (IEC)

Esta interacción entre los grupos  $-\text{SO}_3\text{H}$  y  $-\text{NH}_2$  también se vio reflejada en la capacidad de intercambio iónico de las membranas, los valores que se obtuvieron para este parámetro fueron de 0,0885 mmol/g para sPEES 0% - Si y 0,0910 mmol/g para sPEES 5 % - Si. Al comparar los valores de IEC se observa que no hay una gran diferencia entre este parámetro para las membranas con y sin sílica, indicado que posiblemente la interacción ácido-base restringe el protón involucrado en el intercambio iónico (Pedicini et al., 2008).

#### -Conductividad protónica

La conductividad protónica de las membranas se llevó a cabo *ex situ* en una celda que permite medir la conductividad a través del plano (Figura 2) y se realizaron medidas a 25 °C, 50 °C y 80 °C. Sin embargo, para la muestra sPEES 0% - Si no fue posible llevar a cabo la medida a 80 °C debido a que a esta temperatura la membrana se fracturó en la celda (Figura 12) lo cual limitó la adquisición de los datos en el equipo.



**Figura 12.** Fotografías antes y después de las medidas de conductividad a 80 °C de membranas A. sPEES 0% - Si y B. sPEES 5% - Si

Los datos de conductividad protónica se presentan en la Tabla 3, los resultados experimentales se ajustaron a un circuito con el fin de obtener el valor de la resistencia (R) y así con la Ecuación 3 poder determinar el valor de conductividad protónica.

**Tabla 3.** Conductividad de las membranas sin (sPEES 0% Si) y con (sPEES 5% Si) sílica

Temperatura (°C)	Conductividad, $\sigma$ (mS/cm)		
	sPEES 0% - Si	sPEES 5% - Si	Nafion 117
25	0,546	68,3	58,6
50	0,610	60,9	72,3
80	-	40,9	98,3

De los resultados obtenidos, se observa que las membranas que no tiene sílica presentan una muy baja conductividad comparada con aquellas que tiene un 5 % de sílica. Lo anterior indica que es posible que se estén formando canales iónicos entre los grupos sulfónicos del sPEES y los grupos amino de la sílica, los cuales permiten intensificar la transferencia de protones, y así, aumentar la conductividad protónica de la membrana (J. Wang, H.Bai, 2015).

Al comparar los valores obtenidos a 25 °C para la membrana con sílica con relación al Nafion 117, se observó que esta presenta una mayor conductividad protónica, lo cual permite concluir que este sistema podría ser potencialmente usado como membrana de intercambio protónico en celdas de combustible. Sin embargo, como la conductividad de sPEES 5% - Si disminuye con la temperatura, es necesario hacer un control de la humedad relativa durante las medidas de conductividad para controlar la rápida deshidratación de la membrana y posiblemente evitar la caída en la conductividad.

## 8. Conclusiones

En el presente proyecto se evaluó el efecto de nanopartículas de sílica tipo MCF funcionalizadas con grupos amino, sobre las propiedades funcionales de membranas preparadas a partir de poli (éter éter sulfona) sulfonado.

Al funcionalizar las partículas MCF 3.4 con grupos amino en dos relaciones molares con APTES 1:1 y 1:0.5, se logró determinar por análisis termogravimétrico, que la relación APTES 1:1, presentó mayor pérdida de masa, lo cual evidencia que hubo mayor incorporación de material inorgánico, en otras palabras, los grupos superficiales de silanol presentes en MCF 3.4 funcionalizados con APTES se sustituyen por grupos aminos en mayor cantidad en la relación APTES 1:1. Por otro lado, la caracterización del polímero se realizó a través de FTIR, y  $^1\text{H}$  NMR, lográndose evidenciar su sulfonación.

Al evaluar las propiedades funcionales de las membranas preparadas se encontró que la retención de agua para las membranas sPEES sin sílica y con sílica a temperaturas de y 50 °C, aumenta en las membranas modificadas con sílica, sin embargo, el porcentaje de retención de agua a una temperatura de 80 °C, solo aumenta considerablemente únicamente en las sPEES sin sílica, esto ocurre porque en la membrana sPEES sin carga, hay mayor presencia de grupos sulfónicos, lo cual ayuda a mejorar la absorción de agua, mientras que en la sPEES cargadas con sílica, la retención de agua se mantiene estable a las diferentes temperaturas, esto se debe, como mencionan algunos autores Wang, et al. (J. Wang, H. Bai, 2015), que la retención de agua se ve disminuida con la incorporación de sílica, dicho de cierto modo cuando la membrana contiene grupos sulfónicos y además sílica modificada con grupos amino, la absorción de agua puede disminuir, probablemente por disponer de menos espacios disponibles.

En la incorporación de material inorgánico en la membrana sPEES se logró evidenciar que la sílica visiblemente le aporta mayor rigidez, lo cual también se demuestra al evaluar la conductividad protónica, la cual es superior, en las membranas con carga respecto de las que no lo están. En efecto, probando las membranas a temperaturas de trabajo 25 y 50 °C, se alcanzan conductividades protónicas mayores en un 80% y 50% a cada temperatura respectivamente, en comparación con las que no están cargadas con material inorgánico,

igualmente cuando se evalúa la conductividad protónica de la membrana con y sin material inorgánico a una temperatura de 80 °C, en las membranas que no tienen carga, no es posible realizar la medida debido a que la membrana al no gozar del refuerzo con material inorgánico se destruye a esa temperatura, en cambio en la membrana con refuerzo de sílica al 5%, se evidencia que logra probarse sin comprometer su estabilidad térmica, a dicha temperatura, esto gracias al refuerzo de la cadena polimérica con sílica.

Al comparar los resultados de conductividad protónica de la membrana comercial Nafion® 117 frente a la membrana modificada a la temperatura de 25 °C, se evidencia una mayor conductividad protónica en la membrana sPEES modificada con la carga inorgánica, y aunque a medida que aumente la temperatura de prueba, a 50 °C u 80 °C, la conductividad protónica de la sPEES modificada tiende a disminuir, se encuentra que a 50 °C únicamente disminuye en un 16%, por otra parte a 80 °C, es necesario evaluar otros aspectos de la membrana modificada, debido a que disminuye en mayor medida la conductividad protónica frente a la membrana comercial. Finalmente, se puede concluir que el efecto de la carga inorgánica adicionada a la sPEES, logra ser una alternativa en el campo de membranas para ser usadas en celdas de combustible a diferentes temperaturas, igualmente en estudios posteriores es posible aumentar la conductividad protónica a 80°C, si los ensayos se realizan en humedades relativas que permitan que no se deshidrate la membrana, ya que este factor es indispensable para que el flujo de protones se mantenga a través de la membrana, y aumente por ende la conductividad protónica.

## **9. Recomendaciones**

En el proceso de preparación de la membrana sPEES, cuando se utiliza MCF 3,4 (APTES 1:1) en porcentajes menores al 5%, no fue posible retirar las membranas debido a que, al retirarlas del molde de silicona, estas se rompen, por lo cual se recomienda realizar ensayos a mayores contenidos de sílica. Adicionalmente, se recomienda realizar los ensayos de conductividad protónica realizando énfasis en el control de la humedad relativa durante las medidas de conductividad para evitar deshidratación de la membrana y probablemente impedir la caída en la conductividad.



## 10. Referencias Bibliográficas

- Ahmadian-Alam, L., & Mahdavi, H. (2018). A novel polysulfone-based ternary nanocomposite membrane consisting of metal-organic framework and silica nanoparticles: As proton exchange membrane for polymer electrolyte fuel cells. *Renewable Energy*, 126, 630–639. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.03.075>
- Alguacil, A. E. (2013). Desarrollo de membranas híbridas, densas y porosas, con materiales microporosos inorgánicos, para PEM de alta temperatura y aplicaciones catalíticas, 1020–1026. <https://doi.org/10.1007/s11430-013-4639-9>
- Almarza, J. (2010). *Diseño y fabricación de una Pila de Combustible de Hidrógeno de Baja Potencia*. Universidad Politècnica de Cataluña.
- Ambr, M. A., & Dur, A. (2008). *Membranas inorgánicas e híbridas orgánico-inorgánicas para pilas de combustible de intercambio de protones (PEMFC)*. Universidad Autonoma de Madrid.
- Asensio, J. A., Peña, J., Pérez-coll, D., Ruiz-, J. C., Marrero-lopez, D., Nuñez, P., ... Borrós, S. (2011). Membrana polimérica, 246–258.
- Bae, I., Oh, K. H., Yun, M., Kang, M. K., Song, H. H., & Kim, H. (2018). Nanostructured composite membrane with cross-linked sulfonated poly(arylene ether ketone)/silica for high-performance polymer electrolyte membrane fuel cells under low relative humidity. *Journal of Membrane Science*, 549, 567–574. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.12.060>
- Bae, I., Oh, K.-H., Yun, S.-H., & Kim, H. (2017). Asymmetric silica composite polymer electrolyte membrane for water management of fuel cells. *Journal of Membrane Science*, 542(April), 52–59. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.07.058>

Boutsika LG, Enotiadis A, Nicotera I, et al. (2016). Nafion®nanocomposite membranes with enhanced properties at high temperature and low humidity environments. *Int J Hydrogen Energy*. 2016;41(47):22406-22414. doi:10.1016/j.ijhydene.2016.08.142.

Castruita, G & Perera-Mercado, Iván, Héctor & Ortiz, Meléndez & Alfonso, Jesús & Silva, Mercado & Alfonso, Luis & García-Cerda, L & P García Rodríguez, S. (2014). Síntesis de compositos polímero-sílice para preparación de mebranas. Retrieved from <https://www.researchgate.net/publication/269165859>

De la Torre Valdés, Raciél, García Parra, Lázaro Roger, & González Rodríguez, D. (2015). Análisis y optimización de una celda de combustible de membrana de intercambio protónico Analysis and optimization of a proton exchange. *Ingeniería Energética*, 36, 113–124. Retrieved from [http://scielo.sld.cu/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S1815-59012015000100012&lng=es&tlng=es](http://scielo.sld.cu/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1815-59012015000100012&lng=es&tlng=es).

Diaz, A. (2013). *Liberación controlada de fármacos: estudios de adsorción en materiales mesoporosos*. Universidad Nacional del Sur.

Fernandez-carretero, F. J. (2008). *Síntesis y caracterización de membranas híbridas organo-inorgánicas para su uso en pilas de combustible*. Universidad Politecnica de Valencia.

Frank A. de Bruijn, Robert C. Makkus, R. K. A. M. M. and G. J. M. J. (2007). Materials for State-of-the-Art PEM Fuel Cells. *Advances in Fuel Cells*, 1, 235–336. [https://doi.org/10.1016/S1752-301X\(07\)80010-X](https://doi.org/10.1016/S1752-301X(07)80010-X)

González Rodríguez, D. M., & Martínez Jaramillo, L. M. (2009). *Síntesis y caracterización de una membrana de intercambio aniónico con aplicación en celdas de combustible alcalinas*. Retrieved from [http://www.bdigital.unal.edu.co/943/1/1037576743\\_1036604401\\_2009.pdf](http://www.bdigital.unal.edu.co/943/1/1037576743_1036604401_2009.pdf)

Hernandez, R. (2012). *Desarrollo de Membranas de Intercambio Protónico de ABPBI-LI con Aplicación en Celdas de Combustible*. Universidad Autónoma de Nuevo León.

- J. Wang, H. Bai, H. Z. et al. (2015). *Anhydrous proton exchange membrane of sulfonated poly(ether ether ketone) enabled by polydopamine-modified silica nanoparticles. Electrochimica Acta.*
- Kang, M. S., Choi, Y. J., Choi, I. J., Yoon, T. H., & Moon, S. H. (2003). Electrochemical characterization of sulfonated poly(arylene ether sulfone) (S-PES) cation-exchange membranes. *Journal of Membrane Science*, 216, 39–53. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(03\)00045-0](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(03)00045-0)
- Kumaria, M., Sodaye, H. S., & Bindal, R. C. (2018). Cross-linked sulfonated poly(ether ether ketone)-poly ethylene glycol/silica organic–inorganic nanocomposite membrane for fuel cell application. *Journal of Power Sources*, 398, 137–148.
- Lambert, R., & Brennan, A. (1998). Evaluation of the Interactions Between Polymeric Chains and Surfaces with Different Structures Performed by an Atomic Force Microscope. *Materials Research*, 1, 19–28.
- López, J. F. (2007). Síntesis y caracterización de Nanohíbridos Poliestireno/Sílica Mesoporosa MCM-41. *Scientia et Technica*, (36), 971–976.
- Maity, S., Singha, S., & Jana, T. (2015). Low acid leaching PEM for fuel cell based on polybenzimidazole nanocomposites with protic ionic liquid modified silica. *Polymer (United Kingdom)*, 66, 76–85. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2015.03.040>
- Martinez, J. J. (2005). *Ánisis de sensibilidad de los parámetros de diseño de la placa bipolar de una pila de combustible tipo PEM*. Escuela Superior de Ingenieros Universidad de Sevilla.
- Melo, L. L. (2016). *Desarrollo de Membranas poliméricas sulfonadas de poli(estireno-co-ácido acrílico) y su modificación con partículas de platino para su aplicación en celdas de combustible*. Centro de Investigación en Química Aplicada.

- Merlano & Mendez. (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*. Universidad de Cartagena.
- Müller, F., Ferreira, C. A., Azambuja, D. S., Alemán, C., & Armelin, E. (2014). Measuring the Proton Conductivity of Ion-Exchange Membranes Using Electrochemical Impedance Spectroscopy and Through-Plane Cell. *The Journal of Physical Chemistry B*, 118, 1102–1112. <https://doi.org/10.1021/jp409675z>
- Pamela, R. R. (2012). *Síntesis y caracterización de nanopartículas de cobre y óxido de cobre y su incorporación en una matriz polimérica y el estudio de sus propiedades antibacterianas*. Centro de Investigación en Química Aplicada.
- Pedicini, R., Carbone, A., Saccà, A., Gatto, I., Di Marco, G., & Passalacqua, E. (2008). Sulphonated polysulphone membranes for medium temperature in polymer electrolyte fuel cells (PEFC). *Polymer Testing*, 27(2), 248–259. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2007.11.002>
- Pino, Y. B. P. (2013). *Síntesis de una Membrana de intercambio protónico obtenida del Copolímero Sebs Fortiprene para su aplicación en una celda de combustible*. Universidad de Cartagena.
- Roy, A., Yu, X., Dunn, S., & McGrath, J. E. (2009). Influence of microstructure and chemical composition on proton exchange membrane properties of sulfonated-fluorinated, hydrophilic-hydrophobic multiblock copolymers. *Journal of Membrane Science*, 327, 118–124. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.11.016>
- Sharaf OZ, O. M. (2014). An overview of fuel cell technology: Fundamentals and applications. *Renew Sustain Energy Rev.* 2014;32:810-853. [doi:10.1016/j.rser.2014.01.012](https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.01.012).
- Shin, C. K., Maier, G., Andreaus, B., & Scherer, G. G. (2004). Block copolymer ionomers

for ion conductive membranes. *Journal of Membrane Science*, 245(1–2), 147–161.  
<https://doi.org/10.1016/J.MEMSCI.2004.07.027>

Smuszkiewicz, A. (2017). *Sílices Mesoporosas como Nanocatalizadores activos en la síntesis de sistemas Heterocíclicos con propiedades terapéuticas*.

Wang, F., Hickner, M., Kim, Y. S., Zawodzinski, T. A., & McGrath, J. E. (2002). Direct polymerization of sulfonated poly(arylene ether sulfone) random (statistical) copolymers: candidates for new proton exchange membranes. *Journal of Membrane Science*, 197, 231–242.

Wang, J., Xu, Y., Zhu, L., Li, J., & Zhu, B. (2008). Amphiphilic ABA copolymers used for surface modification of polysulfone membranes , Part 1: Molecular design, synthesis, and characterization. *Polymer*, 49, 3256–3264.  
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2008.05.033>

Zhang, Y., Chung, I. S., Huang, J., Matyjaszewski, K., & Pakula, T. (2005). Structure and Properties of Poly(butyl acrylate-block-sulfone-block-butyl acrylate) Triblock Copolymers Prepared by ATRP. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 206, 33–42.  
<https://doi.org/10.1002/macp.200400199>

