

SEP

SES

TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO



**Instituto Tecnológico de Tijuana**

**Centro de Graduados en Investigación en Química**

Trabajo de Tesis

**“Síntesis de membranas de intercambio iónico para celdas de combustibles alcalina”**

Presentado por

M.C. LUIS JAVIER SALAZAR GASTÉLUM

PARA OBTENER EL GRADO DE DOCTOR EN CIENCIAS EN QUÍMICA

Director de tesis

Codirectora de tesis

Dr. Sergio Pérez Sicaïros

Dra. Tatiana Romero Castañón

TIJUANA, B. C.

ENERO 2023





Tijuana, Baja California, 08/noviembre/2022

Oficio No. 612/CG/2022

Asunto: Se autoriza impresión de trabajo de tesis

**GUADALUPE HERNÁNDEZ ESCOBEDO**  
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN  
PRESENTE

Los que suscriben tienen a bien informar que el manuscrito de tesis titulado “**Síntesis de membranas de intercambio iónico para celdas de combustible alcalinas**”, presentado por el **C. Luis Javier Salazar Gastélum**, (con número de control D11440897), cumple con los requisitos de calidad y formato para tesis de Doctorado en Ciencias en Química. Por consiguiente, se aprueba y autoriza al interesado para que proceda a la impresión del mismo.

**ATENTAMENTE**

**DR. SERGIO PÉREZ SICAÍROS**  
Residente

**DR. JULIO CÉSAR CALVA YAÑEZ**  
Secretario del Jurado

**DR. ARTURO ZIZUMBO LÓPEZ**  
Vocal del Jurado

**DRA. MARA BELTRÁN GASTÉLUM**  
Vocal del Jurado

**DRA. TATIANA ROMERO CASTAÑÓN**  
Vocal del Jurado

C.p. Oficina de Titulación  
C.p. Expediente  
C.p. Interesado  
SPS/JCCY/AZL/MBG/TRC





Instituto Tecnológico de Tijuana

Tijuana, Baja California, 24/noviembre/2022  
OFICIO No. 101/DEPI/2022  
Asunto: Autorización de Impresión de Tesis

**MARÍA MAGDALENA SERRANO ORTEGA**  
**JEFA DEL DEPARTAMENTO DE SERVICIOS ESCOLARES**  
**PRESENTE**

En lo referente al trabajo de tesis, "Síntesis de membranas de intercambio iónico para celdas de combustibles alcalinas". Presentado por C. **Luis Javier Salazar Gastélum**, alumno del Doctorado en Ciencias en Química con numero de control **D11440897**; informo a usted que a solicitud del comité de tutorial, tengo a bien **Autorizar la impresión de Tesis**, atendiendo las disposiciones de los Lineamientos para la Operación de Estudios de Posgrado del Tecnológico Nacional de México.

Sin más por el momento le envié un cordial saludo.

**A T E N T A M E N T E**

*Excelencia en Educación Tecnológica®*



**GUADALUPE HERNÁNDEZ ESCOBEDO**  
**JEFE DE DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN**

ccp. Archivo

GHE/lap



Calzada del Tecnológico S/N Esq. Castillo de Chapultepec y calle Cuauhtemotzin,  
Fracc. Tomás Aquino C.P.22414 Tijuana, Baja California. Tel. 01 (664) 6078400  
Est. 101

e-mail: [dir.tijuana@tecnm.mx](mailto:dir.tijuana@tecnm.mx) | [tecnm.mx](http://tecnm.mx) | [Tijuana.tecnm.mx](http://Tijuana.tecnm.mx)



**2022 Flores**  
Año de **Magón**  
PRECURSOR DE LA REVOLUCIÓN MEXICANA



## CARTA DE CESIÓN DE DERECHOS

En la ciudad de Tijuana, B.C. del 4 de Noviembre del 2022, el C. Luis Javier Salazar Gastélum alumno del Programa de Doctorado en Ciencias en Química con número de control D11440897, manifiesta que es autor intelectual del presente trabajo de tesis bajo la dirección del Dr. Sergio Pérez Sicaïros y la Dra. Tatiana Romero Castañón, ceden los derechos del trabajo intitulado “Síntesis de membranas de intercambio iónico para celdas de combustibles alcalina” al Tecnológico Nacional de México/IT Tijuana para su difusión con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, figuras, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección de correo electrónico: sperez@tectijuana.mx y tromero@ineel.mx. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Luis Javier Salazar Gastélum

Nombre y firma del estudiante



Calzada del Tecnológico S/N Esq. Castillo de Chapultepec y calle Cuauhtemotzin Fracc.  
Tomás Aquino C.P.22414 Tijuana, Baja California Tel. 01 (664) 6078400 Est. 101  
e-mail: dir\_tijuana@tecnm.mx | tecnm.mx | Tijuana.tecnm.mx



**2022** Ricardo Flores  
Año de Magón  
PRECURSOR DE LA REVOLUCIÓN MEXICANA

## **DEDICATORIA**

Esta tesis me gustaría dedicarla a Dios por permitirme culminar esta etapa de cuatro años de esfuerzos. La cual no fue fácil ya que se suscitó una pandemia durante el desarrollo de la misma.

A mis padres Rosa Gastélum y Javier Salazar, por haberme apoyado durante toda mi vida, por haberme enseñado el valor del esfuerzo y el sacrificio. Por sus tantos consejos y sabias palabras durante el periodo en que realicé el posgrado.

A mi hermano Moisés Salazar por contribuir en mi formación académica y por mostrar las bondades de este camino profesional.

A María Priscila por darme ánimos en momentos complicados, por convertirse en mi mejor amiga y la mejor compañera que pude encontrarme en el camino, para crecer y desarrollarnos como profesionales.

## CONTENIDO

CARTA DE CESIÓN DE DERECHOS .....	v
DEDICATORIA.....	vi
CONTENIDO.....	vii
LISTA DE ABREVIATURAS Y SIMBOLOS .....	xii
LISTA DE ESQUEMAS.....	xiv
LISTA DE FIGURAS .....	xv
LISTA DE TABLAS.....	xx
AGRADECIMIENTOS.....	xxi
RECONOCIMIENTO INSTITUCIONALES.....	xxiii
Resumen .....	xxvii
Abstract .....	xxix
Hoja de publicaciones productos de la tesis.....	xxx
<b>I. INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>1</b>
<b>II. JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS.....</b>	<b>6</b>
<b>2.1. Justificación .....</b>	<b>6</b>
<b>2.2. Objetivo general. ....</b>	<b>6</b>
<b>2.3. Objetivos específicos. ....</b>	<b>6</b>
<b>III. ANTECEDENTES.....</b>	<b>8</b>
<b>3.1. Red integral de energía.....</b>	<b>8</b>
<b>3.2. Dispositivos para AEE .....</b>	<b>8</b>
<b>3.3. Tecnologías para almacenamiento y generación de energía eléctrica.</b>	
8	
3.3.1. Almacenamiento por bombeo hidráulico.....	9

3.3.2.	Almacenamiento térmico.....	9
3.3.3.	Almacenamiento de energía por aire comprimido.....	10
3.3.4.	Almacenamiento de energía magnética.....	10
3.3.5.	Batería mecánica.....	10
3.3.6.	Dispositivos electroquímicos de almacenamiento y generación de energía eléctrica	10
<b>3.4.</b>	<b>Técnicas de caracterización.....</b>	<b>32</b>
3.4.1.	Análisis termogravimétrico.....	32
3.4.2.	Microscopía electrónica de barrido.....	33
3.4.3.	Espectroscopía de infrarrojo.....	34
3.4.4.	Capacidad de intercambio iónico.....	35
3.4.5.	Tasa de intercambio de iones OH <sup>-</sup> .....	35
3.4.6.	Conductividad aniónica ( $\sigma$ ).....	35
3.4.7.	Resonancia magnética nuclear.....	35
3.4.8.	Absorción de agua e hinchamiento.....	36
<b>3.5.</b>	<b>Hipótesis.....</b>	<b>36</b>
<b>IV.</b>	<b>Metodología.....</b>	<b>37</b>
<b>4.1.</b>	<b>Síntesis de MIA.....</b>	<b>37</b>
<b>4.2.</b>	<b>Activación de MIA.....</b>	<b>38</b>
<b>4.3.</b>	<b>Caracterización de membranas.....</b>	<b>38</b>
4.3.1.	Capacidad de intercambio iónico.....	39
4.3.2.	Conductividad iónica.....	39
4.3.3.	Tasa de intercambio de OH <sup>-</sup> .....	40
4.3.4.	Absorción de agua e hinchamiento.....	41

<b>4.4. Funcionalización de polisulfona.....</b>	<b>42</b>
4.4.1. Purificación de la polisulfona clorometilada.....	42
<b>4.5. Cuaternización de PSf-Cl .....</b>	<b>42</b>
4.5.2. Purificación de PSf-Q-T <sup>+</sup> y PSf-Q-D <sup>+</sup> .....	43
4.5.3. Preparación de membranas PSf-Q-T <sup>+</sup> y PSf-Q-D <sup>+</sup> .....	43
4.5.4. Cuaternización física de polisulfona .....	44
4.5.5. Preparación de ionómero.....	44
<b>V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>	<b>45</b>
<b>5.1. Equipo para el control del espesor.....</b>	<b>45</b>
<b>5.2. Desarrollo de MIA compuestas PVDF/PES/ y PEI o Fumion<sup>®</sup> .....</b>	<b>46</b>
5.2.1. Espesor.....	47
5.2.2. Capacidad de intercambio iónico.....	48
5.2.3. Espectroscopía de infrarrojo .....	49
5.2.3.1. MIAs con PEI.....	50
5.2.3.2 MIAs con Fumion <sup>®</sup> .....	51
5.2.3.3. Membrana Fumapem <sup>®</sup> .....	52
<b>5.2.4. Análisis termogravimétrico.....</b>	<b>53</b>
5.2.4.1 TGA de MIAs con PEI.....	54
5.2.4.2. TGA de MIAs con Fumion <sup>®</sup> .....	55
<b>5.2.5. Microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDS) .....</b>	<b>57</b>
5.2.5.1. MIAs con PEI.....	57
5.2.5.2. MIAs con Fumion <sup>®</sup> .....	60
5.2.5.3. Membrana Fumapem <sup>®</sup> .....	63

<b>5.2.6. Microscopía de fuerza atómica</b> .....	65
5.2.6.1. Microscopía de fuerza atómica para membranas con PEI .....	65
5.2.6.2. Microscopía de fuerza atómica para membranas con Fumion® .....	66
5.2.7. Pruebas de hinchamiento y absorción de agua .....	67
5.2.8. Tasa de intercambio.....	69
5.2.9. Conductividad de iones hidróxido (OH <sup>-</sup> ).....	72
<b>5.3. Funcionalización de Polisulfona</b> .....	73
<b>5.4. Cuaternización de PSf-Cl</b> .....	76
5.4.1. Espectroscopía de infrarrojo para MIA de polisulfona modificada física y químicamente.....	77
5.4.2. Análisis termogravimétrico para MIA con polisulfona funcionalizada	80
5.4.3. Análisis termogravimétrico evaluando la variación de la incorporación del grupo amina. ....	80
5.4.4. Microscopía electrónica de barrido para membranas desarrolladas variando el grado de funcionalización.....	82
5.4.5. Capacidad de intercambio iónico de MIA con polisulfona funcionalizada	83
5.4.6. Conductividad de iones hidróxido (OH <sup>-</sup> ) de MIA con polisulfona funcionalizada	84
5.4.7. Absorción e hinchamiento de membranas que contienen polisulfona funcionalizada	86
5.4.8. Tasa de intercambio OH <sup>-</sup> .....	86
<b>5.5. Variación del grado funcionalización de PSf-Cl</b> .....	87
5.5.1. Espectroscopía de infrarrojo de MIA's variando el grado de PSf-Cl..	88
5.5.2. Análisis termogravimétrico de MIA variando PSf-Cl.....	89

5.5.3. Capacidad de intercambio iónico para membranas desarrolladas variando grado de funcionalización para PSf-Cl.....	90
5.5.4. Conductividad de iones OH <sup>-</sup> para membranas variando el grado de funcionalización de PSf-Cl.....	91
5.5.5. Absorción de agua e hinchamiento para membranas desarrolladas variando grado de funcionalización para PSf-Cl.....	91
5.5.6. Tasa de intercambio OH <sup>-</sup> .....	92
<b>VI. CONCLUSIONES.....</b>	<b>95</b>
<b>VII. REFERENCIAS.....</b>	<b>98</b>

## LISTA DE ABREVIATURAS Y SIMBOLOS

<b>Símbolo</b>	<b>Significado</b>
CC	Celda de combustible
BF	Batería de flujo
AEE	Almacenador de energía eléctrica
CCA	Celda de combustible alcalina
BFV	Batería de flujo de vanadio
CCEPIA	Celda de combustible de electrolito polimérico de intercambio aniónico
RRO	Reacción de reducción de oxígeno
MIA	Membrana de intercambio aniónico
CCMD	Celda de combustible de metanol directo
DABCO	Trietilendiamina (1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano)
PVDF	Polifloruro de vinilideno
PSf	Polisulfona
PES	Poliétersulfona
PEI	Polietilenimina
AEEE	Almacenamiento de energía vía electroquímica
$\Delta G$	Cambio de energía libre de Gibbs
ROH	Reacción de oxidación de hidrógeno
CCIP	Celda de combustible de intercambio protónico
PSf-Cl	Polisulfona funcionalizada con grupos clorometilo
PSfGOH	Polisulfona cuaternizada con iones guanidina con iones hidróxido
CII	Capacidad de intercambio iónico
MWCNT	Nanotubos de carbono de pared múltiple
PVA	Alcohol polivinílico
CTAB	Bromuro de hexadeciltrimetilamonio

SEM	Microscopía electrónica de barrido
RMN	Resonancia magnética nuclear
SPPO	Polióxido de fenileno sulfonado
PSSA	Poliestireno sulfonado
TGA	Análisis Termogravimétrico
IR	Espectroscopía de infrarrojo
$\sigma$	Conductividad de iones hidróxido
$R_{\text{mem}}$	Resistencia de la membrana
$l$	Espesor de la membrana
$A$	Área de contacto de la membrana
$\mu_{\text{OH}}$	Potencial químico de iones hidróxido
PSf-Q-x <sup>+</sup>	Polisulfona cuaternizada mediante un método químico
PSf-F-x	Polisulfona cuaternizada mediante método físico
NMP	<i>N</i> -metil-2-pirrolidona
EDS	Espectroscopía dispersiva de energía de ratos X
AFM	Microscopía de fuerza atómica

## LISTA DE ESQUEMAS

<b>Esquema 1.</b> Esquema de reacciones para polielectrolito conteniendo grupos guanidina....	18
<b>Esquema 2.</b> Mezclado de polímero funcionalizado con matriz polimérica de PBI y componente aromático sulfonado. ....	32
<b>Esquema 3.</b> Esquema del equipo para análisis termogravimétrico. <sup>76</sup> .....	33
<b>Esquema 4.</b> Partes de un microscopio electrónico de barrido. <sup>78</sup> .....	34
<b>Esquema 5.</b> Síntesis de membranas poliméricas para distintos dispositivos de almacenamiento y generación de energía. ....	37
<b>Esquema 6.</b> Activación de una MIA.....	38
<b>Esquema 7.</b> Caracterización para la capacidad de intercambio iónico para MIA iónico. ....	39
<b>Esquema 8.</b> Arreglo para la determinación de la conductividad iónica mediante espectroscopía de impedancia electroquímica.....	40
<b>Esquema 9.</b> Reacciones para la cuaternización de PSf-Cl. ....	43

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Generación de gases de efecto invernadero: (a) sectores que generan emisiones de CO <sub>2</sub> y (b) países generadores a nivel mundial.....	2
<b>Figura 2.</b> Diagrama de una CCEPIA.....	4
<b>Figura 3.</b> Diagrama de Ragone para dispositivos AEEE. <sup>34</sup> .....	11
<b>Figura 4.</b> Diferentes tipos de celdas de combustible que se estudian en la actualidad. <sup>46</sup> ....	15
<b>Figura 5.</b> Espectros de infrarrojo para diferentes etapas de la modificación de un polímero con grupos guanidina.....	19
<b>Figura 6.</b> Termogramas para diferentes materiales: (a) polielectrolito funcionalizado con iones hidróxido, (b) polielectrolito conteniendo grupos guanidina y (c) polielectrolito modificado con amina cuaternaria de trimetilamina.....	19
<b>Figura 7.</b> (a) Gráfica de la capacidad de intercambio iónico con respecto a la conductividad iónica, (b) variación de la conductividad iónica en función de la temperatura, (c) gráfica de Arrhenius para la conductividad iónica y (d) estabilidad de la conductividad a través del tiempo.....	20
<b>Figura 8.</b> (a) Diagrama de la celda electroquímica y (b) voltamperograma para el diagrama utilizando Pt soportado sobre carbono.....	21
<b>Figura 9.</b> Espectroscopía de impedancia electroquímica para las membranas de PVA sintetizadas.....	22
<b>Figura 10.</b> Difractogramas (a) efecto de la relación de PVA y PEI y (b) efecto de la cantidad de agente entrecruzante utilizado. <sup>62</sup> .....	23
<b>Figura 11.</b> Micrografías de: (a) PVA y (b) PVA modificado con grupos amonio cuaternarios. <sup>63</sup> .....	24
<b>Figura 12.</b> Reacciones para la modificación de polisulfona con grupos de cloroalquilo, mediante condiciones de reacción suave. <sup>65</sup> .....	25
<b>Figura 13.</b> Espectros de RMN de <sup>1</sup> H de: (a) PSf y (b) PSfCl. <sup>65</sup> .....	25

<b>Figura 14.</b> Diseño de experimentos para diferentes variables en el ensamble de una CCEPIA. .....	26
<b>Figura 15.</b> Espectros de IR para PVDF: (a) sin modificar, (b) modificado con NaClO y (c) con KOH. ....	28
<b>Figura 16.</b> Imágenes TEM de membranas BPI:FAA3 (las ondas observadas fueron hechas por el microtomo en la preparación de la muestra). ....	30
<b>Figura 17.</b> Perfiles de difusión de membranas compuestas de PBI:FAA3. ....	31
<b>Figura 18.</b> Arreglo para la medida de la tasa de intercambio iónico. ....	41
<b>Figura 19.</b> Equipo diseñado para la fabricación de membranas. ....	45
<b>Figura 20.</b> Estructura química de los polímeros utilizados para el desarrollo de las MIAs. ....	46
<b>Figura 21.</b> Espectroscopía de infrarrojo para (a) PVDF y PES y (b) PEI <sup>87</sup> .....	50
<b>Figura 22.</b> Espectros de infrarrojo para las membranas desarrolladas que contienen PEI. ....	51
<b>Figura 23.</b> Espectros de infrarrojo para las membranas desarrolladas que contienen Fumion <sup>®</sup> . .....	52
<b>Figura 24.</b> Espectro de infrarrojo de la membrana comercial. ....	53
<b>Figura 25.</b> Termogramas de los polímeros utilizados para el desarrollo de MIAs. Velocidad de calentamiento 20 °C min <sup>-1</sup> , en atmósfera de Nitrógeno. ....	54
<b>Figura 26.</b> Termogramas para las MIAs que contienen PEI. Velocidad de calentamiento 20 °C min <sup>-1</sup> , en atmósfera de aire. ....	55
<b>Figura 27.</b> Termogramas para las MIAs desarrolladas que contienen Fumion <sup>®</sup> . Velocidad de calentamiento 20 °C min <sup>-1</sup> , en atmósfera de aire. ....	55
<b>Figura 28.</b> Termogramas para estudio comparativo de las membranas desarrolladas con respecto a la membrana comercial. Velocidad de calentamiento 20 °C min <sup>-1</sup> , en atmósfera de aire. ....	56
<b>Figura 29.</b> Micrográficas de MIAs desarrolladas que contienen PEI: (a) 0PES/37PEI, (b) 6PES/30PEI, (c) 13PES/24PEI y (d) 18PES/15PEI. Voltaje de aceleración 15 KV y escala de 10 μm. ....	58

<b>Figura 30.</b> Micrografías de SEM de corte transversal para las membranas de PEI: (a) 0PES/37PEI, (b) 6PES/30PEI, (c) 13PES/24PEI y (d) 18PES/18PEI. Voltaje de aceleración 10 KV y escala de 10 $\mu\text{m}$ . .....	59
<b>Figura 31.</b> Espectros de EDS de las MIAs desarrolladas con PEI (a) 0PES/37PEI, (b) 6PES/30PEI, (c) 13PES/24PEI y (d) 18PES/18PEI. ....	60
<b>Figura 32.</b> Micrografías de MIAs desarrolladas que contienen Fumion <sup>®</sup> (a) 0PES/37PEI, (b) 6PES/30PEI, (c) 13PES/24PEI y (d) 18PES/18PEI. Voltaje de aceleración 15 KV y escala de 10 $\mu\text{m}$ . ....	61
<b>Figura 33.</b> Micrografías de SEM de corte transversal de las membranas con Fumion <sup>®</sup> :(a) 0PES/37PEI, (b) 6PES/30PEI, (c) 13PES/24PEI y (d) 18PES/18PEI. Voltaje de aceleración 10 KV y escala de 10 $\mu\text{m}$ . ....	62
<b>Figura 34.</b> Espectros de energía dispersiva de rayos X de MIAs desarrolladas que contienen Fumion <sup>®</sup> : (a) 0PES/37FUM, (b) 6PES/30FUM, (c) 13PES/24FUM y (d) 18PES/18FUM.....	63
<b>Figura 35.</b> Micrografías de la membrana comercial Fumapem <sup>®</sup> a diferente magnificación escala: (a) 5.2kx, (b) 10.4 kx y (c) 52.3 kx. Voltaje de aceleración 15 KV y escala de 10 $\mu\text{m}$ .....	64
<b>Figura 36.</b> Espectro de EDS para la membrana comercial.....	64
<b>Figura 37.</b> Micrografías de AFM para las membranas desarrolladas conteniendo PEI: (a) 0PES/37PEI, (b) 6PES/30PEI, (c) 13PES/24PEI y (d) 18PES/18PEI.....	65
<b>Figura 39.</b> Micrografías de AFM para las membranas desarrolladas conteniendo Fumion <sup>®</sup> : (a) 0PES/37FUM, (b) 6PES/30FUM, (c) 13PES/24FUM y (d) 18PES/18FUM. ....	66
<b>Figura 39.</b> Gráficas de pruebas de hinchamiento y absorción de agua para membranas desarrolladas que contienen PEI.....	68
<b>Figura 40.</b> Gráficas de hinchamiento y absorción de agua para las membranas desarrolladas que contienen Fumion <sup>®</sup> .....	69

<b>Figura 41.</b> Tasa de intercambio iónico de OH <sup>-</sup> para: (a) membranas con PEI y (b) concentración de iones OH <sup>-</sup> respecto al tiempo. Solución de NaCl 2.0 M y T = 25 °C. ....	70
<b>Figura 42.</b> Tasa de intercambio iónico de OH <sup>-</sup> para: (a) membranas con Fumion <sup>®</sup> y (b) concentración de iones OH <sup>-</sup> respecto al tiempo. Solución de NaCl 2.0 M y T= 25 °C. ....	71
<b>Figura 43.</b> Diagramas de Nyquist para las membranas sintetizadas: (a) con PEI y (b) con Fumion <sup>®</sup> . Solución de NaOH 1.0 M y T = 25 °C. ....	72
<b>Figura 44.</b> Espectro de RMN- <sup>1</sup> H para la polisulfona sin modificar en CDCl <sub>3</sub> . ....	74
<b>Figura 45.</b> Espectro de RMN- <sup>1</sup> H para la polisulfona clorometilada en CDCl <sub>3</sub> . ....	75
<b>Figura 46.</b> Gráfica de grado de clorometilación con respecto al tiempo para la polisulfona. ....	76
<b>Figura 48.</b> Espectro de RMN- <sup>1</sup> H para la polisulfona cuaternizada en DMSO-d <sub>6</sub> . ....	77
<b>Figura 48.</b> Espectros de infrarrojo de PSf y PSf-Cl. ....	78
<b>Figura 49.</b> Espectros de infrarrojo para MIA conteniendo PSf modificada. ....	79
<b>Figura 50.</b> Termogramas de PSf y PSf-Cl. Velocidad de calentamiento 20 °C min <sup>-1</sup> , en atmósfera de N <sub>2</sub> . ....	80
<b>Figura 51.</b> Termogramas de PSf-Q-T <sup>+</sup> y PSf-F-T. Velocidad de calentamiento 20 °C min <sup>-1</sup> , en atmósfera de N <sub>2</sub> . ....	81
<b>Figura 52.</b> Termogramas de PSf-Q-D <sup>+</sup> y PSf-F-D. Velocidad de calentamiento 20 °C min <sup>-1</sup> , en atmósfera de N <sub>2</sub> . ....	82
<b>Figura 53.</b> Micrografías de las MIAs desarrolladas: (a) PSf-Q-T <sup>+</sup> , (b) PSf-F-T, (c) PSf-Q-D <sup>+</sup> y (d) PSf-F-D. ....	83
<b>Figura 54.</b> Transporte de iones hidróxido a través de membranas modificadas de manera física y química. ....	85
<b>Figura 55.</b> Representación de entrecruzamiento de cadenas de PSf mediante DABCO. ....	85
<b>Figura 56.</b> Tasa de intercambio de iones OH <sup>-</sup> de membranas de PSf modificada a 25 °C. Inserto intervalo de tiempo de 0 a 30 min. ....	87

<b>Figura 57.</b> Espectros de infrarrojo para membranas desarrolladas variando el grado de funcionalización.....	89
<b>Figura 58.</b> Termogramas de PSf-Cl, PSf-60-T <sup>+</sup> , PSf-90-T <sup>+</sup> y PSf-130-T <sup>+</sup> . Velocidad de calentamiento 20 °C min <sup>-1</sup> , en atmósfera de N <sub>2</sub> .....	90
<b>Figura 59.</b> Tasa de intercambio iónico de OH <sup>-</sup> para las membranas: (a) membranas PSf-x-T <sup>+</sup> y (b) concentración de iones OH <sup>-</sup> respecto al tiempo. Solución de NaCl 2.0 M y T = 25 °C. ....	93
<b>Figura 61.</b> Curvas de barrido lineal para: (a) RRO en NaOH 0.1 M saturado con O <sub>2</sub> a una velocidad de barrido de 5 mV s <sup>-1</sup> y 1600 RPM. (b) ROH en NaOH 0.1 M saturado con H <sub>2</sub> , a una velocidad de barrido de 10 mV s <sup>-1</sup> y 1600 RPM. ....	94

## LISTA DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b> Efecto del tipo de ionómero para el desempeño de la RRO con carbono mesoporoso dopado de N, a 0.61 V vs ESH en 0.1 M de KOH saturado en O <sub>2</sub> .....	29
<b>Tabla 2.</b> Resultados de espesor a diferentes velocidades de moldeo.....	46
<b>Tabla 3.</b> Nomenclatura y composición de las membranas desarrolladas. ....	47
<b>Tabla 4.</b> Valores de espesores para las membranas desarrolladas de PEI y Fumion®.....	48
<b>Tabla 5.</b> Valores de capacidad de intercambio iónico. ....	49
<b>Tabla 6.</b> Valores de rugosidad para las membranas desarrolladas conteniendo PEI.....	66
<b>Tabla 7.</b> Resultados de rugosidad para membranas que contienen Fumion®.....	67
<b>Tabla 8.</b> Valores de tasa de intercambio de iones hidróxido para membranas conteniendo PEI. ....	70
<b>Tabla 9.</b> Valores de tasa de intercambio de iones hidróxido para membranas conteniendo Fumion®.....	72
<b>Tabla 10.</b> Valores de conductividad para membranas desarrolladas conteniendo PEI y Fumion®.....	73
<b>Tabla 11.</b> Nomenclatura para las membranas desarrolladas y valores de espesor. ....	76
<b>Tabla 12.</b> Valores de CII para membranas con polisulfona funcionalizada. ....	84
<b>Tabla 13.</b> Valores conductividad aniónica para membranas desarrolladas con PSf-Cl. ....	84
<b>Tabla 14.</b> Valores de absorción de agua e hinchamiento a base de polisulfona funcionalizada. ....	86
<b>Tabla 15.</b> Valores de CII para membranas desarrolladas variando grado de funcionalización. ....	90
<b>Tabla 16.</b> Valores de conductividad aniónica para membranas desarrolladas con diferente grado de funcionalización.....	91
<b>Tabla 17.</b> Valores de absorción e hinchamiento para membranas con diferente grado de funcionalización.....	92

## AGRADECIMIENTOS

Agradezco al Instituto Tecnológico de Tijuana y al Centro de Graduados e investigación en Química, por abrirme las puertas y permitirme realizar mis estudios de maestría, además de generar conocimientos y aportaciones a la ciencia y tecnología de México.

Agradezco a mis padres por ser de mis principales motivadores en esta vida y cada día que pasa disfruto el poder hablar y platicarles mis experiencias vividas durante la realización de este proyecto. Mas que nada después de una época difícil para la humanidad aun tener la dicha de tenerlos conmigo es lo mas importante para mi.

Agradezco a mi asesor, Dr. Sergio Pérez Sicaños, por confiar en mí y entregar su esfuerzo, conocimientos, experiencias: por enseñarme la satisfacción de trabajar en un laboratorio de tiempo completo, por motivarme en un sinfín de situaciones, por siempre tolerar cada error durante este trayecto. Agradezco a todo el personal académico y administrativo del Centro de Graduados e Investigación en Química que contribuyeron en mi formación y la realización de este trabajo. Al Dr. Julio Cesar Calva Yáñez por todas sus aportaciones a este trabajo y su disponibilidad a ayudar y lograr que me esforzara para alcanzar un mejor desempeño. Al Dr. Arturo Zizumbo López por sus aportaciones al trabajo de tesis. Dr. Shui Wai Lin por todas sus enseñanzas y buenas anécdotas. Además que es el principal responsable del tema de Tecnología de Membranas en el centro de investigación. A la Dra. Tatiana Romero Castañon por todas sus aportaciones a este trabajo desarrollado.

Agradezco a mis amigos Luis Adrián, Enrique, María Giselle, Eduardo Tirado y Kenia Karina, por siempre contar con su apoyo y siempre estar feliz por las metas logradas.

Agradezco en gran medida a los amigos que me acompañaron en todo este desde que inicié: Eduardo Hermosillo ya que tendremos tantas anécdotas para recordar durante estos casi 5 años conviviendo juntos, Rosalío Velarde una gran persona que siempre estuvo dispuesto apoyarme en el avance de mi proyecto debido a que durante un tiempo considerable fungió como técnico, Eleazar Alcantar que me enseñó un poco acerca de purificación de compuestos. Por otro lado, a los doctores fuera de mi comité tutelar, como el Dr. Adrián Ochoa que me brindo consejos y un espacio en su laboratorio durante la realización de mi proyecto, la Dra. Rosa María ya que me permitió el uso de sus equipos para el desarrollo del

tema de investigación, al Dr. Daniel Chávez quien me apoyo en la parte de Resonancia Magnética Nuclear. Al Dr. Alejandro Ramírez que me apoyo con un reactivo en un momento de apremio. Finalmente mencionar de manera especial a la Dra. Norma Aidé Cortes Lemus ya que ha contribuido en gran medida a mi formación academica.

## **RECONOCIMIENTO INSTITUCIONALES**

El presente trabajo se desarrolló en los laboratorios del Centro de Graduados e Investigación en Química, bajo la dirección del Dr. Sergio Pérez Sicaños y la codirección de la Dra. Tatiana Romero Castañón, del Instituto Nacional de Electricidad y Energías Limpias.

Se agradece el apoyo brindado por el CONACyT para la realización de estudios de postgrado (Número de becario: 786162) y el desarrollo de esta investigación a través de los proyectos de TecNM: 9829.20-P, 8701.20-P y 11377.21-P.

A si mismo agradezco al Instituto Tecnológico de Tijuana por el apoyo brindado para la realización de estos estudios.

## VITA

Jul. 09 1993	Nacido en Culiacán, Sinaloa
2016	Licenciatura en Ingeniería Química, Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Los Mochis
2016-2018	Becario CONACyT
2018	Maestría en Ciencias en Química, Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Tijuana
2018-2022	Becario CONACyT
2022	Doctorado en Ciencias en Química, Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Tijuana

## PUBLICACIONES

Salazar-Gastélum, L.J.; García-Limón, B.Y.; Lin, S.W.; Calva-Yañez, J.C.; Zizumbo-López, A.; Romero-Castañón, T.; Salazar-Gastélum, M.I.; Pérez-Sicairos, S. Synthesis of anion exchange membranes containing PVDF/PES and either PEI or Fumion<sup>®</sup>. *Membranes* **2022**, *12*, 959. <https://doi.org/10.3390/membranes12100959>.

Salazar-Gastélum, L.J.; Beltrán-Gastélum, M.; Calva-Yañez, J.C.; Lin, S.W.; Chavez-Velasco, D.; Salazar-Gastélum, M.I.; Pérez-Sicairos, S. Synthesis and ex-situ evaluation of quaternized polysulfone as an anion exchange ionomer for AEM technologies. *J. Appl. Polym. Sci.* **2023**, *140*, e53359. <https://doi.org/10.1002/app.53359>

Anaya-Castro, F. de J.; Beltrán-Gastélum, M.; Morales Soto, O.; Pérez-Sicairos, S.; Lin, S.W.; Trujillo-Navarrete, B.; Paraguay-Delgado, F.; Salazar-Gastélum, L.J.; Romero-Castañón, T.; Reynoso-Soto, E.; Félix-Navarro, R.M.; Salazar-Gastélum, M.I. Ultra-Low Pt Loading in PtCo Catalysts for the Hydrogen Oxidation Reaction: What Role Do Co Nanoparticles Play? *Nanomaterials* **2021**, *11*, 3156.

L.J. Salazar-Gastélum, B.Y. García-Limón, S.W. Lin, R.M. Félix-Navarro, M.I. Salazar-Gastélum, T. Romero-Castañón, S. Pérez-Sicairos. Membranas de intercambio aniónico para

celdas de combustible alcalina. *Memoria del Congreso de la Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Membranas No. 6, 2019.* 24.

B.Y. García-Limón, L.J. Salazar-Gastélum, S. Pérez-Sicairos, M. I. Salazar-Gastélum, S.W. Lin, A. Zizumbo-López. Síntesis de membranas de PVDF/ (SPEES/PES)/Nafion NR50<sup>®</sup> para dispositivos de conversión de energía. *Memoria del Congreso de la Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Membranas No. 6, 2019.* 68.

L.J. Salazar-Gastélum, B.Y. García-Limón, S.W. Lin, R.M. Félix-Navarro, M.I. Salazar-Gastélum, T. Romero-Castañón, S. Pérez-Sicairos. Desarrollo de membranas de polietilenimina y Fumion<sup>®</sup> para celdas de combustible alcalinas. *Memoria del Congreso de la Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Membranas No. 7, 2020.* 32.

B.Y. García-Limón, L.J. Salazar-Gastélum, S. Pérez-Sicairos, M. I. Salazar-Gastélum, S.W. Lin. Evaluación de método de preparación de membranas de PVDF/ (SPEES/PES)/Nafion NR50<sup>®</sup> para potencial uso en dispositivos de conversión de energía. *Memoria del Congreso de la Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Membranas No. 7, 2020.* 49.

A. Hernández-Flores, L.J. Salazar-Gastélum, S. Pérez-Sicairos, M.I. Salazar Gastélum, T. Romero-Castañón, J.R. Flores Hernández. Evaluación de un Ionómero de Intercambio Aniónico a Base de Aemion<sup>™</sup> y Polisulfona Cuaternizada Para Aplicación en Celda de Combustible de Intercambio Aniónico. *Memoria del Congreso de la Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Membranas No. 8, 2021.* 42.

K.Y. German Núñez, A.Z. Rubio Roldán, L.J. Salazar-Gastélum, S. Pérez-Sicairos, M.I. Salazar-Gastélum. Evaluación de Ionómeros en las Reacciones Anódica y Catódica de Electrolizadores. *Memoria del Congreso de la Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Membranas No. 8, 2022.* 120.

S. M. Mercado-Hernández, S. Pérez-Sicairos, L. J. Salazar-Gastélum, M. Beltrán-Gastélum, M. I. SalazarGastélum. Incorporación Físicoquímica de Nanoestructuras de Carbono en la Preparación de Membranas de Nanofiltración. *Memoria del Congreso de la Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Membranas No. 8, 2022.* 109.

## **ÁREA DE ESTUDIO**

Área principal: Tecnología de Membranas

Síntesis y caracterización de membranas poliméricas para dispositivos de almacenamiento de energía.

## Resumen

En años recientes diversos trabajos de investigación han sido desarrollados con la finalidad de sustituir a combustibles fósiles por tecnologías que impacten en menor medida al medio ambiente como lo son las fuentes alternativas, teniendo como aspecto a considerar que generan energía de manera intermitente y con disponibilidad variable. Existen diversos dispositivos para generación y almacenamiento de energía; entre los cuales destacan las celdas de combustible de electrolito polimérico de intercambio aniónico (CCEPIA), debido a su flexibilidad y fácil escalamiento, por lo que han sido de gran interés en tiempos recientes. Estos dispositivos convierten la energía química de un combustible (por ejemplo:  $H_2$ ) en energía eléctrica, para ello consta de diferentes componentes, entre los que destacan los electrocatalizadores y la membrana de intercambio aniónico. Esta última tiene la función de operar como electrolito en estado sólido, que cierra el circuito eléctrico entre los compartimientos de la celda y a su vez impide la transferencia de los gases entre los mismos, permitiendo solo la transferencia de los iones  $OH^-$  desde el compartimiento catódico hacia el anódico.

En este trabajo se llevó a cabo el estudio de diferentes tipos de membranas de intercambio aniónico, las cuales se desarrollaron mediante dos métodos distintos: (I) a partir de mezclas de polímeros comerciales, tratando de aprovechar las virtudes de cada uno de ellos, como la polietilenimina (PEI) y el Fumion<sup>®</sup>, estos se escogieron debido a que poseen en su estructura grupos aminas, los cuales son necesarios para el transporte de iones hidróxido, y (II) a partir de la modificación química de un polímero, como polisulfona, con grupos funcionales de tipo amino cuaternario. Estos dos métodos son los más utilizados para la obtención de membranas de intercambio iónico para estos dispositivos.

Cabe destacar que las membranas que contienen PEI en su estructura, lograron mostrar mejor desempeño, en cuanto a la capacidad de intercambio iónico (CII), que las membranas que contienen el ionómero comercial Fumion<sup>®</sup>, lo que las convierte en una opción potencial. Por otro lado, se desarrollaron membranas con polisulfona cuaternizada y se caracterizaron para establecer su potencial aplicación en CCEPIA; adicionalmente, se evaluó este polímero como aglomerante para las reacciones de media celda, que se llevan a

cabo en este tipo de celdas de combustible obteniendo valores superiores a ionómeros comerciales como Aemion<sup>®</sup>, las cuales están compuestas por polímeros tales como benzimidazol, utilizando como cationes encargados del transporte de OH<sup>-</sup> del tipo imidazolio a diferencia de lo desarrollado en este trabajo que se desarrollaron membranas utilizando como catión del tipo amonio cuaternario.

## Abstract

In recent years, several research works have been developed to replace fossil fuels-based technologies with renewables technologies that have a lower impact on the environment. Unfortunately, such as alternative sources, generate energy intermittently and with variable availability. There are various devices for energy generation and storage; among them the anion exchange polymer electrolyte fuel cells (AEPEFC) stand out, due to their flexibility and easy scaling, for which they have been of great interest in recent decades. These devices convert the chemical energy of a fuel (for example H<sub>2</sub>) into electrical energy, it consists of different components, among which the electrocatalysts and the anion exchange membrane stand out. The membrane has the function of solid-state electrolyte, which closes the electrical circuit and prevents the crossover phenomena transfer of reagents, allowing only the transfer of OH<sup>-</sup> ions from the cathode compartment to the anodic.

In this work, the study of different types of anion exchange membranes was carried out, by two different methods: (I) mixtures of commercial polymers, such as polyethyleneimine and Fumion<sup>®</sup>, with amine groups in their structure, facilitating the transport of hydroxide ions, such and (II) by chemical modification of a polysulfone, using quaternary amino groups. These two methods are the most spread for ion exchange membranes for AEPEFC.

It noted that the membranes containing PEI in their structure showed better performance in terms of CII than those containing the commercial ionomer Fumion<sup>®</sup>, making them a potential option for AEMFCs application. On the other hand, membranes with quaternized polysulfone were prepared and characterized, and evaluated as ion exchange membrane as well binder for half-cell reactions in AEMFCs, obtaining higher values than commercial ionomers such as Aemion<sup>®</sup>. The results obtained corroborate that this material can have important applications not only for the transport of ions in this type of devices.

### Hoja de publicaciones productos de la tesis

Salazar-Gastélum, L.J.; García-Limón, B.Y.; Lin, S.W.; Calva-Yañez, J.C.; Zizumbo-López, A.; Romero-Castañón, T.; Salazar-Gastélum, M.I.; Pérez-Sicairos, S. Synthesis of anion exchange membranes containing PVDF/PES and either PEI or Fumion<sup>®</sup>. *Membranes* **xxxxxxx**, xxx-xxx. (Aceptado)

Salazar-Gastélum, L.J.; Beltrán-Gastélum, M.; Calva-Yañez, J.C.; Lin, S.W.; Chavez-Velasco, D.; Salazar-Gastélum, M.I.; Pérez-Sicairos, S. Synthesis and ex-situ evaluation of quaternized polysulfone as an anion exchange ionomer for AEM technologies. *J. Appl. Polym. Sci.* **xxxxxxx**, xxxxxx. (Aceptado 23 de octubre 2022)

L.J. Salazar-Gastélum, B.Y. García-Limón, S.W. Lin, R.M. Félix-Navarro, M.I. Salazar-Gastélum, T. Romero-Castañón, S. Pérez-Sicairos. Membranas de intercambio aniónico para celdas de combustible alcalina. *Memoria del Congreso de la Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Membranas No. 6*, **2019**. 24.

L.J. Salazar-Gastélum, B.Y. García-Limón, S.W. Lin, R.M. Félix-Navarro, M.I. Salazar-Gastélum, T. Romero-Castañón, S. Pérez-Sicairos. Desarrollo de membranas de polietilenimina y Fumion<sup>®</sup> para celdas de combustible alcalinas. *Memoria del Congreso de la Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Membranas No. 7*, **2020**. 32.

L.J. Salazar-Gastélum, M.I. Salazar-Gastélum, M. Beltrán-Gastélum, J.R. Flores Hernández, T. Romero-Castañón, S. Pérez-Sicairos. Quaternized polysulfone as anion exchange ionomer for AFC applications: Effect of solid content and functionalization. *6th International Conference on Nanoscience and Nanotechnology*. **2021**. 440.

A. Hernández-Flores, L.J. Salazar-Gastélum, S. Pérez-Sicairos, M.I. Salazar Gastélum, T. Romero-Castañón, J.R. Flores Hernández. Evaluación de un Ionómero de Intercambio Aniónico a Base de Aemion<sup>tm</sup> y Polisulfona Cuaternizada Para Aplicación en Celda de Combustible de Intercambio Aniónico. *Memoria del Congreso de la Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Membranas No. 8*, **2021**. 42.

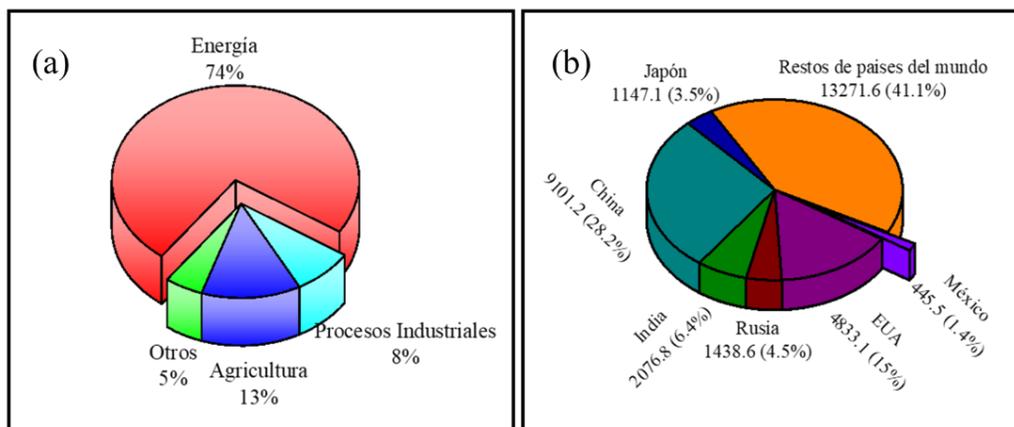
K.Y. German Núñez, A.Z. Rubio Roldán, L.J. Salazar-Gastélum, S. Pérez-Sicairos, M.I. Salazar-Gastélum. Evaluación de Ionómeros en las Reacciones Anódica y Catódica de Electrolizadores. *Memoria del Congreso de la Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Membranas No. 8, 2022.* 120.

## I. INTRODUCCIÓN

El aumento de la demanda de energía eléctrica está asociada al crecimiento poblacional y a una mayor industrialización en la mayoría de las regiones del mundo. Esta demanda ha sido satisfecha mediante el uso de recursos no renovables, tales como los combustibles fósiles, de manera que la combustión de estos, generan subproductos que representan un impacto negativo a la capa atmosférica que rodea a la tierra, debido a que los combustibles fósiles tienen un porcentaje considerable de elementos como N, S y P, los cuales provocan gases de efecto invernadero.<sup>1</sup>

En la actualidad el ser humano se ha convertido en dependiente de los combustibles fósiles, ya que las nuevas tecnologías emergentes han sido diseñadas para funcionar con este tipo de combustible; el cual permitió lograr grandes avances en temas de ciencia, tecnología y bienestar social. Solamente en México, en años recientes, del 2010 al 2020 se registró un incremento en casi 20 millones de unidades con motor, lo cual ha repercutido de manera negativa, ya que derivado de estas actividades se generan gases, producto de la combustión de este tipo de combustibles, como: óxidos de nitrógeno, óxidos de azufre, monóxido y dióxido de carbono, los cuales se ha reportado que dañan la salud de personas, plantas y animales.<sup>2</sup>

A nivel mundial, el sector energético es uno de los principales responsables de emisiones de gases de efecto invernadero, como se muestran en la **Figura 1 (a)**. Además cabe mencionar que México es un país que aporta el 1 % de emisiones totales de CO<sub>2</sub> a nivel mundial, ubicando a este país entre los primeros 15 países con mayor volumen de emisiones.**(Figura 1 (b))**<sup>3</sup>



**Figura 1.** Generación de gases de efecto invernadero: (a) sectores que generan emisiones de CO<sub>2</sub> y (b) países generadores a nivel mundial.

En el año 2019, el Inventario Nacional de Emisiones de Gases y Compuestos de Efecto Invernadero (INEGYCEI) encontró que el sector energético produjo cerca de medio millón de toneladas de emisiones de CO<sub>2</sub>, debido a la combustión de combustibles fósiles, generando esto un impacto significativo en la calidad de aire de las poblaciones, además que se encuentran otros gases de emisión tales como: hidrofluorocarbonos, perfluorocarbonados, metano y SF<sub>6</sub>.<sup>4</sup>

La energía solar, energía eólica y la energía hidráulica son las principales fuentes de energía renovables, la cuales generan subproductos compatibles con el medio ambiente; sin embargo, la disponibilidad de este tipo de energías alternativas es variable dependiendo de factores como la posición geográfica. Nuevas investigaciones se enfocan en aprovechar el almacenamiento de ciertos reactivos para después aprovecharlos para la generación de corriente eléctrica, utilizando la energía química para producir nuevos dispositivos, tales como los capacitores, celdas de combustible (CC) y baterías de flujo (BF). La necesidades actuales del ser humanos ha incrementado la demanda de electricidad, así como el aumento en la contaminación ha obligado a utilizar generación de energía alternativas como las mencionadas anteriormente, además de utilizar fuentes de energía sin combustibles fósiles.<sup>5</sup>

El departamento de energía de Estados Unidos (DOE, por sus siglas en inglés) identificó al conjunto de los almacenadores de energía eléctrica (AEE) como una pieza

fundamental en la estabilidad de redes de distribución, a través del programa Sistemas de Almacenamiento de Energía.<sup>6</sup> La integración de generadores de energía primaria con diferentes características requiere especial atención, así como en el diseño, control y gestión de la red eléctrica. Las redes tradicionales no fueron diseñadas para cumplir con estas características y a menudo no proporcionan un rendimiento satisfactorio.<sup>7-10</sup>

Los sistemas de almacenamiento electroquímico ofrecen ventajas adicionales, como el diseño modular independiente, es decir, puede usarse para aplicaciones desde kWh a MWh, no se requiere especificaciones geográficas, tienen respuesta rápida y eficiencias altas. Este tipo de tecnologías de almacenamiento proveen una solución potencial para el AEE a gran escala, ya que actúa como un amortiguador entre la generación de energía eléctrica intermitente y las demandas de la población.<sup>11,12</sup>

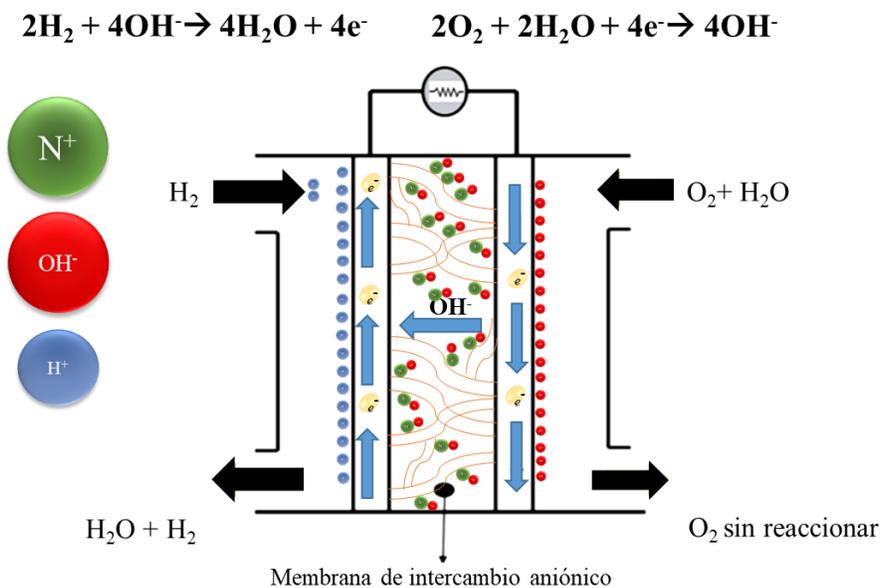
Bajo este concepto, las BF y las celdas de combustibles CC son ideales para el uso doméstico e industrial, ya que son capaces de almacenar una gran cantidad de energía y entregar esa energía de manera paulatina y prolongada.<sup>13</sup> Entre las principales CC en etapa de estudio, se encuentra la que utiliza como electrolito una solución alcalina y se les conoce como celdas de combustible alcalina (CCA).

La principal desventaja de las CCA es el uso del electrolito líquido. Las soluciones de KOH son sensibles a la presencia de CO<sub>2</sub>, es por ello que es necesario una concentración pequeña de CO<sub>2</sub> en la fuente del oxidante. Cuando se usa aire en lugar de oxígeno, los iones hidroxilo pueden reaccionar con el CO<sub>2</sub> presente en el aire y producir K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

Las BF son dispositivos que funcionan con soluciones electrolíticas que, a partir de reacciones redox, generan un flujo de electrones. Este tipo de baterías son separadas en dos compartimientos mediante el uso de membranas de intercambio iónico. Las BF aprovechan diferentes estados de oxidación que presenta un elemento químico, en la actualidad las baterías de flujo de vanadio (BFV) son ampliamente estudiadas debido a que presentan una ventaja sobre otras BF, ya que en las BFV el cruzamiento de los iones a través de la membrana es más lento.<sup>14</sup> Por otro lado, al tratarse de especies iónicas del mismo elemento se puede aplicar un tratamiento electroquímico para obtener un estado de oxidación deseado. A continuación, se muestran las reacciones para el ciclo de descarga de una BFV, que es el

proceso en el que el dispositivo electroquímico suministra de energía eléctrica a una fuente externa, y para el ciclo de carga, que es cuando se regeneran los electrolitos ocurren las reacciones en el sentido inverso.

En la **Figura 2** se muestra el diagrama, donde se observa un tipo de CC en la cual se omite el uso del electrolito en solución, y en cambio se utiliza electrolito sólido, en este caso membranas de intercambio iónico. A este tipo de CC se le conoce como celda de combustible de electrolito polimérico de intercambio aniónico (CCEPIA), donde se puede apreciar la importancia de la membrana de intercambio iónico, realizando como primordial función separar los reactantes de los compartimientos. Por otro lado, debe llevar a cabo el transporte de iones hidróxido desde el cátodo donde se generan estos aniones, debido a la reacción de reducción de oxígeno (RRO). Normalmente para esta sección de las CCEPIA se utiliza materiales poliméricos conductores.



**Figura 2.** Diagrama de una CCEPIA.

Una membrana se define como una película delgada que funciona como una barrera selectiva al transporte de materia, y su funcionamiento normalmente se basa en la exclusión por tamaño y/o por repulsión de cargas de la superficie y de las especies. Las membranas se clasifican como: membranas porosas, densas y de intercambio iónico. Para las membranas de intercambio iónico es necesario incorporar grupos funcionales en la matriz polimérica,

para las membranas de intercambio protónico, comúnmente se utilizan  $-\text{COO}^-$ ,  $-\text{SO}_3^-$ ,  $-\text{PO}_3^-$ , mientras que para las membranas de intercambio aniónico (MIA) usualmente se incorpora  $-\text{NR}_3^+$ . En la tecnología de la CCEPIA, la MIA es parte esencial para un comportamiento eficiente de la tecnología, ya que los iones migran desde el cátodo hacia el ánodo siendo una barrera para el cruzamiento del combustible presente en el ánodo.<sup>15</sup> Sucediendo algo similar para las celdas de intercambio protónico, así como para la BFV, donde es esencial la migración del  $\text{H}^+$ , además de evitar el cruzamiento de especies de vanadio entre compartimientos.<sup>16-18</sup>

Las MIA pueden mejorar en varios aspectos a las celdas de combustible de metanol directo (CCMD), favoreciendo una mejor cinética, una oxidación mejor del metanol en medio alcalino y un menor cruzamiento de metanol transmembrana.<sup>19</sup>

#### **Planteamiento del proyecto.**

En este proyecto se plantea preparar membranas compuestas de distintos polímeros comerciales; así como desarrollar membranas a partir de polímeros modificados, con capacidad alta de intercambio aniónico para CCEPIA, con la finalidad de mejorar el funcionamiento y la eficiencia de este tipo de tecnología.

## **II. JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS**

### **2.1. Justificación**

La demanda de energía eléctrica a nivel mundial ha ido en aumento, la disponibilidad de combustibles fósiles se vuelve cada vez más complicada, por lo cual es necesario incrementar el uso de energías alternativas, así como mejorar su distribución, haciendo uso de dispositivos de almacenamiento de energía, como son las CCEPIA, incrementando tanto el desempeño de operación de las mismas, como su estabilidad. Debido a que el uso de energía renovables son una opción viable para disminuir el uso de combustibles fósiles, en esta directriz el uso de electrolizadores y las celdas de combustibles son dispositivos electroquímicos, funcionarían para mejorar y optimizar la distribución de energía. Destacando que ambas son tecnologías del hidrogeno siendo una complementaria del otra ya que una podría ser proveedora de un reactivo de las CC.

### **2.2. Objetivo general.**

Sintetizar y evaluar membranas con capacidad alta de intercambio iónico de composición química diferente en diversos dispositivos de almacenamiento/conversión de energía.

### **2.3. Objetivos específicos.**

1. Establecer condiciones de temperatura de solución de moldeo, abertura de la cuchilla de moldeo y temperatura de inversión de fases para la preparación de MIA mediante las técnicas de inversión de fases.
2. Desarrollar un dispositivo para fabricación sistematizada de membranas con mayor control y reproducibilidad en el espesor de las mismas.
3. Desarrollar membranas poliméricas compuestas de intercambio aniónico de Polifloruro de vinilideno/Polisulfona (PVDF/PSf) modificadas con polietilenimina (PEI), trietilendiamina (DABCO) y fumion®.
4. Desarrollar membranas de intercambio aniónico poliméricas compuestas variando la cantidad de Polietersulfona (PES) desde 0 hasta 3 % y del polímero encargado del transporte de iones OH<sup>-</sup> desde 3 % hasta un 6 %.

5. Evaluar el efecto de la composición química en sus propiedades morfológicas, y de intercambio iónico.
6. Modificar la estructura de la cadena principal de PSf, incorporando grupos amonio cuaternarios.
7. Caracterizar las membranas mediante técnicas analíticas como ángulo de contacto, absorción de agua, espectroscopía de infrarrojo, potencial zeta, análisis termogravimétrico, capacidad de intercambio iónico, espectroscopia de impedancia electroquímica.
8. Comparar los resultados obtenidos de las membranas sintetizadas con membranas comerciales como fumapem®.

### **III. ANTECEDENTES**

#### **3.1. Red integral de energía**

Se refiere a un control desde la generación, transmisión y distribución de la energía eléctrica, para así poder ofrecer un balance entre la generación y consumo de energía a los usuarios. Con el propósito de minimizar el impacto de la generación de energía eléctrica sobre el medio ambiente, implica el uso de fuentes de energías alternativas, como la energía eólica. Con la distribución y proyección de dispositivos adecuados para el almacenamiento de energía eléctrica (AEE), la energía generada puede ser distribuida de manera eficiente a través de la red.<sup>20</sup>

#### **3.2. Dispositivos para AEE**

Dentro de una red integral de energía, los dispositivos de almacenamiento de energía tienen la función de captar energía eléctrica, cuando el generador produzca un superávit energético con relación a la tasa de consumo. En el momento que el generador no sea capaz de suministrar la cantidad necesaria de energía eléctrica requerida por la red, la energía se libera de los dispositivos de almacenamiento con el propósito de satisfacer la demanda de la red.

En un reporte del departamento de energía de Estados Unidos de América (DOE, por sus sigla en inglés), llamado “Smart Grid System Report”, aseguran que el uso de dispositivos para AEE pueden contribuir de manera significativa en la eficiencia económica de la infraestructura de la electricidad.<sup>21</sup>

Las tecnologías se pueden clasificar de acuerdo con criterios como el tipo de aplicación (permanente o portátil), el tiempo de almacenamiento (corto o largo plazo) y al tipo de producción (máxima potencia requerida).<sup>22</sup>

#### **3.3. Tecnologías para almacenamiento y generación de energía eléctrica.**

Los diferentes dispositivos de AEE, se pueden catalogar en dos grupos: el primero que almacena energía en forma de carga, como lo son capacitores y supercapacitores, que llegan a ser muy eficientes en lo que respecta al almacenamiento de la energía (cerca del 100 %), pero tienen baja densidad de energía y se descargan en un corto periodo de tiempo (desde milisegundos hasta segundos), este tipo de tecnologías se utilizan frecuentemente para

regulación de potencia <sup>23</sup>, y el segundo que convierte la energía eléctrica en algún otro tipo de energía, ya sea química, cinética y mecánica.<sup>24</sup>

### 3.3.1. Almacenamiento por bombeo hidráulico

La principal ventaja de esta tecnología es que está disponible de manera comercial, utiliza la potencia proveniente del flujo de agua, una fuente de energía altamente concentrada. Esta tecnología es generalmente utilizada para aplicaciones de alta potencia.

El principio de esta tecnología es bien conocido; durante periodos que la demanda de consumo es baja, esta estación usa electricidad para bombear agua desde un reservorio localizado en una zona de altura inferior, a un reservorio que está a una altura mayor. Cuando la demanda es demasiado alta, el agua fluye desde el reservorio de altura mayor accionando unas turbinas para generar una gran cantidad de electricidad durante horas pico.

La capacidad de almacenamiento de este tipo de tecnología depende normalmente de dos parámetros: la altura de la caída del agua y del volumen del agua. El principal inconveniente para esta tecnología es que se necesita una diferencia grande de alturas; además, el uso de bombas para el desplazamiento del fluido representa grandes pérdidas de energía, lo cual se traduce en baja eficiencia. Este tipo de almacenamiento representa un 97 % de almacenamiento de energía a nivel mundial.<sup>25</sup>

### 3.3.2. Almacenamiento térmico

Este tipo de tecnología existe en una amplia gama de aplicaciones. Usa materiales que pueden estar en temperaturas altas/bajas, en contenedores aislados. La energía en forma de calor recuperada puede ser aplicada para generación de electricidad mediante ciclos de bombas de calor. Esencialmente hay tres métodos para este tipo de almacenamiento; químico, latente y sensible. La forma química es demasiado compleja en su instalación, aunque presenta densidades de energía alta, mientras que por el lado del almacenamiento vía sensible o latente está en una etapa madura y es utilizada en algunas industrias.<sup>26,27</sup>

La energía de entrada puede ser provista por una resistencia eléctrica o un procedimiento criogénico, de ahí que la eficiencia total de este tipo de tecnología resulta ser baja, aunque la eficiencia del ciclo de calor puede ser alto.<sup>28</sup>

### 3.3.3. Almacenamiento de energía por aire comprimido

Este sistema está basado en una turbina de gas, la energía es almacenada en forma de aire comprimido, en una caverna subterránea. Cuando se requiere que la energía sea inyectada hacia la red, el aire es sacado de la caverna, es calentado y luego expandido en un set de turbinas de alta y baja presión, donde la mayoría de la energía del aire comprimido es convertida a energía cinética rotacional.

El aire adicional es mezclado con gas natural y combustionado, mientras las turbinas son conectadas a generadores eléctricos, para poder obtener energía eléctrica, la chimenea de la turbina es usada para calentar el aire en la caverna.<sup>29</sup>

### 3.3.4. Almacenamiento de energía magnética

Normalmente estas tecnologías usan magnetos superconductores enfriados criogénicamente, para producir una bobina sin pérdidas de energía debido al efecto Joule.

La energía de corriente alterna es convertida y almacenada como corriente directa en el magneto superconductor. Al necesitar la energía para ser liberada del sistema, el proceso se invierte y la corriente directa se convierte en corriente alterna a través de un módulo convertidor de potencia. La eficiencia de este tipo de almacenamiento oscila en un rango de 95 a 98 %.<sup>30,31</sup>

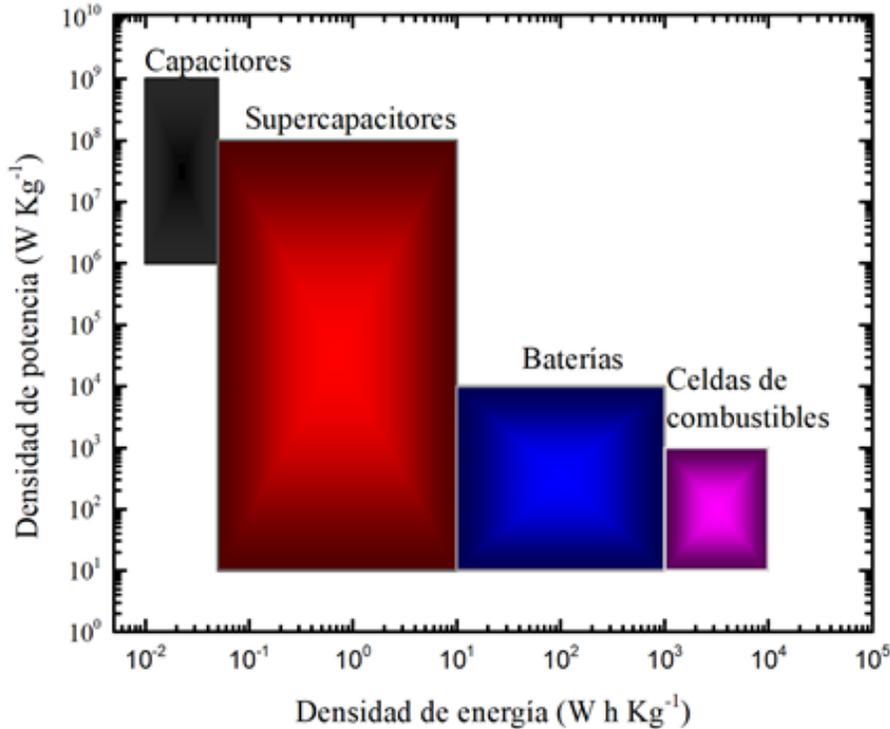
### 3.3.5. Batería mecánica

Es una de las técnicas de almacenamiento de energía más popular y más antigua que se ha utilizado, guarda la energía cinética en un disco rotatorio de velocidad alta que está conectado a un eje en una máquina eléctrica y regenera la energía hacia la red cuando es necesario. En contraste con otras formas de almacenar energía, esta presenta numerosos beneficios entre los cuales destacan: una eficiencia alta de energía, respuesta de velocidad rápida, una potencia alta, un costo pequeño de mantenimiento, un periodo de vida largo, así como que es amigable con el medio ambiente.<sup>32</sup>

### 3.3.6. Dispositivos electroquímicos de almacenamiento y generación de energía eléctrica

Los dispositivos de AEE por vía electroquímica se pueden dividir en dos grupos importantes, dependiendo del mecanismo de almacenamiento de energía. El primer grupo retiene energía en forma de cargas eléctricas, como capacitores y supercapacitores. El otro

mecanismo de los dispositivos electroquímicos se basa en reacciones de oxidación-reducción como en baterías.<sup>33</sup> Con el diagrama de Ragone es simple identificar a los dispositivos de almacenamiento de energía eléctrica por vía electroquímica (AEEE). Este tipo de diagramas, como se observa en la **Figura 3**, permite conocer que tanta energía es capaz de almacenar un dispositivo y que tan rápido puede ser entregada, entre más alta es su densidad de potencia más rápido puede entregar la energía, en cambio los dispositivos como baterías y CC celdas de combustible presentan mayor densidad de energía, es decir, son capaces de almacenar más energía, lo cual los hace ideales para uso industriales. Sin embargo las CC utilizan como complemento los electrolizadores, los cual son dispositivos que almacenan energía en forma de hidrogeno para después este ser utilizado en la CCEPIA.<sup>34</sup>



**Figura 3.** Diagrama de Ragone para dispositivos AEEE.<sup>34</sup>

### 3.3.6.1. Capacitores y supercapacitores

En la Figura 3 se puede observar que estos dispositivos almacenan una cantidad de energía pequeña para los capacitores y, en cambio, para los supercapacitores la cantidad de energía que puede almacenar es relativamente mayor a los capacitores, pero su densidad de

potencia para ambos es alta, lo cual quiere decir que son dispositivos capaces de entregar la energía almacenada de una manera muy rápida, por lo que son muy útiles para aplicaciones donde existen bajones de corriente eléctrica. La forma en que estos dispositivos almacenan energía eléctrica es debido a la acumulación de cargas eléctricas de un electrolito, que le da la habilidad de poder tener una densidad de potencia alta, la principal desventaja de la forma de almacenar energía de este tipo de dispositivos es que la adsorción de cargas se debe de mantener a un voltaje bajo para evitar las reacciones electroquímicas en la interfase del electrodo-solución.<sup>35,36</sup>

### *3.3.6.2. Baterías*

Las baterías son unas de las tecnologías de AEE disponible en el mercado. La energía es almacenada en forma de energía electroquímica, en un conjunto de celdas conectadas en serie, paralelo o mixto, para poder obtener el voltaje deseado. Cada celda consiste de dos electrodos conductores y un electrolito, ensamblado junto en un contenedor especial y aislado y conectado a una carga o fuente externa.<sup>37</sup> El electrolito permite el intercambio iónico entre ambos electrodos, mientras los electrones fluyen a través del circuito eléctrico. Las baterías es una solución basado en módulos de bajo voltaje.<sup>38</sup>

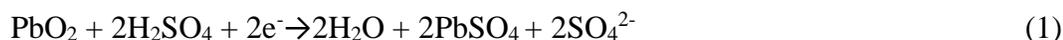
Durante el ciclo de carga, el cambio de energía libre de Gibbs ( $\Delta G$ ) es mayor a cero, por lo que en la batería ocurre un proceso no espontáneo desde el punto de vista termodinámico. Por otro lado, durante el ciclo de descarga el cambio de energía libre de Gibbs es menor a cero, por lo que en la batería ocurre un proceso termodinámicamente espontáneo.<sup>39</sup>

#### ***Batería de Pb-ácido***

En las baterías de Pb-ácido el electrolito es  $H_2SO_4$  disuelto en  $H_2O$ . Además, uno de los electrodos es de Pb, mientras que el otro es de  $PbO_2$ . Al disolver en  $H_2O$ , cada molécula de  $H_2SO_4$  se disocia en un  $SO_4^{-2}$  y dos  $H^+$ .<sup>40</sup>

Durante el proceso de carga inicial, el  $PbSO_4$  es reducido a Pb en el electrodo negativo, mientras que el ánodo se forma  $PbO_2$ . En este proceso la liberación de hidrógeno está impedida por la cinética en una superficie de plomo, característica favorable que se refuerza incorporando plata en cantidad pequeña a los electrodos, la generación de  $H_2$

provocaría el deterioro mecánico de electrodos en la batería. Durante la descarga se invierten las reacciones, de acuerdo con lo que se muestra en la ecuación 1 y ecuación 2.<sup>41</sup>



### ***Baterías de ión-Litio***

Las baterías de ión-litio fueron introducidas comercialmente a inicio de 1990 están basadas en el uso de compuestos de Li intercalados. Los iones de Li migran a través del electrolito localizado entre dos estructuras huéspedes, las cuales fungen como electrodo positivo y negativo.

La potencia de salida de las baterías ión-litio supera por un factor de 2.5 a otros dispositivos semejantes, tales como las baterías de Ni-Cd, Ni-hidruro de metal y Pb-ácido. El principal atractivo de esta tecnología basada en ión-litio radica en el bajo peso molecular, radio iónico pequeño y bajo potencial estándar de reducción que es de -3.04 vs. ENH, lo cual permite densidades de energía altas y valores de voltaje mayores, además tiene periodos de vida largos, lo cual le confiere la capacidad a este tipo de tecnología de suministrar energía eléctrica, desde dispositivos electrónicos portátiles, hasta herramientas inalámbricas.<sup>42</sup>

En las baterías de litio primarias, el ánodo está constituido por litio metálico y el cátodo se constituye por un compuesto que actúa como anfitrión durante la reacción de inserción como LiCoO<sub>2</sub>. El electrolito puede ser una disolución de una sal de litio en un solvente no acuoso. Durante el proceso de descarga, la reacción que ocurre en el ánodo se muestra en la ecuación 3 y la reducción de la especie anfitrión se observa en la ecuación 4.<sup>43</sup>



En las baterías de ion-litio que utilizan compuestos de intercalación como electrodos, uno de los electrodos se compone de litio en forma de ion, de tal manera que durante los procesos de carga y descarga se insertan dichos iones en electrodo opuesto.<sup>43</sup>

### ***Baterías de flujo***

Las baterías de flujo son dispositivos electroquímicos que utilizan dos pares óxido-reducción como materia electroactiva para almacenar energía a través de las reacciones de

oxidación y reducción. En un arreglo típico, las baterías de flujo consisten en dos tanques con los electrolitos, los cuales son enviados mediante bombas, hacia un conjunto de celdas electroquímicas, ya sea conectadas en serie o paralelo entre sí, dentro de las cuales se llevan a cabo las reacciones en la interfase de los electrodos inertes. Las celdas se componen del ánodo, cátodo y una membrana de intercambio iónico como separador que permite la difusión de iones y que funciona como una barrera para evitar la mezcla de electrolitos. Durante la descarga, el electrón fluye entre la especie redox convirtiendo la energía química en energía eléctrica.<sup>44</sup>

Existen diferentes tipos de batería de flujo, entre las cuales destacan:<sup>45</sup>

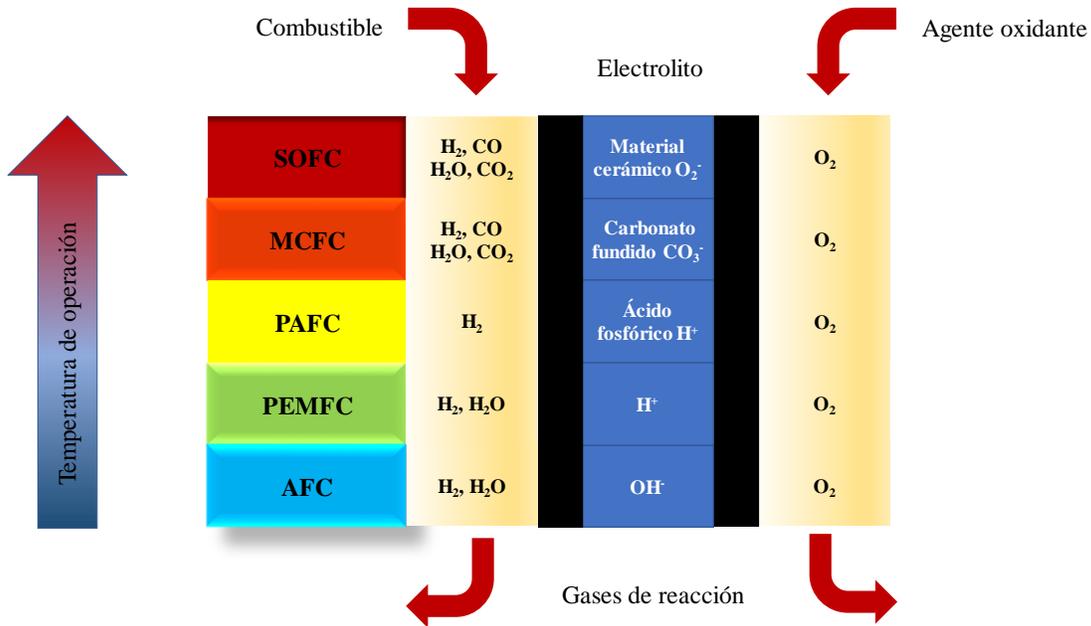
- Bromo/polisulfuro
- Vanadio
- Hierro/cromo
- Bromo/zinc
- Cerio/zinc

En años recientes las baterías de flujo de vanadio han sido estudiadas por diferentes grupos, se han construido instalaciones eléctricas utilizando este tipo de baterías en zonas industriales en Japón, principalmente por las siguientes razones: dado que utilizan el mismo elemento en ambos compartimientos, se minimiza el problema de la contaminación de soluciones transmembrana, la cinética de ambos pares redox es noble, la evolución de gas es lenta asociada a ciclos extremadamente rápidos, puede ser sobrecargada y descargada profundamente y, finalmente, presenta un ciclo de vida bastante amplio<sup>11</sup>

### *3.3.6.3. Celdas de combustible y Electrolizadores*

Las CC son dispositivos electroquímicos que, a partir de reacciones de oxidación de hidrógeno (ROH) y de reducción de oxígeno (RRO), generan un flujo de electrones y calor. Un aspecto importante a resaltar en este tipo de dispositivos, es que convierten la energía química a energía eléctrica sin almacenarla, mientras se suministren los reactivos. Los tipos de CC que se encuentran actualmente en desarrollo son: celda de combustible de membrana de electrolito polimérico, ácido fosfórico, CCEPIA, óxido sólido y de carbonato fundido. En la **Figura 4** se muestran las diferentes celdas de combustible que existe en la actualidad y

están en orden descendente de la temperatura de operación. Para una celda de combustible de óxido sólido la temperatura de operación se encuentra en promedio en 1000 °C, mientras que para una CCEPIA la temperatura de operación se encuentra en promedio en los 60 °C.<sup>46</sup>



**Figura 4.** Diferentes tipos de celdas de combustible que se estudian en la actualidad.<sup>46</sup>

### 3.3.6.3.1. Celda de combustible de óxido sólido

Para este tipo de celdas que funcionan a temperatura altas, tienen ciertos valores agregados, ya que la temperatura de operación ronda 600-1000 °C, el calor que se libera es de mejor calidad, pero además la temperatura de operación activa un proceso de reformado y oxidación electroquímica de combustibles fósiles en la presencia de catalizadores. Esto abre la oportunidad de utilizar combustibles, ya sea en estado líquido o gaseoso.<sup>47</sup>

### 3.3.6.3.2. Celda de combustible de carbonato fundido

En este tipo de celdas, el CO<sub>2</sub> debería de estar presente en la celda para poder producir CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, los cuales tienen la tarea de ser conductor de iones en el electrolito, además la electrólisis del CO<sub>2</sub> podría generar CO; sin embargo, la velocidad de la reacción alterna es pequeña comparada con la electrólisis del agua sobre electrodos basados en níquel.<sup>48,49</sup> La gran eficiencia de este tipo de celdas se basa en que las reacciones de C y O tienen un cambio de entropía cercano a cero.<sup>50</sup>

#### **3.3.6.3.3. Celda de combustible de ácido fosfórico**

El tipo de operación de este tipo de celdas es similar a la anteriores, solo que en este caso un gas rico en  $H_2$  se emplea en el ánodo, donde se oxida. El electrolito, en este caso el ácido fosfórico, realiza la función de conductor de iones, mientras que el protón migra desde el ánodo hacia el cátodo, los electrones viajan a través de un circuito externo, en el cátodo se suministra aire donde los protones y los electrones reacciona con el oxígeno. Este tipo de celdas perdió su auge en los años de 1990, debido a que los costos del ácido fosfórico la convirtieron en no factible.<sup>51</sup>

#### **3.3.6.3.4. Celda de combustible de membrana de intercambio protónico**

La celda de combustible de membrana de intercambio protónico es un dispositivo electroquímico donde se alimenta  $H_2$  en el ánodo y oxígeno en el cátodo. Los  $H^+$  liberados durante la oxidación son conducidos a través de la membrana hacia el cátodo, dado que la membrana no es conductiva, los electrones liberados de la oxidación de  $H_2$  viajan a través del circuito externo y la corriente eléctrica es generada.<sup>52</sup> Para este tipo de membranas, las más utilizadas son las de Nafion<sup>®</sup> hechas por Dupont<sup>®</sup>, los principales logros que se buscan para este tipo de membranas es: desarrollar membranas hechas de nuevos ionómeros, desarrollo de nuevas membranas donde se encuentren oxígenos ácidos deseados que puedan ser solubles en una matriz polimérica, otra manera es la inserción de óxidos metálicos como fosfatos y finalmente el desarrollo de membrana no conductoras de protones combinada con ionómeros o partículas con gran conductividad protónica.

#### **3.3.6.3.5. Celda de combustible alcalina**

En una CCEPIA, en el ánodo se lleva a cabo la reacción de oxidación de hidrógeno, mientras que en el cátodo se realiza la reacción de reducción de oxígeno en presencia de agua (alimentada en forma de vapor), a la salida del cátodo se encuentra el exceso de oxígeno que no reaccionó, mientras que en la salida del ánodo, se deshecha agua mezclada con el exceso de hidrógeno. En este tipo de celda de combustible, el ión  $OH$  que se genera en el cátodo, debe transferirse a través de la membrana, hacia el ánodo.<sup>53</sup> Las CCEPIA han sido desarrolladas y pueden potencialmente superar en varios aspectos a las celdas de combustible de intercambio protónico (CCIP) tales como: como electrocinética más simple, un

cruzamiento de combustible menor, así como la reducción de envenenamiento por CO y el uso de electrocatalizadores a base de metales nobles, lo cual repercute en un menor costo del dispositivo al reducir este tipo de electrocatalizadores. Una diferencia muy notable entre CCEPIA y CCIP se da en la cinética de la reducción de oxígeno que ocurre en el cátodo, la cual es mejor en las CCEPIA resultando en mejores potenciales de celda.<sup>54,55</sup>

La operación de una CCEPIA suele ser más simple, en comparación con las CCIP, ya que la temperatura de operación y el manejo del líquido es más simple. La historia estos dispositivos inició 63 años después de la celda ácida de Grove. Una CCEPIA se puede construir, ya sea en sistemas pequeños y compactos, así como en plantas de energía grandes, aunque cabe mencionar que este tipo de dispositivo no es considerado para la aplicación de celdas de combustibles portátiles.<sup>56</sup>

A continuación, se describen las reacciones electroquímicas para una CCEPIA, en la ecuación 5 se observa la oxidación de H<sub>2</sub>, mientras que en la ecuación 6 se observa la reducción de O<sub>2</sub>.

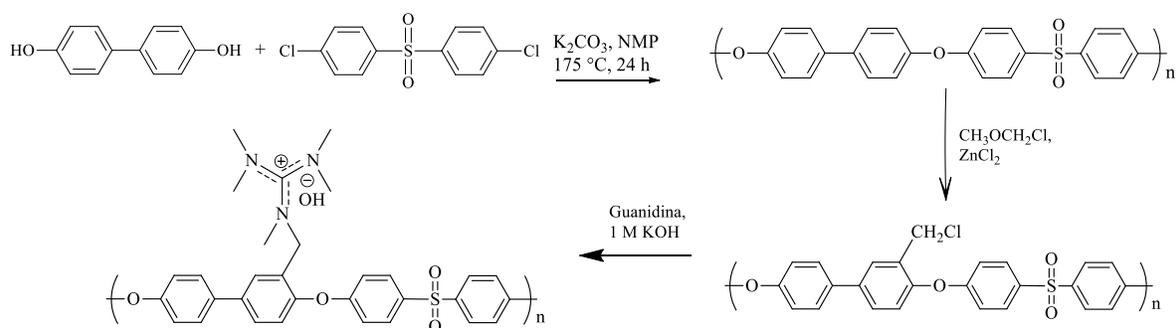


La principal desventaja de las CCA es el uso del electrolito líquido. Las soluciones de KOH son muy sensible a la presencia de CO<sub>2</sub>, es por ello que es necesario una concentración pequeña de CO<sub>2</sub> en la fuente del oxidante. Cuando se usa aire en lugar de oxígeno, los iones hidróxido pueden reaccionar con el CO<sub>2</sub> presente en el aire y producir K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.<sup>57</sup>

Las MIAs se pueden producir mediante diferentes rutas como: mezcla de polímeros alcalinos, polímeros tipo piridina, injertos vía radiación y cuaternización del polímero y la funcionalización del polímero con grupos funcionales clorometilo. Siendo esta última la que presenta ventajas sobre las demás, ya que presentan estabilidad física alta y relativa estabilidad química.<sup>55</sup> El principal inconveniente con esta ruta de síntesis, es que el reactivo utilizado para llevar a cabo el proceso de funcionalización es cancerígeno, por lo cual se han buscado nuevas formas para llevar a cabo esta etapa de síntesis, entre lo cual destaca lo reportado por Sangeetha y colaboradores, ellos realizaron la modificación de copolímeros en

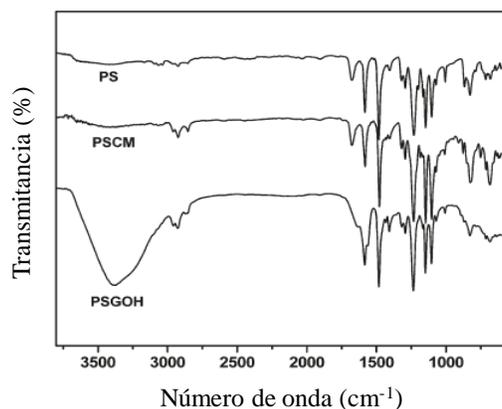
tribloque que se compone de dos bloques de poliestireno y termina con copolímero de etileno y buteno, utilizando paraformaldehído, HCl y cloruro de zinc como catalizador.<sup>58</sup>

Zhang y colaboradores<sup>59</sup> llevaron a cabo la síntesis de un polielectrolito de poli(areno éter sulfona) conteniendo grupos guanidina para celdas de combustible. En el **Esquema 1** se muestra la ruta de síntesis para la obtención del polielectrolito, el cual es utilizado en la preparación de MIA para celdas de combustible alcalina. Los autores argumentan que la parte crítica para la modificación del poli(areno éter sulfona) es la sustitución con el cloro, ya que esto es indispensable para la modificación con el grupo guanidina, finalmente se lleva a cabo una mezcla de la solución polimérica con el compuesto que contenga el grupo guanidina y se realiza la deposición de esta solución en una placa de vidrio, posteriormente se lleva a cabo una sustitución del contra ion con una solución de KOH 1 M.



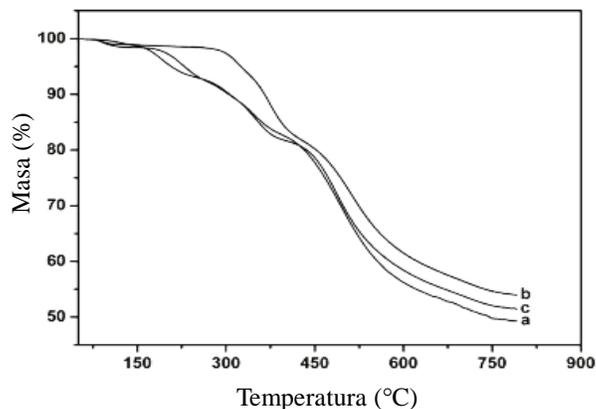
**Esquema 1.** Esquema de reacciones para polielectrolito conteniendo grupos guanidina.

El grupo de trabajo de Zhang<sup>59</sup> llevó a cabo la caracterización mediante espectroscopía de infrarrojo (**Figura 5**), donde se muestran los espectros de FT-IR de las diferentes reacciones que se llevaron a cabo. Se puede observar, en el espectro marcado como PSf y PSfCM, que no existe la señal a  $3300\text{ cm}^{-1}$ , la cual está asociada al estiramiento de OH, mientras que para el espectro denominado PSfGOH si se observa la señal de estiramiento OH, por lo cual comprueban que la matriz polimérica se modificó exitosamente con grupos guanidina.



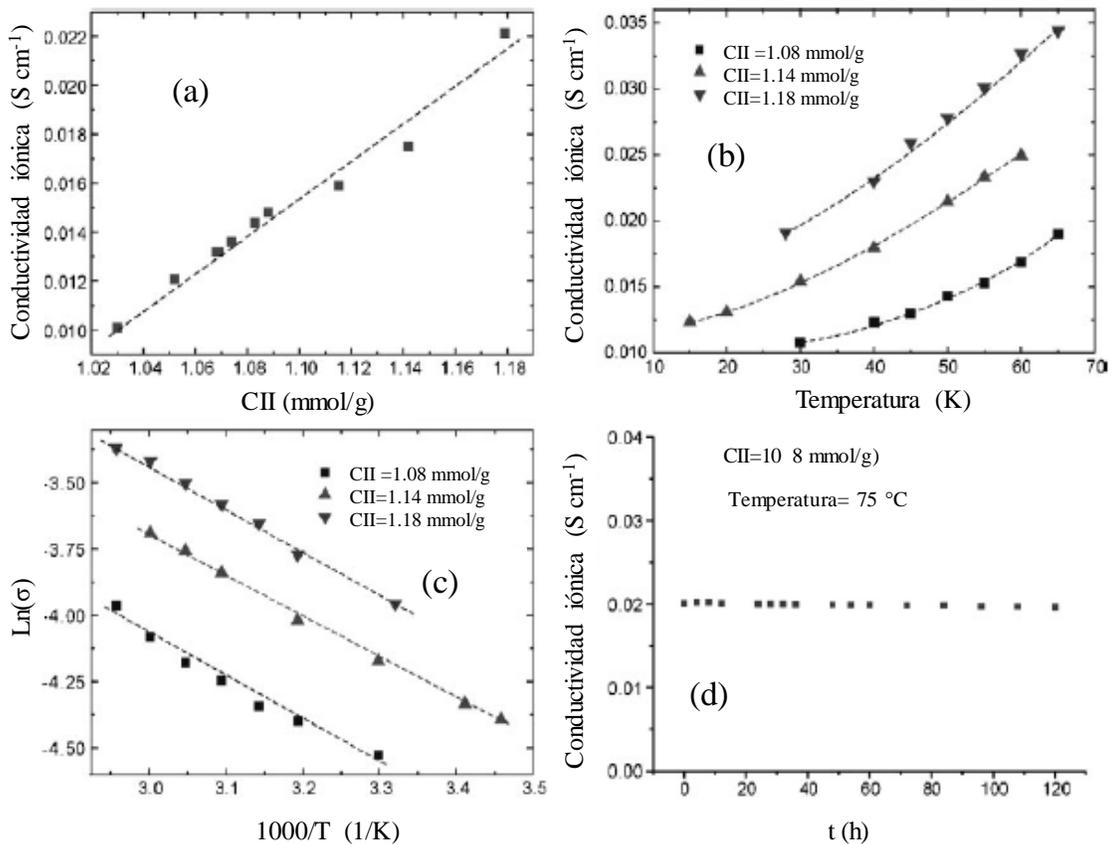
**Figura 5.** Espectros de infrarrojo para diferentes etapas de la modificación de un polímero con grupos guanidina.

Para estudiar la estabilidad térmica del polielectrolito, llevaron a cabo un estudio comparativo entre un polielectrolito modificado con grupos guanidina y un polielectrolito modificado con un nitrógeno cuaternario de trimetilamina. En la **Figura 6** se puede observar que el termograma **b** presenta una estabilidad térmica mayor que para el termograma **c**, con lo que se concluye que el grupo guanidina tiene una mayor estabilidad, debido a la presencia de un doble enlace con efectos de resonancia en la molécula de guanidina. Mientras que el termograma **a** muestra una estabilidad térmica menor debido a que tiene iones hidróxido, los cuales pueden descomponerse y liberarse en forma de agua.



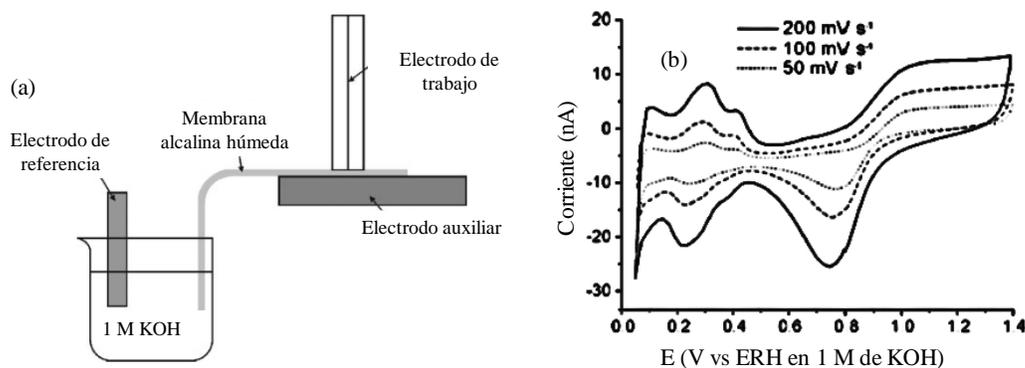
**Figura 6.** Termogramas para diferentes materiales: (a) polielectrolito funcionalizado con iones hidróxido, (b) polielectrolito conteniendo grupos guanidina y (c) polielectrolito modificado con amina cuaternaria de trimetilamina.

Por otro lado, Zhuang y colaboradores<sup>60</sup> estudiaron un electrolito polimérico alcalino para celdas de combustible. Realizaron una síntesis similar de su polielectrolito al grupo de trabajo de Zhang,<sup>59</sup> solo que inician de una polisulfona y sustituyen con trimetilamina en estado gaseoso, posteriormente llevaron a cabo un estudio de la capacidad de intercambio iónico (CII). La **Figura 7** muestra en (a) el estudio de la conductividad iónica con respecto a la CII, donde se observa que a mayor CII existe una mayor conductividad iónica. En la Figura 7 (b) se observa el comportamiento de la conductividad iónica con respecto a la temperatura, en tanto que (c) muestra la gráfica de Arrhenius para membranas con diferentes CII, del valor de la pendiente se puede conocer el valor de la energía de activación para el ion hidróxido, y para (d) se observa la estabilidad de la conductividad iónica con el paso del tiempo, la cual no sufre cambios considerables.



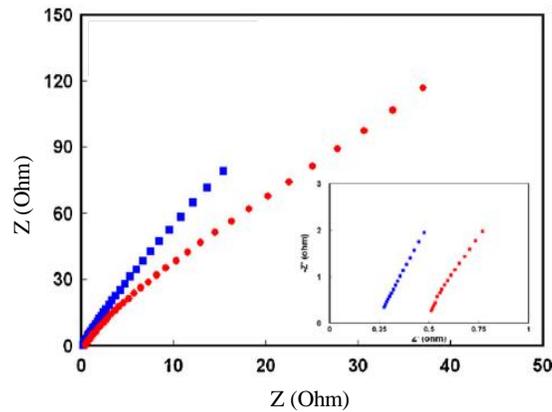
**Figura 7.** (a) Gráfica de la capacidad de intercambio iónico con respecto a la conductividad iónica, (b) variación de la conductividad iónica en función de la temperatura, (c) gráfica de Arrhenius para la conductividad iónica y (d) estabilidad de la conductividad a través del tiempo.

El grupo de trabajo de Zhuang<sup>60</sup> también estudió la resistencia eléctrica de la membrana mediante voltamperometría cíclica, haciendo un arreglo como el que se muestra en la **Figura 8** (a), donde la reacción electroquímica se lleva a cabo en la interfase entre el electrodo de trabajo y la membrana. En la Figura 8 (b), se observa las reacciones típicas para un electrodo de Pt soportado sobre carbón.



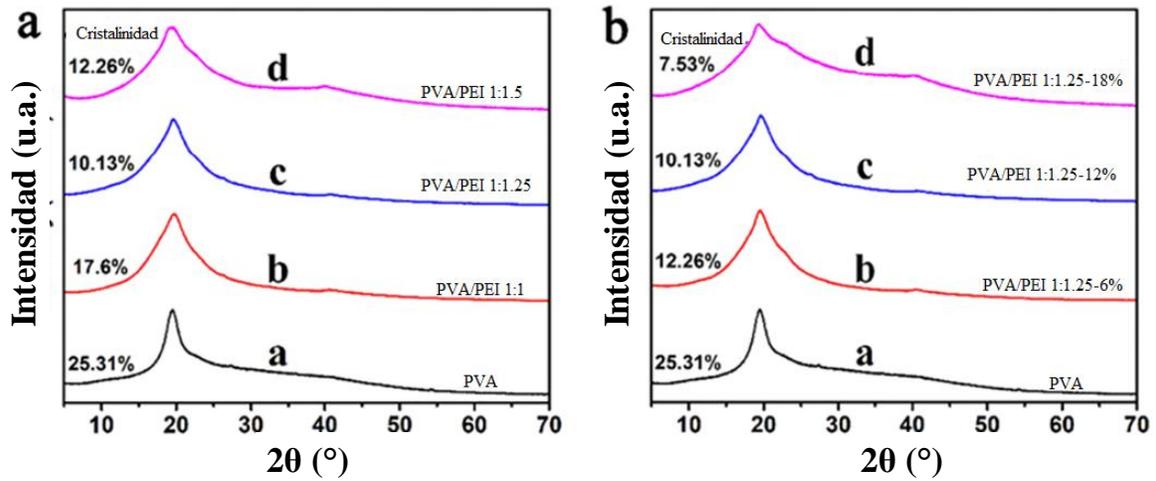
**Figura 8.** (a) Diagrama de la celda electroquímica y (b) voltamperograma para el diagrama utilizando Pt soportado sobre carbono.

Liu y colaboradores,<sup>61</sup> modificaron nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT) con alcohol polivinílico (PVA) y lo utilizaron como electrolito sólido para una celda de combustible de metanol, donde llevan a cabo la caracterización mediante espectroscopía de impedancia electroquímica. En la **Figura 9** se puede observar el diagrama de Nyquist para los nanotubos de carbono de pared múltiple modificados con alcohol polivinílico, los cuales muestran una menor resistencia, además que el valor de la pendiente es mayor, lo cual indica una mayor cantidad de iones hidróxido sobre la interfase del electrodo membrana.



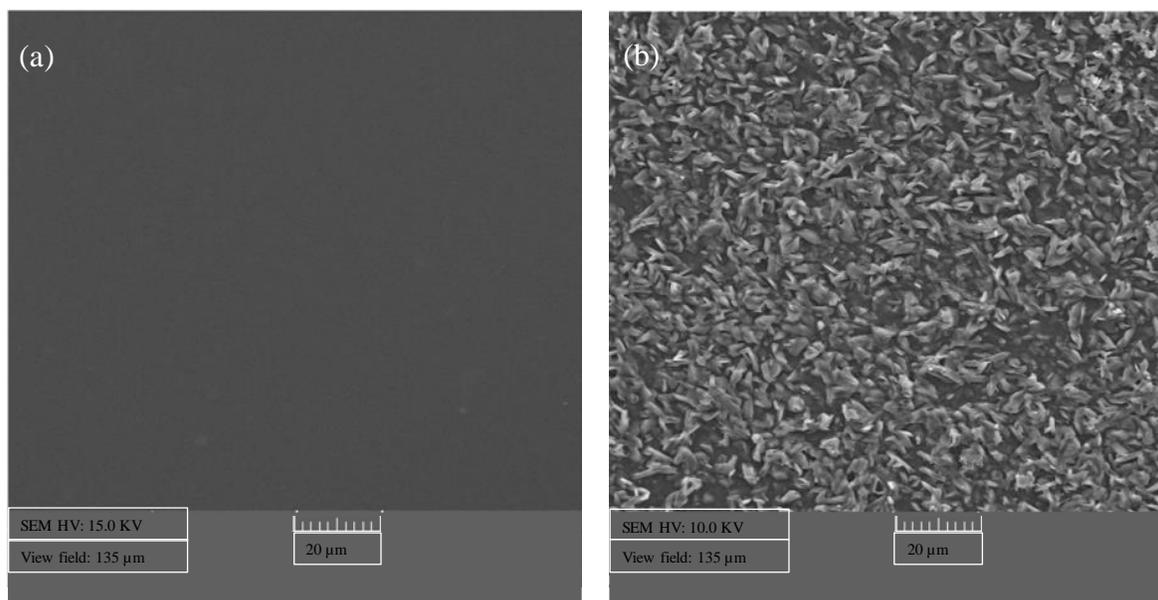
**Figura 9.** Espectroscopía de impedancia electroquímica para las membranas de PVA sintetizadas.

Por otro lado, Wang y colaboradores<sup>62</sup> utilizaron, como membrana de intercambio de iones hidróxido, una mezcla de polímeros de PVA y polietilenimina (PEI) ramificada. Estos investigadores estudiaron el efecto que existe entre la relación de los dos polímeros y el efecto de la cantidad de glutaraldehído añadido, el cual se utilizó como agente entrecruzante. Realizaron diferentes caracterizaciones, tanto estructurales como del desempeño de las membranas. A partir de la difracción de rayos X, calcularon el grado de cristalinidad de la membrana, en la **Figura 10** se muestran los resultados de estas caracterizaciones, donde se observa que a mayor proporción de PEI la cristalinidad de la membrana disminuí y esto se debió a que los enlaces de hidrógeno entre las cadenas de PVA disminuían, esto afectaba principalmente, la perfección que se le puede atribuir a la característica de cristalinidad.



**Figura 10.** Difractogramas (a) efecto de la relación de PVA y PEI y (b) efecto de la cantidad de agente entrecruzante utilizado.<sup>62</sup>

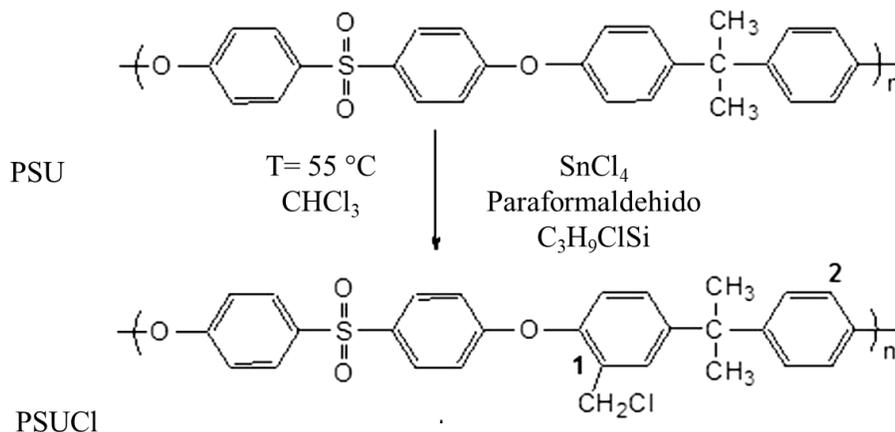
Hari y Bhat<sup>63</sup> estudiaron membranas de PVA funcionalizadas con grupos amonio cuaternarios. Estos investigadores mezclaron de PVA con agua desionizada y le añadieron diferentes cantidades de bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB) y glutaraldehído como agente entrecruzante. Mediante SEM, estudiaron la morfología de la superficie. Las micrografías de SEM se muestran en la **Figura 11**; en (a) se observa la micrografía para la membrana de PVA, la cual posee una superficie lisa y en la cual se estima que no hay ninguna separación de fases; mientras que cuando el PVA es modificado con CTAB (**Figura 11** (b)), la superficie cambia drásticamente observándose una superficie más heterogénea y rugosa, la cual está impregnada de grupos amonio cuaternarios debido al CTAB; sin embargo, en la heterogeneidad de la morfología se observa que existe una distribución uniforme de los grupos encargados del intercambio iónico.



**Figura 11.** Micrografías de: (a) PVA y (b) PVA modificado con grupos amonio cuaternarios.<sup>63</sup>

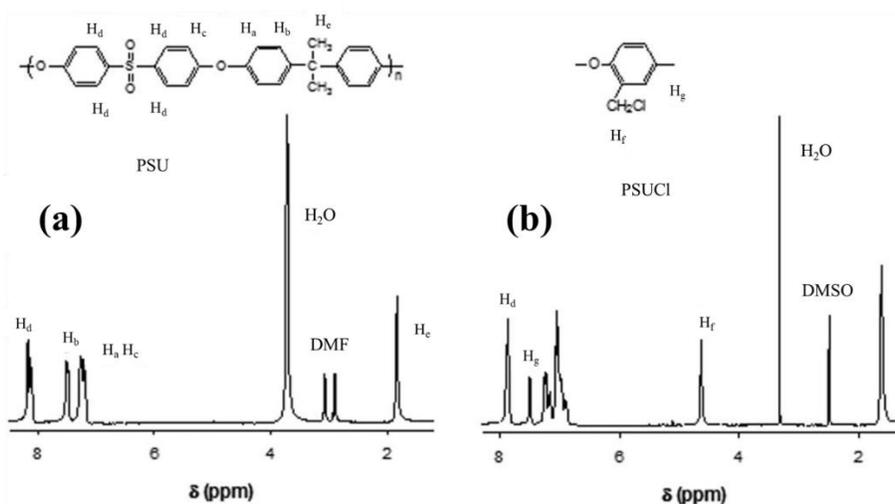
Wu y He<sup>64</sup>, modificaron de dos maneras una poliétersulfona, con trielendiamina y con un compuesto catiónico complejo, que consiste de 2 moléculas de trielendiamina unidas mediante una cadena alifática. Los autores reportaron que la poliétersulfona que contenía un mayor número de trielendiamina tenía una menor absorción de agua y menor hinchamiento, lo cual repercute debilitando las propiedades mecánicas de la membrana, lo anterior se puede explicar considerando que hay una gran cantidad de aminas terciarias que no reaccionaron, las cuales atrapan las moléculas de agua.

Pérez-Prior y colaboradores,<sup>65</sup> sintetizaron PSf-Cl en condiciones suaves en comparación con diferentes reportes, donde utilizan  $\text{CHCl}_3$ , una solución de paraformaldehído y  $\text{C}_3\text{H}_9\text{ClSi}$ , que tienen el papel de agentes para clorometilar, y  $\text{SnCl}_4$  que es un ácido de Lewis fuerte, que funge como catalizador. Debido a que el uso de estos reactivos no resulta cancerígeno, como pueden ser los éteres de cloroalquilo como el cloro metil metil éter, el cual ha sido ampliamente reportado como agente para llevar a cabo la reacción de sustitución de electrofílica aromática, obteniendo en mayor proporción el producto monosustituido. En la **Figura 12** se muestran las reacciones para esta síntesis.



**Figura 12.** Reacciones para la modificación de polisulfona con grupos de cloroalquilo, mediante condiciones de reacción suave.<sup>65</sup>

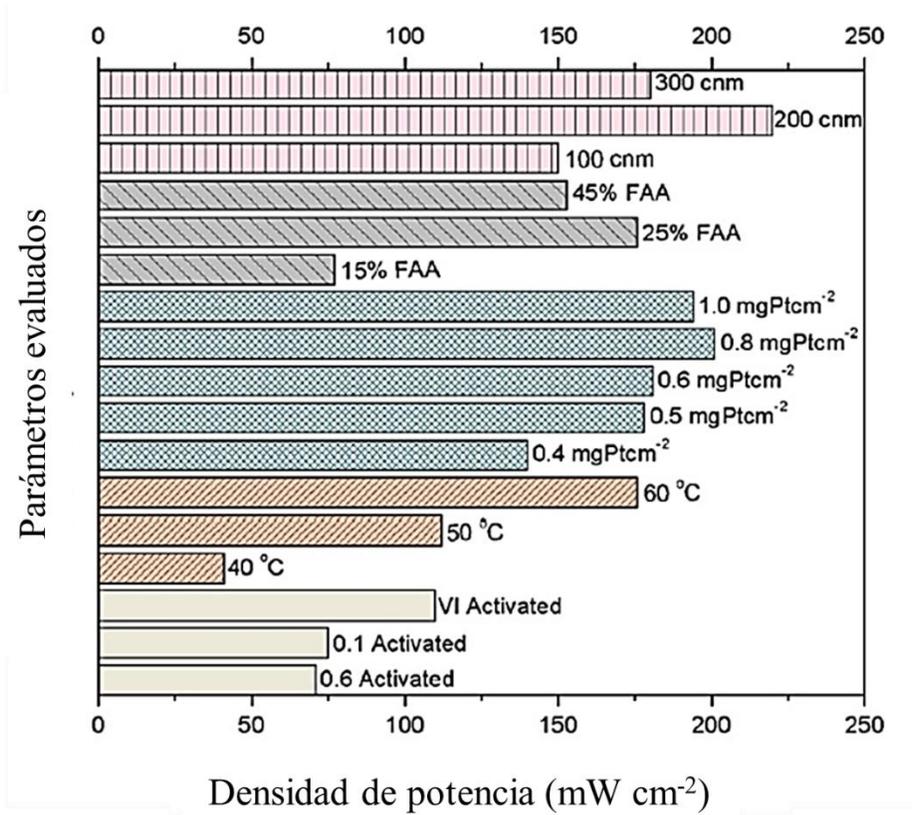
Pérez-Prior indica que la modificación de la polisulfona se logra de manera exitosa debido al cambio de señales en los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  (Figura 13), donde la señal  $\text{H}_f$  aparece aproximadamente a un desplazamiento químico de 5 ppm, causado por la inclusión del grupo clorometilado en la sustitución electrofílica aromática. En la **Figura 13** (a) se muestra el espectro para la polisulfona pura y en (b) la polisulfona clorometilada (PSf-Cl).



**Figura 13.** Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  de: (a) PSf y (b) PSfCl.<sup>65</sup>

Carmo y colaboradores,<sup>66</sup> desarrollaron una investigación que funciona como guía para el ensamble de una CCEPIA utilizando ionómero y membrana comercial de la compañía Fumatech, donde obtuvieron una densidad de potencia de  $223\text{ mW cm}^{-2}$ . Para esto utilizaron

electrodos, en el ánodo y en el cátodo, con un catalizador de Pt/C con  $0.8 \text{ mg Pt cm}^{-2}$  y 25% del ionómero comercial en la capa catalítica. En la **Figura 14** se muestra el diseño de experimentos para las diferentes variables que afectan a la densidad de corriente.

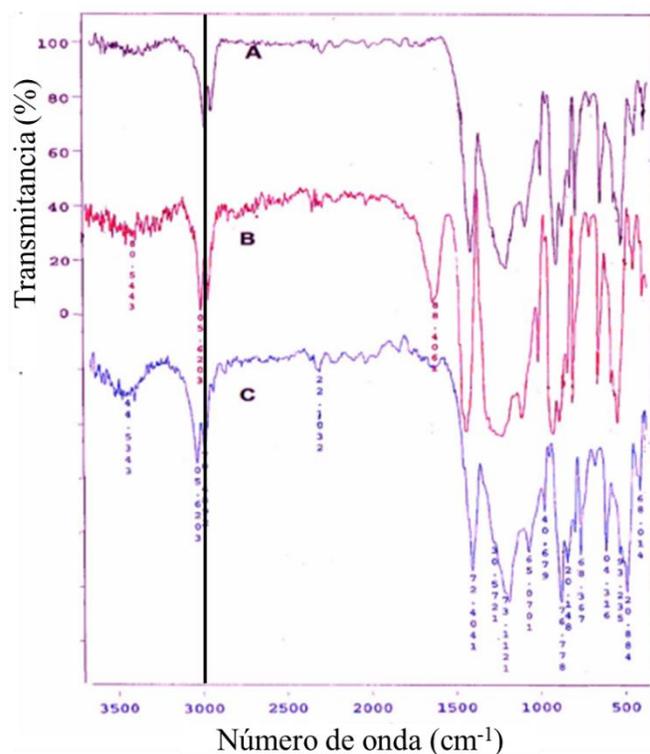


**Figura 14.** Diseño de experimentos para diferentes variables en el ensamble de una CCEPIA.

En su reporte, Carmo y colaboradores<sup>66</sup>, argumentan que se puede disminuir la carga de Pt sin llegar a perder grandes valores de rendimiento, además que proporcionan un estudio sistematizado para la evaluación de diferentes parámetros en el ensamble de una CCEPIA.

Para este proyecto es de interés el uso de PVDF, mezclado con otros polímeros, para la elaboración de membranas de intercambio iónico debido a que es un compuesto semicristalino con unidad repetitiva  $-(\text{CH}_2\text{CF}_2)_n$ . Debido a este tipo de estructura, presenta una fuerza mecánica alta, estabilidad química, así como estabilidad térmica alta, es por ello que son compuestos que presentan un envejecimiento lento y es resistente a ambientes agresivos. Además este polímero es soluble en solventes polares apróticos como *N*-metil-2-pirrolidona, por lo que es este tipo de polímero es utilizado altamente a nivel industrial.<sup>67</sup>

Madaeni y colaboradores<sup>68</sup> desarrollaron membranas de intercambio protónico a partir de mezcla física de PVDF y polioxido de fenileno sulfonado (SPPO), este último siendo utilizado frecuentemente en la separación de gases, en procesos de osmosis inversa y en membranas de ultrafiltración. Sin embargo, este sistema suele ser inmiscible dada la naturaleza de cada polímero, por lo cual modificaron el PVDF mediante dos métodos, donde ambas llevan a cabo una deshidrofluoración, para aumentar la hidrofiliidad del PVDF y que se logre una mayor compatibilidad entre estos dos compuestos. Una de las modificaciones la realizaron con NaClO y la otra con KOH. En la **Figura 15** se observan los espectros de IR de PVDF sin modificar y de PVDF modificado con ambos tratamientos; donde el espectro A corresponde al PVDF sin modificar, el espectro B al PVDF modificado con NaClO, mientras que el C corresponde al PVDF modificado con KOH. Para los espectros B y C se observa el desplazamiento de las bandas correspondientes al estiramiento C-H provenientes de carbonos con hibridación SP<sup>2</sup>. Además, para el espectro C se puede observar una banda aproximadamente a 3500 cm<sup>-1</sup> atribuible al enlace O-H, grupo funcional que incrementa la hidrofiliidad del PVDF.



**Figura 15.** Espectros de IR para PVDF: (a) sin modificar, (b) modificado con NaClO y (c) con KOH.

Pescarmona y colaboradores<sup>69</sup> llevaron a cabo un estudio donde utilizaron distintos ionómeros como aglomerantes en electrodos de disco rotatorios para la RRO en medio alcalino, utilizaron tres diferentes aglomerantes: Nafion<sup>®</sup>, Fumion<sup>®</sup> y poliestireno sulfonado (PSSA). Siendo el primero y el tercero para el transporte de H<sup>+</sup>, en este estudio utilizaron como catalizador carbono mesoporoso dopado de N. En la **Tabla 1**, se muestra un resumen de resultados para RRO de los diferentes ionómeros, donde se puede observar que todos siguen una cinética donde se produce H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ( $\eta=2$ ); sin embargo, el Nafion<sup>®</sup> presenta una mayor densidad de corriente, ya que presenta una mayor afinidad con el agua, esto indicaría que existe una mayor posibilidad que el oxígeno adsorbido en el agua permea hacia la capa activa del electrocatalizador. No obstante, aunque el Nafion<sup>®</sup> presenta una mejor cinética que el Fumion<sup>®</sup>, se tiene la limitante de su aplicación en el ensamble de la celda tipo CCEPIA, ya que los resultados obtenidos para la RRO no aplican para esta celda.

**Tabla 1.** Efecto del tipo de ionómero para el desempeño de la RRO con carbono mesoporoso dopado de N, a 0.61 V vs ESH en 0.1 M de KOH saturado en O<sub>2</sub>.

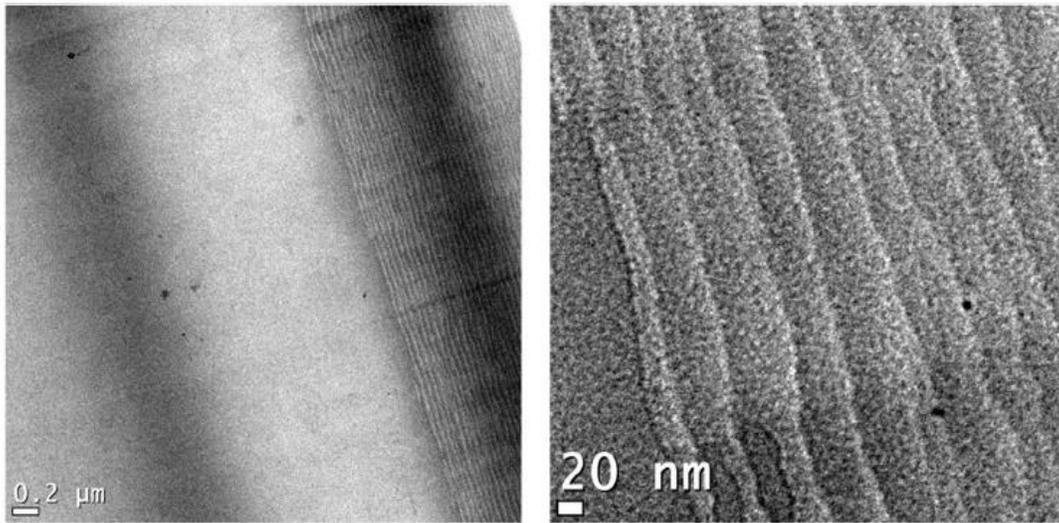
	$\eta$	$J$ (mA cm <sup>-2</sup> )	$E_{\text{onset}}$ (V)	$E_{1/2}$ (V)
<b>Nafion</b> <sup>®</sup>	2.2±0.1	-10.1±0.7	0.89	0.69
<b>PSSA</b>	2.2±0.1	-7.3±0.5	0.91	0.68
<b>Fumion</b> <sup>®</sup>	2.0±0.1	-6.6±0.4	0.92	0.69

Iravaninia y colaboradores,<sup>70</sup> desarrollaron membranas de intercambio aniónico entrecruzadas utilizando trimetilamina y N,N,N',N'-tetrametil-1,6-hexanodiamina, y como polímero soporte polisulfona clorometilada. Durante la síntesis, mezclaron diferentes proporciones de las aminas, y las dejaron reaccionar durante 24 h a una temperatura de 80 °C. De acuerdo con los resultados reportados, concluyeron que la modificación de la polisulfona con aminas mediante esta ruta es viable. Por otro lado Zhang y colaboradores,<sup>71</sup> utilizaron poli éter éter cetona como polímero base, el cual funcionalizaron con bromo. En los resultados reportados llevan a cabo la reacción de sustitución del bromo con la amina después de la formación de la membrana, sumergiéndola en una solución acuosa de trimetilamina.

Hibbs y col<sup>72</sup> llevaron a cabo una modificación similar, en donde primero desarrollaron la película polimérica para posteriormente sumergirla en una solución acuosa de trimetilamina 45 % (w/w) durante 48 h a temperatura ambiente. Reportaron que las membranas que sintetizaron presentaron una estabilidad química aceptable, ya que por simple apariencia cambiaban ligeramente a un color oscuro, en comparación con la membrana comercial de neosepta, la cual después de una exposición similar a la membrana comercial cambiaba a un color negro intenso.

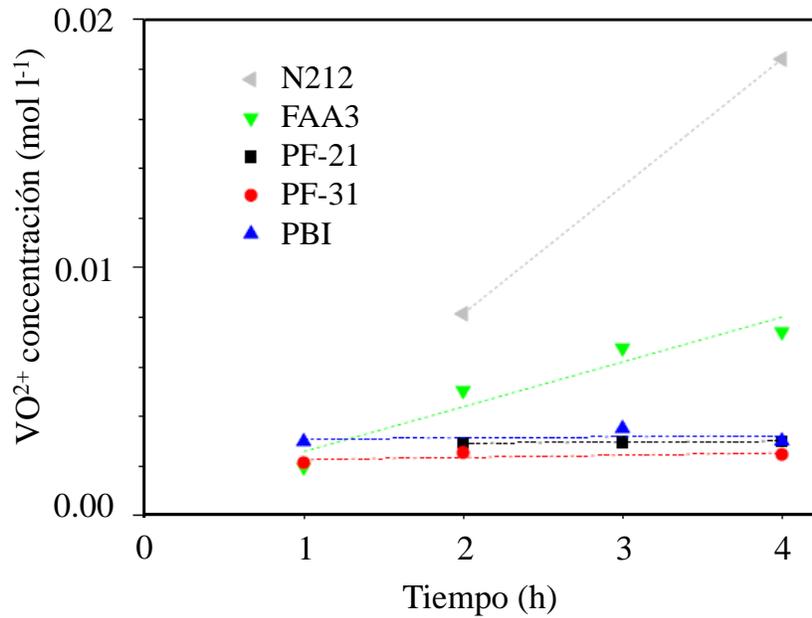
Konovalova y col<sup>73</sup> mezclaron polibenzilimidazol (BPI) con ionomero FAA-3 en relación 2:1, 3:1, 4:1, 5:1 y 1:0 (BPI:FAA-3), inicialmente observaron que el llevar a cabo la mezcla de estos dos polímeros, en *N-N*-dimetilacetamida, se entrecruzaba la solución y encontraron que al elevar la temperatura de la mezcla, o el añadir mayor cantidad de solvente, se lograba obtener una solución homogénea. Posteriormente, optaron por añadir trimetilamina para llevar a cabo la cuaternización de los grupos restantes en el ionómero y

así evitar la reacción de entrecruzamiento del ionómero comercial y PBI. Reportaron que las membranas desarrolladas a partir de las soluciones anteriores presentaban buena homogeneidad. Caracterizaron las membranas mediante microscopía electrónica de transmisión, donde observaron que no existía separación de fase, lo que indicaba una buena compatibilidad entre los polímeros, también mencionan la presencia de pequeñas imperfecciones por el tratamiento de la muestra debido al uso del micrótopo, como se observa en la **Figura 16**.



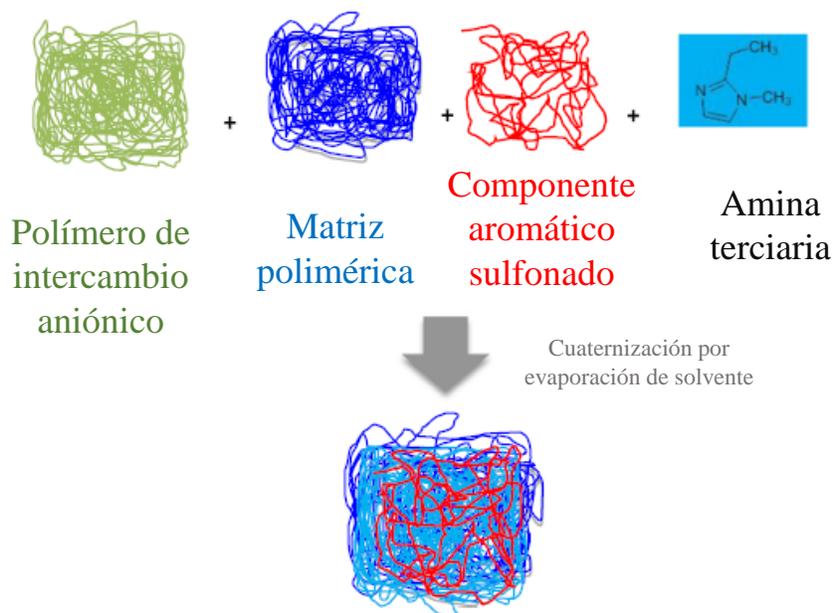
**Figura 16.** Imágenes TEM de membranas BPI:FAA3 (las ondas observadas fueron hechas por el microtomo en la preparación de la muestra).

En otro estudio de Konovalova y col<sup>74</sup>, prepararon membranas a partir de soluciones de FAA3, para su uso en baterías de flujo de vanadio, en donde observaron que las membranas de FAA3 no permiten una permeación significativa de ion  $\text{VO}^{2+}$ , lo cual se debe a que las MIA suelen estar cargadas de grupos catiónicos, mismos que rechazan al ion  $\text{VO}^{2+}$  de acuerdo al principio de exclusión de Donnan. Por otro lado, las membranas hechas solamente de PBI, lograron rechazar al ion  $\text{VO}^{2+}$ , ya que son sumergidas en ácido, como parte del proceso de fabricación y esto las dota de carga de positiva. De igual manera la mezcla de estos dos polímeros permite obtener bajo valor de permeación del ion de vanadio, como se observa en la **Figura 17**.



**Figura 17.** Perfiles de difusión de membranas compuestas de PBI:FAA3.

Morandi y col<sup>75</sup>, desarrollaron membranas de intercambio aniónico a partir de una mezcla de un polímero cuaternizado con grupos amina y un componente aromático sulfonado, como poliétersulfona sulfonada. Estos investigadores proponen que las interacciones del grupo ácido de la poliétersulfona con la base de la amina, proveniente del polímero cuaternizado, forman enlaces de hidrógeno y se lleva a cabo un entrecruzamiento iónico. Reportan en su síntesis una etapa de mezclado de un polímero funcionalizado con bromo con una matriz polimérica de PBI, a la cual se le añadió el componente aromático sulfonado y, finalmente, agregaron el compuesto nitrogenado para llevar a cabo la cuaternización, tal como se muestra en el **Esquema 2**.



**Esquema 2.** Mezclado de polímero funcionalizado con matriz polimérica de PBI y componente aromático sulfonado.

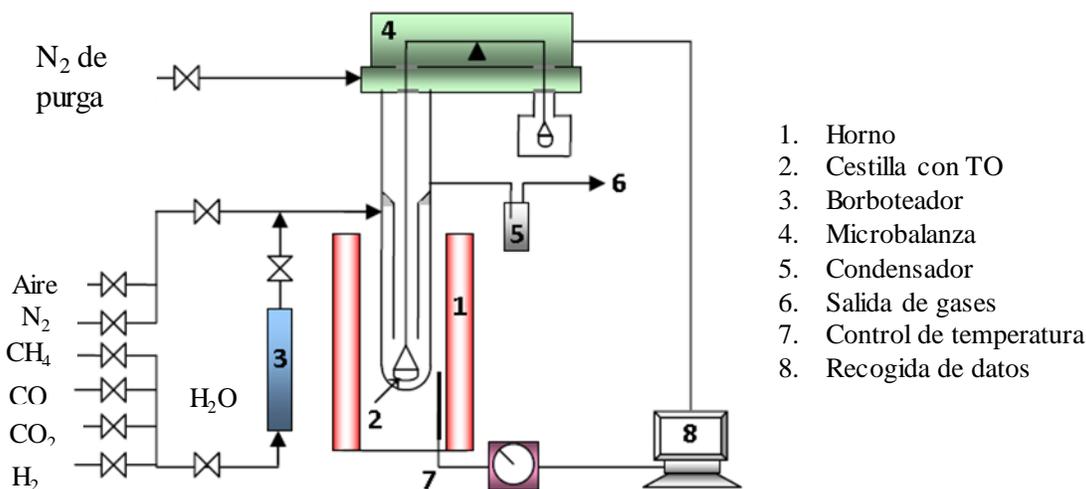
### 3.4. Técnicas de caracterización

#### 3.4.1. Análisis termogravimétrico

La técnica de análisis termogravimétrico (TGA, por sus siglas en inglés), determina la pérdida o ganancia de masa de una muestra en función de la temperatura o el tiempo. Se pueden definir tres tipos de análisis: isotérmico (se mantiene una temperatura constante mientras que se registran cambios de masa), cuasi-isotérmico (la muestra se calienta mientras la masa es constante), dinámico (la muestra se calienta en una atmósfera con una rampa de temperatura fija).

Durante el análisis, la muestra es sometida a un estudio térmico a una velocidad de calentamiento constante y el intervalo de temperatura es seleccionado dependiendo de la información que se desea obtener de la muestra. Otro parámetro importante para llevar a cabo estos análisis es la selección el tipo de atmósfera, en la cual se llevan a cabo estos tipos de experimentos, ya sea inerte, oxidante o reductora. Como resultado, se obtiene un termograma, el cual es un gráfico que representa la variación de la masa (generalmente el porcentaje de pérdida de masa) en función de la temperatura o el tiempo.<sup>76</sup>

En el **Esquema 3** se muestra el arreglo de un equipo de análisis termogravimétrico.



**Esquema 3.** Esquema del equipo para análisis termogravimétrico.<sup>76</sup>

### 3.4.2. Microscopía electrónica de barrido

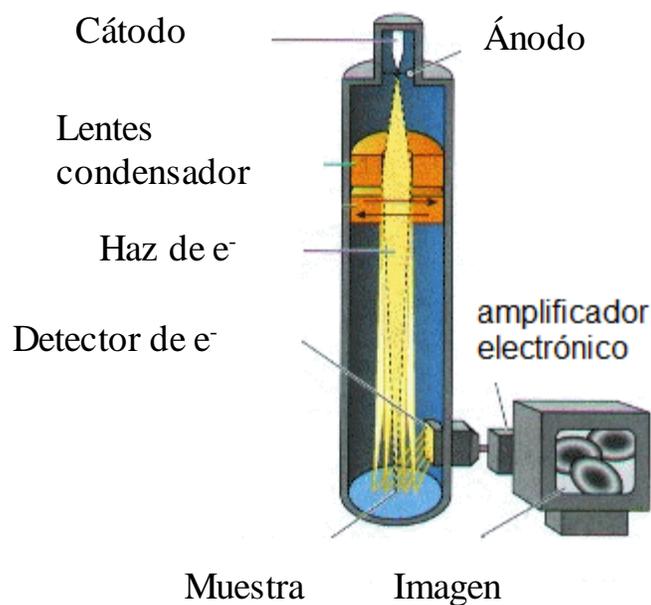
El SEM, es un instrumento que ofrece una variedad amplia de información acerca de la morfología de la superficie de la muestra, pero con una mayor resolución; además de que permite un valor de energía mayor, donde se barre un haz de electrones sobre la superficie de la muestra mientras que en un monitor se visualiza la información de interés en función de los detectores. Cabe destacar que esta técnica permitirá estudiar la morfología de la superficie de las membranas desarrolladas.

La preparación de las muestras es relativamente sencilla, las principales características son: muestra sólida conductora, en caso contrario que la muestra sea no conductora, se recubre con una capa de carbón o una capa delgada de un metal, como el oro, para darle propiedades conductoras a la muestra.<sup>77</sup>

El funcionamiento de SEM, cuando los electrones son liberados y son acelerados en un gradiente de campo eléctrico alto dentro una columna de alto vacío estos son llamados electrones primarios los cuales son enfocados y desviados por lentes electrónicos para producir un haz estrecho que bombardea la muestra, como resultado, se emiten electrones secundarios de cada punto del objeto. El ángulo y la velocidad de estos electrones secundarios se relacionan con la estructura superficial del objeto. Un detector atrapa los electrones

secundarios y produce una señal electrónica. Esta señal se amplifica y se transforma en un video que se puede observar en un monitor o una imagen digital.<sup>78</sup>

En el **Esquema 4** se muestra las partes principales de un SEM.



**Esquema 4.** Partes de un microscopio electrónico de barrido.<sup>78</sup>

### 3.4.3. Espectroscopía de infrarrojo

La espectroscopía vibracional fue de las primeras técnicas que se usó de manera extendida, en particular la espectroscopía de absorción infrarroja (IR) que recibe su nombre de la región del espectro electromagnético implicado. La región IR, en el espectro electromagnético, se encuentra entre  $12800-10\text{ cm}^{-1}$ . Tanto desde el punto de vista de las aplicaciones, como de los equipos, se puede dividir en tres zonas, cercano, medio y lejano, siendo el IR medio ( $4000-400\text{ cm}^{-1}$ ) donde se dan la mayoría de las aplicaciones analíticas, en el cual se requiere una nula preparación de la muestra y ofrece un análisis cualitativo sin destruir la muestra. Una de las grandes ventajas de la espectroscopía IR es su versatilidad, ya que permite estudiar prácticamente cualquier muestra con independencia del estado en que se encuentre. Como aproximación, un espectro IR se obtiene al pasar radiación a través de

una muestra y determinar que fracción de esta radiación incidente ha sido absorbida. La energía particular a la que aparece cada pico en un espectro guarda relación con la frecuencia de vibración de una parte de la molécula.<sup>79</sup>

#### 3.4.4. Capacidad de intercambio iónico

, El principio de este método es cuantificar la cantidad de contraiones intercambiables en la membrana cuando es sometida a una solución saturada de iones. Así la capacidad de intercambio puede ser medida como la suma individual de los iones reemplazados en la membrana.<sup>80</sup>

#### 3.4.5. Tasa de intercambio de iones OH<sup>-</sup>

Este tipo de caracterización es esencial para todo tipo de MIA, ya que es capaz de mostrar la capacidad de la membrana para transportar iones OH<sup>-</sup>, del cátodo al ánodo de la CCEPIA.

#### 3.4.6. Conductividad aniónica ( $\sigma$ )

La ciencia elemental introduce este fenómeno como una propiedad de soluciones electrolíticas, la conductividad en sólidos ha tenido un interés amplio en la interpretación de los fenómenos de corrosión. La conductividad iónica, se puede reducir al producto de tres términos: la carga, la concentración y la movilidad promedio.<sup>81</sup> Mediante la ecuación 7 se puede conocer la conductividad iónica donde  $\sigma$  es la conductividad, en mS cm<sup>-1</sup>;  $R_{mem}$  es la resistencia atribuida a la membrana;  $A$  es el área de contacto y  $l$  es el espesor de la membrana.

$$\sigma = \frac{l}{R_{mem} \cdot A} \quad (7)$$

#### 3.4.7. Resonancia magnética nuclear

Es una técnica usualmente utilizada en Química orgánica para estudiar a las moléculas que contienen hidrógeno. Su fundamento principal proviene de física nuclear. Tanto los hidrógenos como los electrones contienen cargas que pueden girar y esto generara un momento dipolar en la molécula. Cuando el hidrógeno se somete a un campo magnético externo, el momento dipolar del hidrogeno se orienta hacia el campo magnético. Esta orientación se puede dar en dos sentidos: (I) puede orientarse en el mismo sentido del campo

magnético externo y (II) en un sentido opuesto. El segundo generando un estado de mayor energía y más inestable. Si se le dirige ondas electromagnéticas (ondas de radiofrecuencia) con la frecuencia correcta mientras gira la molécula. En este punto se genera un estado de frecuencia de resonancia o desplazamiento químico. Dependiendo de con quien este unido el hidrógeno este presentara diferente frecuencia de resonancia.<sup>82</sup>

#### 3.4.8. Absorción de agua e hinchamiento

Para este tipo de caracterizaciones son típicas para el desarrollo de películas poliméricas, en donde se puede conocer la cantidad de agua que es capaz de retener una membrana en este caso, por otro lado, el hinchamiento es cambio dimensional que puede presentar la membrana, ambas aportan información importante, ya que la absorción de agua es necesaria para la membrana en el uso de CCEPIA. El hinchamiento esta estrechamente relacionado con el cambio dimensional que puede presentar la membrana,

### 3.5. Hipótesis

La modificación de matrices poliméricas de PVDF/PSf/PES/PVA con copolímeros con grupos amonio cuaternarios y/o ionómeros comerciales; incrementará la capacidad de intercambio de iones hidróxido para la celda de combustible alcalina.

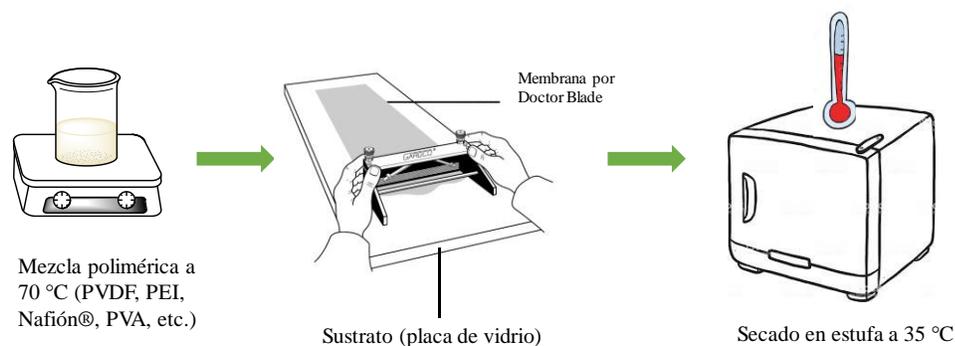
#### IV. Metodología

La metodología del presente proyecto se compone de las siguientes etapas:

- Síntesis y caracterización de membranas.
- Modificación y caracterización de MIA.
- Evaluación del desempeño de las membranas modificadas.

##### 4.1. Síntesis de MIA

Para la síntesis de las membranas primeramente se preparó una mezcla polimérica en *N*-metil-2-pirrolidona con un total del 16% en peso de sólidos, variando las cantidades de los polímeros; para este caso se utilizó un porcentaje constante para el PVDF de 10% y solamente se varió el polímero responsable del transporte iónico, desde un 3 hasta 6%. Estos se integraron de manera mecánica por distintos métodos; posteriormente se calentó la solución polimérica a una temperatura de 50 °C, para mejorar su homogeneidad, llevar a cabo la deposición de la solución polimérica sobre un sustrato de vidrio de una manera más sencilla y con un esfuerzo cortante menor. Para la formación de la película, se hace uso de una cuchilla de moldeo, la cual se ajustó con una abertura de 500 µm aproximadamente, se accionó el dispositivo para hacer mover el sustrato sobre el cual se depositó la membrana, en el **Esquema 5** se muestra los pasos a seguir para la síntesis de MIA.

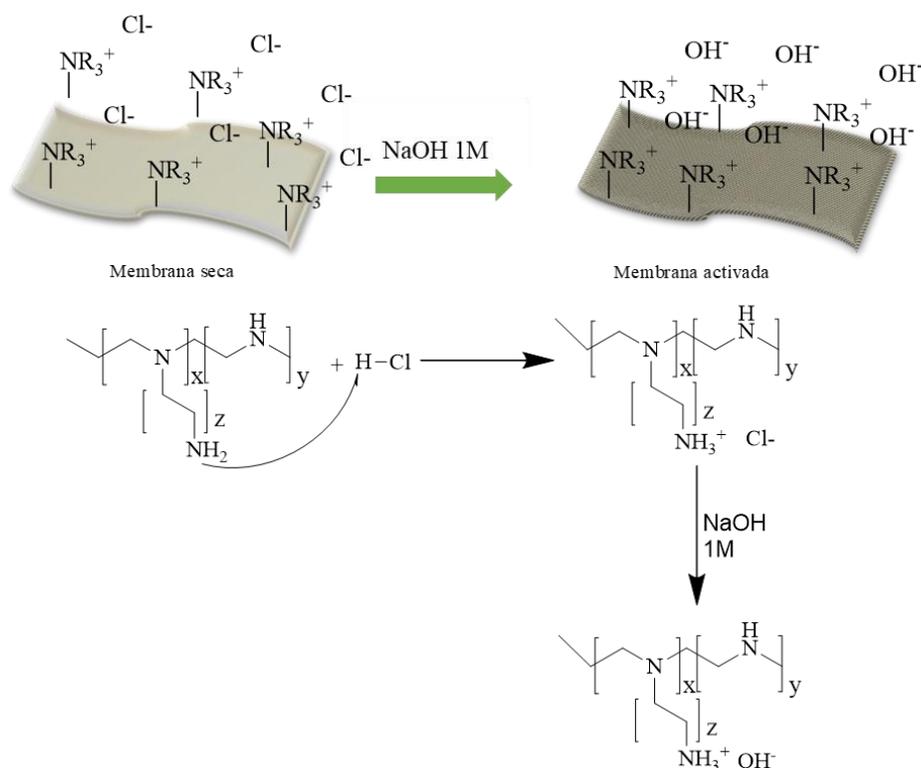


**Esquema 5.** Síntesis de membranas poliméricas para distintos dispositivos de almacenamiento y generación de energía.

## 4.2. Activación de MIA

Dependiendo del tipo de membrana, se debe realizar una activación de la misma, para las membranas con grupos  $-NR_3^+$ , y que además presentan algún contraión, solamente se deja durante 12 h en una solución de NaOH 1.0 M. Posteriormente se cambia la solución de NaOH por una nueva de misma concentración para garantizar el intercambio de los contraiones. Cuando solo está presente el N de una amina primaria, secundaria y terciaria; primeramente se lleva a cabo una cuaternización de la amina, esto se logra sumergiendo la membrana en una solución ácida de HCl 1.0 M en  $CH_3OH$ , durante 24 h, y posteriormente se lleva a cabo la sustitución del contraión  $Cl^-$  con NaOH 1 M, como se puede observar en el

**Esquema 6.**



**Esquema 6.** Activación de una MIA.

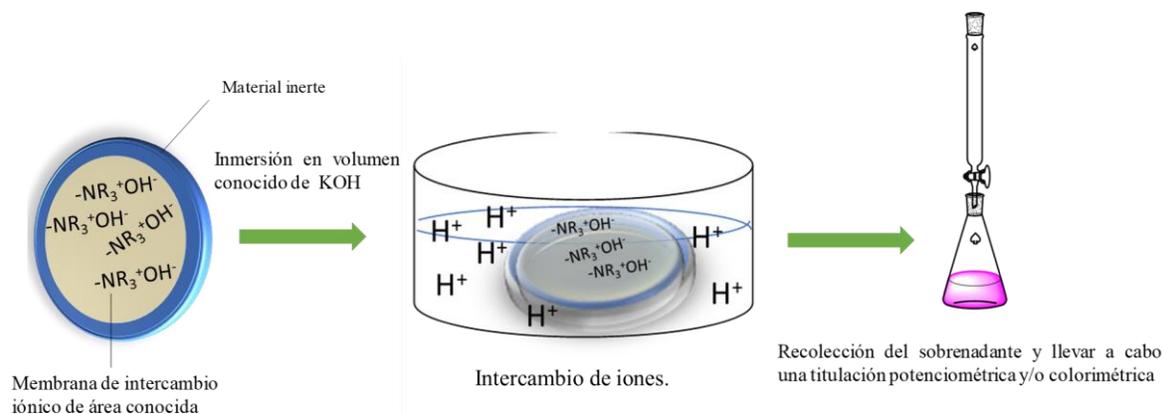
## 4.3. Caracterización de membranas

Para la caracterización de las membranas sintetizadas se utilizan distintas técnicas como son: microscopía electrónica de barrido, microscopía de fuerza atómica, conductividad

de iones, capacidad de intercambio iónico y tasa de intercambio iónica. Las últimas tres técnicas de caracterización se explican brevemente en qué consisten, ya que estas caracterizaciones son de las más descritas para el estudio de este componente de las CC.

#### 4.3.1. Capacidad de intercambio iónico

La capacidad de intercambio iónico se lleva a cabo por un método de titulación colorimétrica o potenciométrica, primero se realiza un intercambio de iones de la membrana sumergiéndola en una solución de NaOH 1.0 M, para garantizar una saturación de la superficie por todos los grupos  $\text{OH}^-$  posibles. Una vez que se deja un tiempo en contacto prolongado, se enjuaga con suficiente agua para remover todo el NaOH en exceso de la membrana, posteriormente se pone en contacto con 50 mL de una solución de ácido (sulfúrico o clorhídrico) y se deja en contacto con la solución de ácido durante 24 h. Se toma un volumen de la solución ácida sobrenadante y se titula con una solución valorada de NaOH 0.1 M para determinar el cambio de concentración de la solución ácida. En el **Esquema 7** se observa el procedimiento para evaluar la capacidad de intercambio iónico.

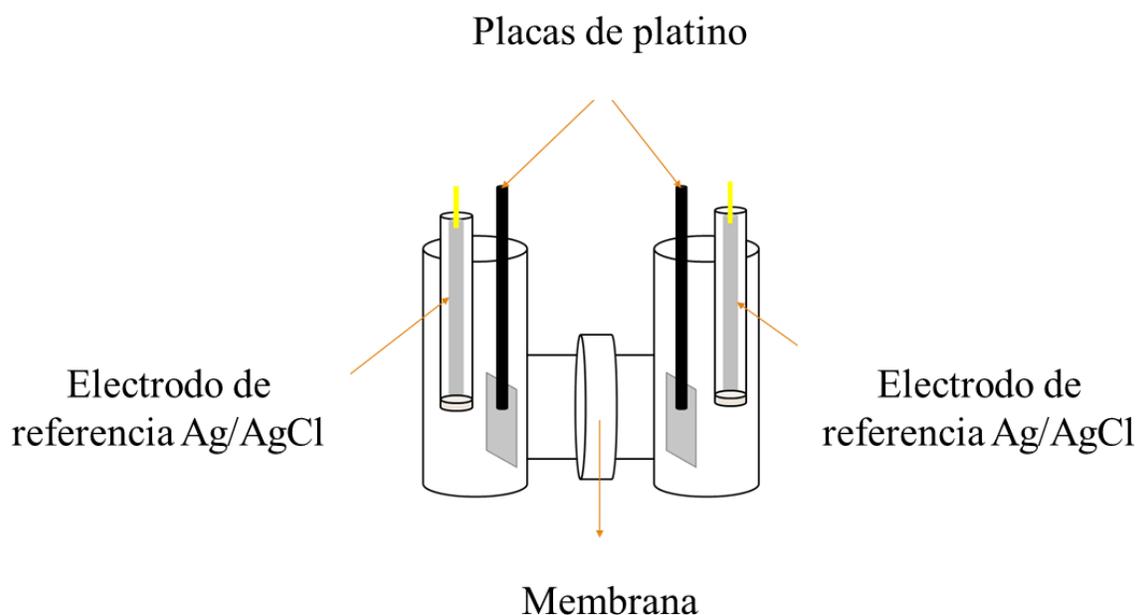


**Esquema 7.** Caracterización para la capacidad de intercambio iónico para MIA iónico.

#### 4.3.2. Conductividad iónica

La evaluación de la conductividad iónica se realizó mediante espectroscopía de impedancia electroquímica, donde se utilizó una celda tipo H, la cual se compone de dos compartimientos que se llenan con solución de NaOH 1.0 M y son separados por la membrana a estudiar. Para conocer la conductividad de la membrana, primero se obtiene la resistencia de la membrana a partir de los de los diagramas de Nyquist; tomando como

referencia el valor de resistencia de la celda tipo H cuando no tiene membrana y solo contiene solución electrolítica. La resistencia de la membrana se obtiene de la diferencia del valor de resistencia de la celda con la membrana y valor de resistencia sin membrana. Las condiciones para llevar a cabo la impedancia son: un potencial de circuito abierto (OCP), con una amplitud de 10 mV, desde una frecuencia de 1 MHz hasta 10 Hz. En el **Esquema 8** se pueden observar los componentes de la celda para llevar a cabo los estudios de impedancia.<sup>83,84</sup>

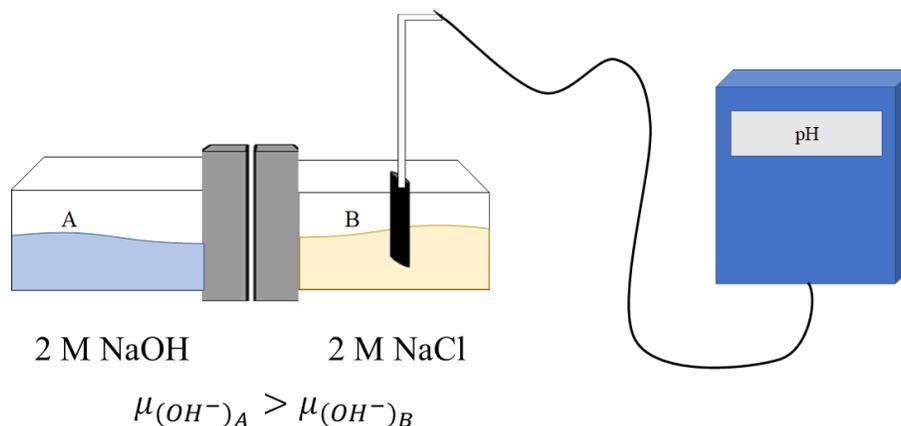


**Esquema 8.** Arreglo para la determinación de la conductividad iónica mediante espectroscopía de impedancia electroquímica.

#### 4.3.3. Tasa de intercambio de OH<sup>-</sup>

En la **Figura 18** se muestra el arreglo que se utiliza para estimar la tasa de intercambio iónico, donde se tiene una celda de dos compartimientos que se encuentran separados por la membrana a evaluar. Ambos compartimientos se llenan con un mismo volumen de solución, en el compartimiento A se añade una solución de NaOH 1.0 M y en el compartimiento B se añade una solución de NaCl 1.0 M (se requiere que contenga el mismo catión del compartimiento A y con una misma concentración), para así evitar el fenómeno de ósmosis que podría reducir potencial químico del ión hidróxido ( $\mu_{OH}$ ) en el compartimiento

B, por lo cual se llevaría a cabo un proceso de migración a través de la membrana desde el compartimiento A al compartimiento B. Por otro lado, se garantiza que la fuerza iónica de ambas soluciones sea la misma.



**Figura 18.** Arreglo para la medida de la tasa de intercambio iónico.

Debido al transporte del ión hidróxido a través de la membrana, el pH en el compartimiento B tiende a aumentar con el paso del tiempo, hasta que se equilibren las concentraciones de iones  $OH^-$ , lo cual se registra por un ordenador y, con la ayuda de la Ecuación 8, se calcula la tasa de intercambio iónico.

$$\text{Tasa de intercambio iónico} = \frac{\Delta pH}{t * l * A} \quad (8)$$

Donde  $\Delta pH$  es el cambio de pH entre el último y primer valor,  $t$  es el tiempo de duración del experimento,  $l$  es el espesor de la membrana y  $A$  es el área efectiva de contacto de la membrana.

#### 4.3.4. Absorción de agua e hinchamiento

Para estas caracterizaciones se recortaron trozos de membrana de 2x2 cm lo cuales se le midieron su espesor y masa en húmedo, solamente retirando con cuidado el agua excedente, posteriormente se secaron en temperatura controlada en un horno de convección durante periodos de 24 h y se monitorizaron sus valores de espesor y masa hasta el punto de que no existiera cambio en su valor. Los valores de absorción de agua e hinchamiento se obtuvieron mediante las Ecuaciones 9 y 10 respectivamente.

$$\text{Absorción de agua} = \frac{m_{Hum} - m_{Sec}}{m_{Sec}} * 100 \quad (9)$$

$$\text{Hinchamiento} = \frac{L_{Hum} - L_{Sec}}{L_{Sec}} * 100 \quad (10)$$

Donde el subíndice *Hum* define que es un estado hidratado mientras que el subíndice *Sec* indica que la membrana se encontraba seca.

#### 4.4. Funcionalización de polisulfona.

Para la modificación de polisulfona se llevó a cabo de acuerdo con lo reportado por Pérez-Prior y colaboradores<sup>65</sup>, modificando polisulfona comercial, mediante una sustitución electrofílica aromática, en la cual se llevó a cabo una clorometilación utilizando (HCHO)<sub>n</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiCl y SnCl<sub>4</sub>, como catalizador, y CHCl<sub>3</sub> como solvente. Debido a la reactividad del catalizador se preparó una solución 0.05 mL de SnCl<sub>4</sub>/mL de CHCl<sub>3</sub> anhidro. En un matraz bola de tres bocas se disolvió 1.0 g de polisulfona en 34 mL de CHCl<sub>3</sub> en atmósfera inerte, se añadió a la solución polimérica 700 mg de (HCHO)<sub>n</sub>, se formó una suspensión; posteriormente se añadió gota a gota 0.7 mL de la solución con el catalizador, se dejó reaccionar durante 20 min a T<sub>amb</sub>. Después se añadieron gota a gota 3 mL de (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiCl en un intervalo de tiempo de 30 min, después se elevó la temperatura a 55 °C y se dejó a reflujo durante 24 h.

##### 4.4.1. Purificación de la polisulfona clorometilada

La purificación de PSf-Cl, se llevó a cabo por precipitación con solventes, una vez finalizada la reacción se disminuyó la temperatura del matraz a T<sub>amb</sub>, posteriormente se puso en agitación 300 mL de CH<sub>3</sub>OH frío y se añadió de manera lenta la solución del polímero modificado, formándose un precipitado, el cual se filtró y se lavó abundantemente con CH<sub>3</sub>OH, este procedimiento se repitió 2 veces. Para finalizar se secó el producto de color blanco en estufa de vacío a 60 °C.

#### 4.5. Cuaternización de PSf-Cl

Para la incorporación de grupos amonio cuaternarios se optó por experimentar dos metodologías distintas; una de ellas se llevó a cabo mediante una funcionalización química del polímero y la otra mediante modificación física de la membrana.

#### 4.5.1. Cuaternización química de la PSf

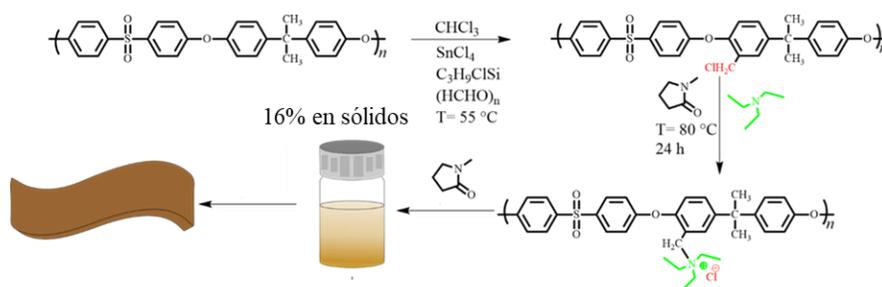
La incorporación química de los grupos amonios cuaternarios se realizó mediante una sustitución nucleofílica utilizando dos tipos de aminas diferentes: trietilamina ( $C_6H_{15}N$ ) PSf-Q-T<sup>+</sup> y trietilendiamina ( $C_6H_{12}N_2$ ) PSf-Q-D<sup>+</sup>. Primeramente, se disolvió en un matraz bola de 50 mL, 200 mg de PSf-Cl en 9.8 g de NMP como disolvente, con agitación magnética, formando una solución al 2% en relación masa; a continuación, se añadió paulatinamente cada amina con un exceso del 20 % en relación molar, y se elevó la temperatura a 80 °C, durante un tiempo de 24 h.

#### 4.5.2. Purificación de PSf-Q-T<sup>+</sup> y PSf-Q-D<sup>+</sup>.

Para purificar la polisulfona modificada a partir de trietilamina y trietilendiamina, se precipitó en 400 mL de éter etílico y se dejó en agitación durante 20 min, se detuvo la agitación, se dejó decantar y se recolectó el precipitado de color amarillento, finalmente se lavó con acetato de etilo.

#### 4.5.3. Preparación de membranas PSf-Q-T<sup>+</sup> y PSf-Q-D<sup>+</sup>.

Para fabricar las membranas se siguió la metodología mencionada en la sección 4.1. Primero se preparó una solución al 16 % del polímero cuaternizado, posteriormente se calentó la solución a una temperatura de 50 °C, para mejorar su homogeneidad, llevar a cabo la deposición de la solución polimérica sobre un sustrato de vidrio de una manera más sencilla y con un esfuerzo cortante menor. Para la formación de la película, se hace uso de una cuchilla de moldeo, la cual se ajustó con una abertura de 500  $\mu m$  aproximadamente, se accionó el dispositivo para hacer mover el sustrato sobre el cual se depositó la membrana. Como se muestra en el **Esquema 9**.



**Esquema 9.** Reacciones para la cuaternización de PSf-Cl.

#### 4.5.4. Cuaternización física de polisulfona

La modificación física de polisulfona clorometilada se llevó por un método de impregnación, para lo cual se procedió a preparar una membrana de PSf-Cl, con la metodología descrita en la sección 4.1. Una vez preparada la membrana, una sección de 20 cm x 15 cm fue sumergida en una solución acuosa 0.05 M de la amina y se dejó en agitación a una temperatura de 80 °C, durante 24 h. Posterior a la reacción se llevaron a cabo tres lavados con agua desionizada y se almacenó en agua para su uso posterior. Las membranas cuaternizadas por el método físico se obtuvieron con trietilamina (PSf-F-T) y con trietilendiamina (PSf-F-D).

#### 4.5.5. Preparación de ionómero

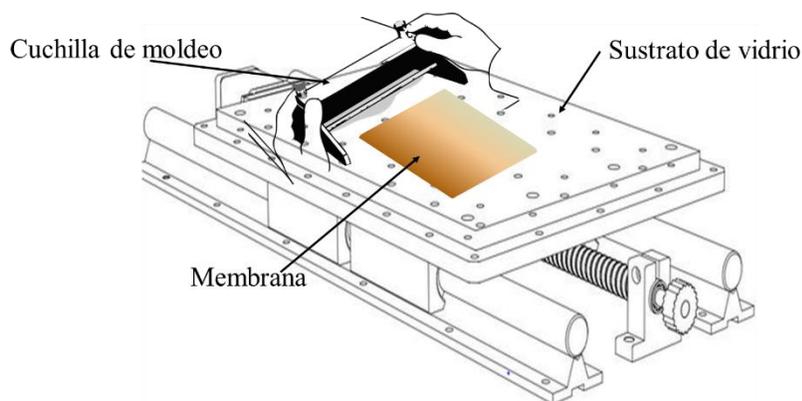
Para llevar a cabo otra caracterización del desempeño del polímero funcionalizado, se realizó la preparación de una solución ionomérica, al 5% en peso, para preparar una tinta catalítica con la finalidad de llevar a cabo pruebas electroquímicas de media celda para las reacciones que se llevan a cabo en una CCEPIA. Para la preparación de la tinta se pesó 1.0 mg de catalizador comercial de Pt/C, se dispersó en 250  $\mu$ l de etanol y se añadieron 125  $\mu$ l del ionómero sintetizado y se dispersó en ultrasonido durante 30 min, para la posterior modificación de un electrodo de disco rotatorio de carbón vítreo. Para realizar pruebas de media celda para reacción de oxidación de hidrógeno y reacciones de reducción de oxígeno y evaluar el desempeño de estos ionómeros en un ambiente más realista a lo que serán expuestos. Los electrodos fueron modificados con 50  $\mu$ L de la tinta catalítica en adiciones de 10  $\mu$ L.

De las caracterizaciones como ionómero de los polímeros sintetizados, las principales evaluaciones se llevaron mediante análisis de Koutecky-Levich y de Pendientes Tafel, para estudiar parámetros cinéticos y termodinámicos de las reacciones que se llevan a cabo en una CCEPIA.<sup>85</sup>

## V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 5.1. Equipo para el control del espesor

Se maquinó un equipo para el control del espesor de la membrana, dicho dispositivo se mueve de manera axial por medio de un motor, donde la solución polimérica es moldeada a través de una cuchilla de moldeo. El objetivo es lograr una película uniforme y de espesor constante que pueda ser controlado, se prepararon membranas con una solución de polisulfona al 16% en peso, para determinar qué velocidad de desplazamiento se utilizaría para experimentos posteriores, además de tener en cuenta el comportamiento del espesor de la membrana. Para estos se desarrollaron tres membranas para cada velocidad ( $102 \text{ cm min}^{-1}$ ,  $120 \text{ cm min}^{-1}$  o  $144 \text{ cm min}^{-1}$ ), se optó por conservar la apertura de la navaja de moldeo en cada una de las membranas desarrolladas y se midió el espesor de la membrana obtenida, una vez que se evaporó el solvente a temperatura controlada de  $35 \text{ }^\circ\text{C}$ . En la **Figura 19** se observa una representación del dispositivo construido.



**Figura 19.** Equipo diseñado para la fabricación de membranas.

En la **Tabla 2** se muestra los resultados de espesor obtenidos para diferentes velocidades de moldeo, donde se puede observar que a medida que la velocidad aumenta el espesor disminuye, pero por otro lado de la membrana depende de una manera más crítica de otros dos factores para distintas soluciones; uno de ellos es la abertura de la cuchilla de moldeo, el cual es la principal variable para el espesor de la membrana, y el otro es la

viscosidad de la solución polimérica, ya que esto afecta el tiempo en que se retiene la solución sobre la superficie de vidrio.

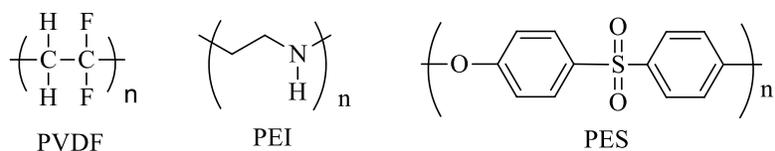
**Tabla 2.** Resultados de espesor a diferentes velocidades de moldeo.

Velocidad (cm min <sup>-1</sup> )	Espesor (μm)
102	51.78±3.53
120	38.33±2.92
144	19.4±0.88

Para el desarrollo de membranas de este proyecto se eligió la velocidad de 102 cm min<sup>-1</sup>, ya que se lograba obtener un espesor de aproximadamente 50 μm que es valor de la membrana comercial Fumapem<sup>®</sup>.

## 5.2. Desarrollo de MIA compuestas PVDF/PES/ y PEI o Fumion<sup>®</sup>

Una vez desarrolladas las MIAs se sumergieron en un recipiente con abundante agua desionizada, con el fin de que la delgada película formada se desprendiera del sustrato, además con el fin de eliminar cualquier traza de 1-metil-*n*-pirrolidona, debido a que este solvente posee una gran solubilidad en el agua, por lo anterior, es la forma en que se lleva a cabo la purificación de la membrana. En la **Figura 20** se observan las estructuras de los polímeros utilizados. De los dos métodos previamente descritos, en este proyecto se plantea de manera inicial el desarrollo de MIA basada en ionómeros para el transporte de aniones; en este caso se eligió PEI y Fumion<sup>®</sup>.



**Figura 20.** Estructura química de los polímeros utilizados para el desarrollo de las MIAs.

Se lograron sintetizar 8 membranas, 4 membranas que contienen en su estructura PEI y 4 membranas que contienen Fumion<sup>®</sup> en diversas proporciones; en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** se muestran las membranas obtenidas, así como la nomenclatura que les fue asignada y la proporción de sólidos de la membrana.

Se consideró que todo el solvente, para este caso NMP, se eliminó durante la inversión de fases y de no ser así, este solvente es muy afín al agua y las trazas que hayan quedado en la membrana se removieron y se difundieron en el no solvente.

**Tabla 3.** Nomenclatura y composición de las membranas desarrolladas.

Serie PEI		Serie Fumion <sup>®</sup>	
Nomenclatura <sup>a</sup>	Composición	Nomenclatura <sup>a</sup>	Composición
0PES/37PEI	63% PVDF, 0% PES y 37% PEI	0PES/37FUM	63% PVDF, 0% PES y 37% Fumion <sup>®</sup>
6PES/30PEI	63% PVDF, 6.3% PES y 30.7% PEI	6PES/30FUM	63% PVDF, 1% PES y 30.7% Fumion <sup>®</sup>
13PES/24PEI	63% PVDF, 12.6% PES y 24.4% PEI	13PES/24FUM	63% PVDF, 2% PES y 24.4% Fumion <sup>®</sup>
18PES/18PEI	63% PVDF, 18.9% PES y 18.1% PEI	18PES/18FUM	63% PVDF, 3% PES y 18.1% Fumion <sup>®</sup>

<sup>a</sup> La nomenclatura se optó por dejar la composición de la membrana en base seca y solo poner la composición de los polímeros que variaron su cantidad de masa en la membrana

### 5.2.1. Espesor

El espesor se midió posterior a la separación de la membrana del sustrato, removiendo previamente el exceso de agua con ayuda de una toalla absorbente, ejerciendo

una fuerza mínima, para evitar daño superficiales a la membrana. En la **Tabla 4** se muestran los resultados para cada una de las membranas desarrolladas, donde se puede observar un intervalo de 30-70  $\mu\text{m}$ , aproximadamente.

**Tabla 4.** Valores de espesores para las membranas desarrolladas de PEI y Fumion<sup>®</sup>

Serie PEI		Serie Fumion <sup>®</sup>		Fumapem <sup>®</sup>
Membrana	Espesor ( $\mu\text{m}$ )	Membrana	Espesor ( $\mu\text{m}$ )	Espesor ( $\mu\text{m}$ )
0PES/37PEI	60	0PES/37FUM	36	
6PES/30PEI	30	6PES/30FUM	36	50
13PES/24PEI	41	13PES/24FUM	54	
18PES/18PEI	35	18PES/18FUM	35	

### 5.2.2. Capacidad de intercambio iónico

La capacidad de intercambio iónico se evaluó mediante una titulación colorimétrica, utilizando fenolftaleína como indicador y haciendo uso de la ecuación 9 para calcular la cantidad equivalente de  $\text{H}^+$  u  $\text{OH}^-$  que se neutralizaron.

En la **Tabla 5** se muestran los valores obtenidos para CII, donde se observa que a medida que aumenta el compuesto que contiene aminas aumenta esta propiedad presentando valores mayores de CII; esto es consistente con la proporción másica propuesta para las membranas desarrolladas, debido a que los compuestos que contienen amina se encargan de la absorción de iones  $\text{OH}^-$ , además cabe destacar que las membranas que contienen PEI presentaron valores mayores de CII en comparación con la análoga de Fumion<sup>®</sup>.

$$CII = \frac{\text{meq de } H^+ \text{ o } OH^- \text{ neutralizados}}{\text{masa de membrana en g}} \quad (11)$$

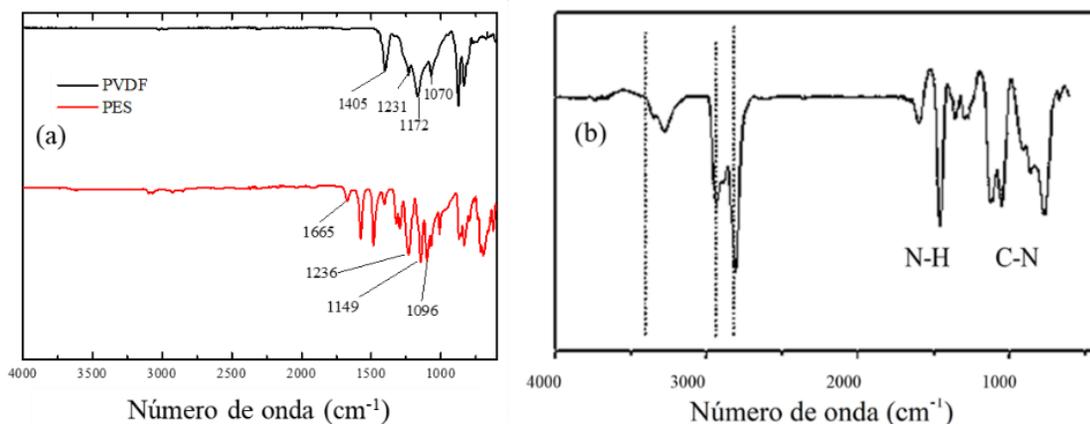
En la ecuación 11 se muestra la ecuación para calcular la CII, donde se miden la cantidad de miliequivalentes neutralizados mediante la titulación colorimétrica, se normalizan mediante cantidad de masa de membrana seca.

**Tabla 5.** Valores de capacidad de intercambio iónico.

Serie PEI		Serie Fumion <sup>®</sup>		Fumapem <sup>®</sup>
Membrana	CII (meq m <sup>-2</sup> )	Membrana	CII (meq m <sup>-2</sup> )	CII (meq g <sup>-1</sup> )
0PES/37PEI	0.31568	0PES/37FUM	0.14367	
6PES/30PEI	0.07645	6PES/30FUM	0.07972	2.02
13PES/24PEI	0.04409	13PES/24FUM	0.04982	
18PES/18PEI	0.03355	18PES/18FUM	0.04968	

### 5.2.3. Espectroscopía de infrarrojo

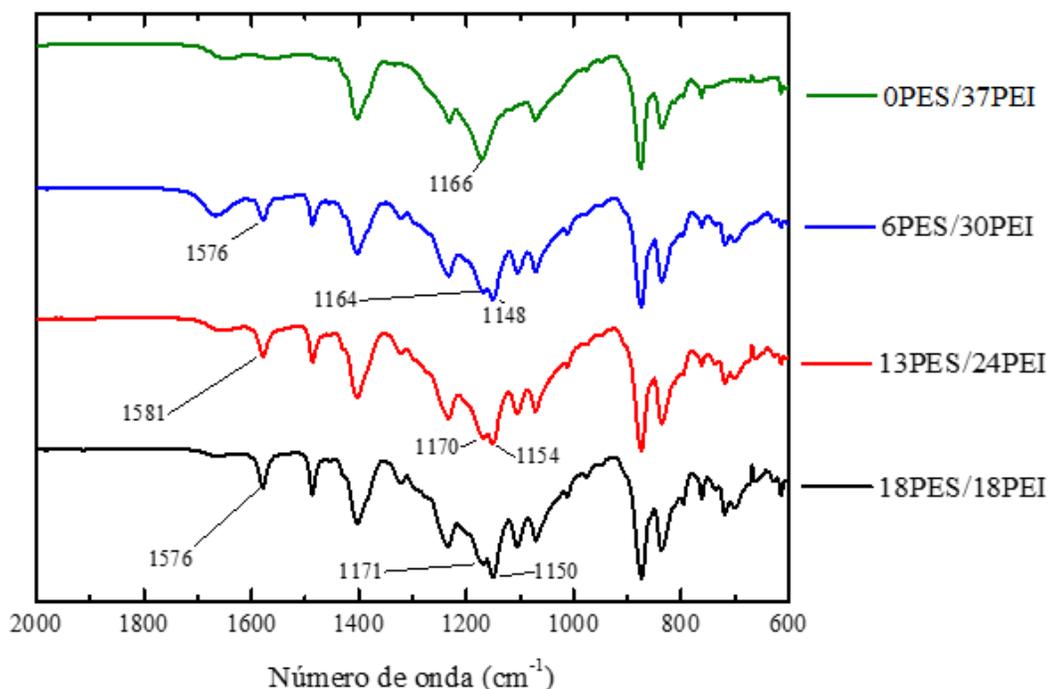
Los polímeros que se utilizaron para el desarrollo de las MIAs se analizaron mediante espectroscopía de infrarrojo. Para este análisis, los polímeros se disolvieron en *N*-metil-2-pirrolidona y se prepararon películas sin control del espesor; las muestras se secaron en una estufa a 60 °C, durante 48 h. El espectro de IR de la PEI se obtuvo de la literatura para realizar la comparación.<sup>86</sup> En la **Figura 21** (a) se observa el espectro de IR para el PVDF, donde a 1070 cm<sup>-1</sup> y 1231 cm<sup>-1</sup> se observa el estiramiento simétrico y asimétrico para CF<sub>2</sub>, respectivamente; mientras que a 1401 cm<sup>-1</sup> se observa la vibración de CH<sub>2</sub>, como lo reporta Lu y colaboradores.<sup>87</sup> Mientras que para PES, Moarefian y colaboradores<sup>88</sup>, reportan que la señal simétrica y asimétrica para el grupo S=O se encuentran a 1151 cm<sup>-1</sup> y 1241 cm<sup>-1</sup>, respectivamente. En la Figura 19 (a) se observa un pico a 1149 cm<sup>-1</sup> para la vibración del estiramiento simétrico del S=O, mientras que para la vibración asimétrica del mismo grupo aparece a 1236 cm<sup>-1</sup>. Para la caracterización de PEI se muestra en la **Figura 21** (b) se analizó el reporte de Ma y colaboradores, donde los picos atribuidos al estiramiento C-N se encontraron en 1100 cm<sup>-1</sup> y a 1500 cm<sup>-1</sup> la señal asignada al N-H.<sup>86</sup> Para el otro componente utilizado, el ionómero comercial Fumion<sup>®</sup>, solo se encuentra en la hoja de especificaciones por parte de la compañía y ciertos reportes, como el de Aruchander y colaboradores,<sup>89</sup> donde señalan que este ionómero tiene presente polímeros aromáticos y grupos -NH<sub>3</sub><sup>+</sup>.



**Figura 21.** Espectroscopía de infrarrojo para (a) PVDF y PES y (b) PEI<sup>86</sup>.

#### 5.2.3.1. MIAs con PEI

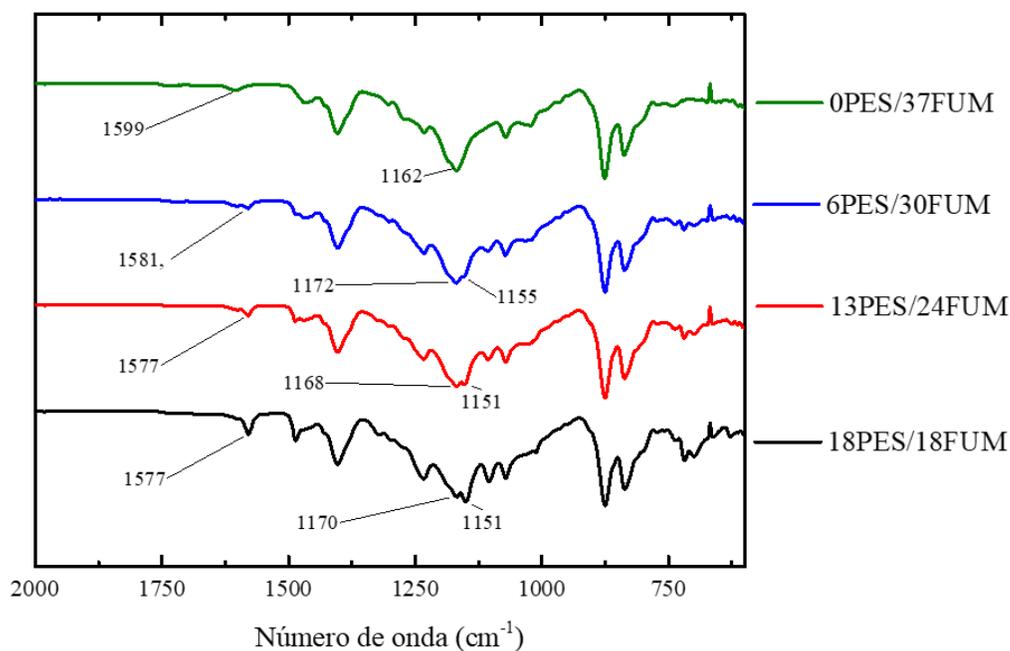
La composición química de membranas con PEI se analizó mediante espectroscopía de IR para comprobar las señales de los polímeros presentes. En la **Figura 22** se observan los espectros de IR para las membranas que contienen PEI en su estructura; aproximadamente en  $3400\text{ cm}^{-1}$  se observa una señal correspondiente al enlace O-H debido a la presencia de agua; lo anterior se debe a que la PEI es un polímero hidrófilo, capaz de absorber agua. A medida que disminuye la concentración de PEI, esta banda disminuye en intensidad, se observa en un número de onda de  $3020\text{ cm}^{-1}$  se tienen las señales de C-H de alquenos, evidenciando la presencia de PES en la estructura de la membrana, la señal en  $2980\text{ cm}^{-1}$  corresponde al estiramiento del C-H alifático perteneciente a los polímeros PEI y PVDF; en  $1650\text{ cm}^{-1}$  se muestra una señal que corresponde al estiramiento C=C, la cual es señal particular de anillos aromáticos proveniente de la polisulfona, adicional a lo anterior se observa que esta señal incrementa de manera similar a la cantidad PES que se encuentra en la membrana. Otra señal a destacar aparece a  $1070\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a PVDF, la cual se le atribuye al estiramiento simétrico de  $\text{CF}_2$ . En  $1144\text{ cm}^{-1}$  se observa la señal del estiramiento simétrico para S=O. La principal diferencia entre 0PES/37PEI con el resto es que esta membrana solo muestra una señal  $1170\text{ cm}^{-1}$ , mientras que el resto muestra un desdoblamiento de esta señal debido a la presencia de PES por la presencia del grupo S=O.



**Figura 22.** Espectros de infrarrojo para las membranas desarrolladas que contienen PEI.

#### 5.2.3.2 MIAs con Fumion<sup>®</sup>

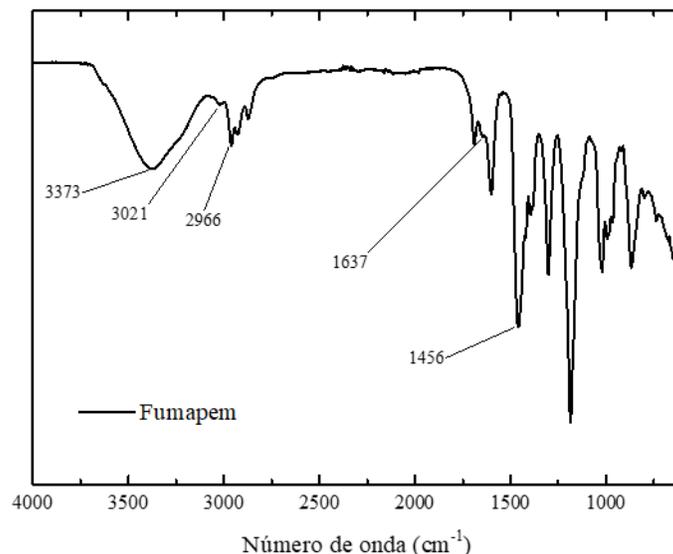
En la **Figura 23** se muestran los espectros de IR para las membranas que contienen el ionómero comercial Fumion<sup>®</sup>. Se puede observar claramente que tiene una composición mayor de PVDF, debido a su similitud en el espectro de IR. Cabe destacar el pico de 1168  $\text{cm}^{-1}$ , que se observa también para las membranas de 0PES/37FUM y 3% Fumion<sup>®</sup>. Dicho pico se desdobra en dos señales uno debido a la señal del grupo S=O y el otro para el enlace C-N. De lo anterior se supone una integración completa de los polímeros entre sí, además que la CII indica que se tiene una carga superficial positiva, la cual se le atribuye a los grupos de  $-\text{NR}_3^+$  como lo indica la hoja de especificaciones.



**Figura 23.** Espectros de infrarrojo para las membranas desarrolladas que contienen Fumion<sup>®</sup>.

#### 5.2.3.3. Membrana Fumapem<sup>®</sup>

El resultado del espectro de infrarrojo de la membrana comercial Fumapem<sup>®</sup> se muestra en la **Figura 24**. Se observa la señal que aparece a  $3373\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al estiramiento de N-H no cuaternizados; la señal a  $1637\text{ cm}^{-1}$  corresponde al enlace C=C de los compuestos con anillos aromáticos y, aproximadamente a los  $1500\text{ cm}^{-1}$ , se encuentra la señal que se le atribuye al enlace C-N. Son las principales señales atribuibles a la membrana comercial, ya que no se encuentran reportes que aporten una mayor información.

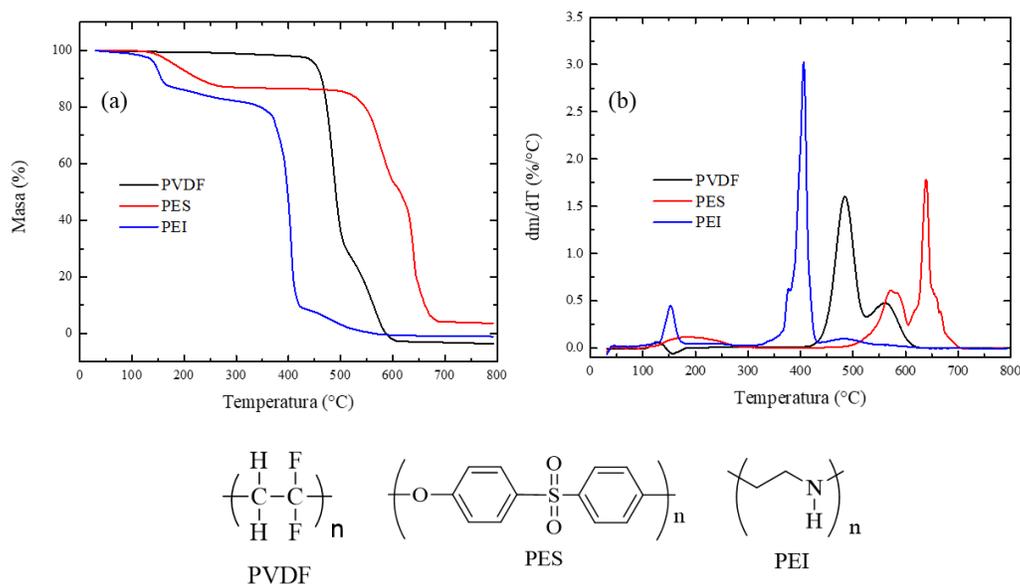


**Figura 24.** Espectro de infrarrojo de la membrana comercial.

#### 5.2.4. Análisis termogravimétrico

Primero se realizó el análisis TGA a los polímeros que se utilizaron en el desarrollo de las MIAs, para establecer las etapas de descomposición características de cada polímero. En la **Figura 25** (a) se muestran los termogramas para PES, PVDF y PEI; para PES se puede observar que en el intervalo de 100-180 °C existe una pequeña caída del 12%, aproximadamente, lo cual indica que la muestra se encontraba con solvente residual (NMP). En la **Figura 25** (b) se observa en la derivada, donde se denotan que para el PES muestra dos etapas de pérdida de masa, la primera a los 180 °C previamente descrita, la segunda etapa de pérdida aproximadamente a los 480 °C debida a la descomposición de la cadena principal.<sup>90</sup> Para el PVDF sucede algo similar, presentándose dos etapas de descomposición: una atribuida a la descomposición del polímero mientras que la segunda aproximadamente a los 500 °C debida a distintas ramificaciones presentes en el PVDF.<sup>91</sup>

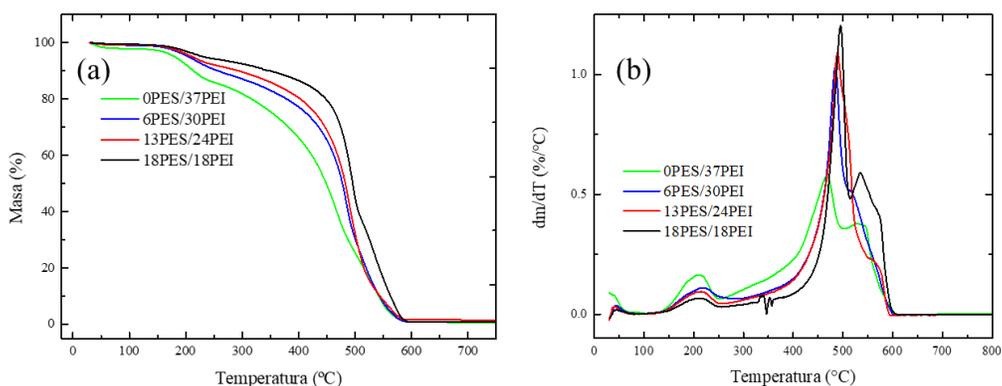
En el caso del termograma de la PEI se puede observar una pérdida del 12.5%, aproximadamente, la cual se atribuye a la descomposición de las aminas colgantes del PEI, y la pérdida en aproximadamente 400 °C, se debe a la descomposición total de polímero.



**Figura 25.** Termogramas de los polímeros utilizados para el desarrollo de MIAs. Velocidad de calentamiento  $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ , en atmósfera de Nitrógeno.

#### 5.2.4.1 TGA de MIAs con PEI

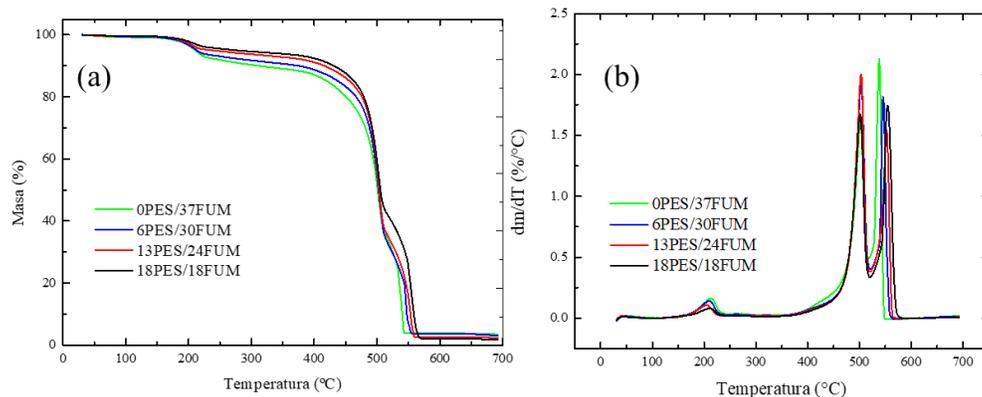
Para las membranas desarrolladas con PEI, los termogramas se muestran en la **Figura 26**. Se puede observar que a medida que se aumenta la concentración de PEI la estabilidad térmica disminuye levemente y esto se debe a que PEI es un polímero con menor estabilidad térmica que PES y el PVDF; además, es notable que la primera etapa de descomposición, aproximadamente a los  $180 \text{ }^\circ\text{C}$ , aumenta a medida que se aumenta la composición de PEI en las membranas; esta pérdida, atribuida a las aminas, también aumenta en derivada. Esta última pérdida se observa de manera remarcable en la **Figura 26 (b)**.



**Figura 26.** Termogramas para las MIAs que contienen PEI. Velocidad de calentamiento  $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , en atmósfera de aire.

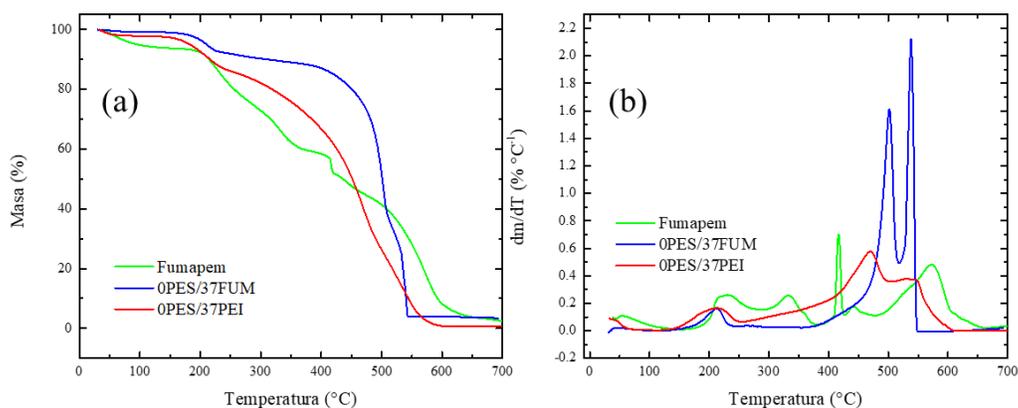
#### 5.2.4.2. TGA de MIAs con Fumion<sup>®</sup>

En la **Figura 27** se presentan los termogramas para las diferentes membranas preparadas con Fumion<sup>®</sup>, donde se puede observar que a medida que se aumenta la concentración de Fumion<sup>®</sup> aumenta la descomposición de los grupos amonios, aproximadamente a  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ , lo cual concuerda con la composición de las membranas. Además, a menor concentración de Fumion<sup>®</sup> las membranas tienen mayor concentración de PES, el cual aporta mayor estabilidad química y térmica al material.



**Figura 27.** Termogramas para las MIAs desarrolladas que contienen Fumion<sup>®</sup>. Velocidad de calentamiento  $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , en atmósfera de aire.

La **Figura 28** (a) muestra los termogramas obtenidos para la membrana comercial, la preparada con PEI y con Fumion<sup>®</sup>, donde se puede observar que la membrana comercial tiene una estabilidad menor a las desarrolladas en este trabajo, ya que la descomposición mayoritaria para las membranas sintetizadas se encuentra aproximadamente a los 400 °C; mientras que para la membrana Fumapem<sup>®</sup> su descomposición comienza a partir de los 200 °C, donde está reportado que se da la pérdida de los grupos amonio. Sin embargo, comparando las membranas del OPES/37PEI y OPES/37FUM, se observa que para el caso de la primera membrana debería de tener una mayor cantidad de grupos encargados para el transporte del ion hidróxido OH<sup>-</sup>. Lo cual es consistente con los valores de CII obtenidos, ya que en un estudio comparativo entre membranas de similar composición de PEI y Fumion<sup>®</sup>, las membranas desarrolladas que contenían PEI en su estructura alcanzaron valores mayores de CII. En la **Figura 28** (b) se observa que la primera etapa de descomposición son de naturaleza similar ya que suceden a temperatura similar.

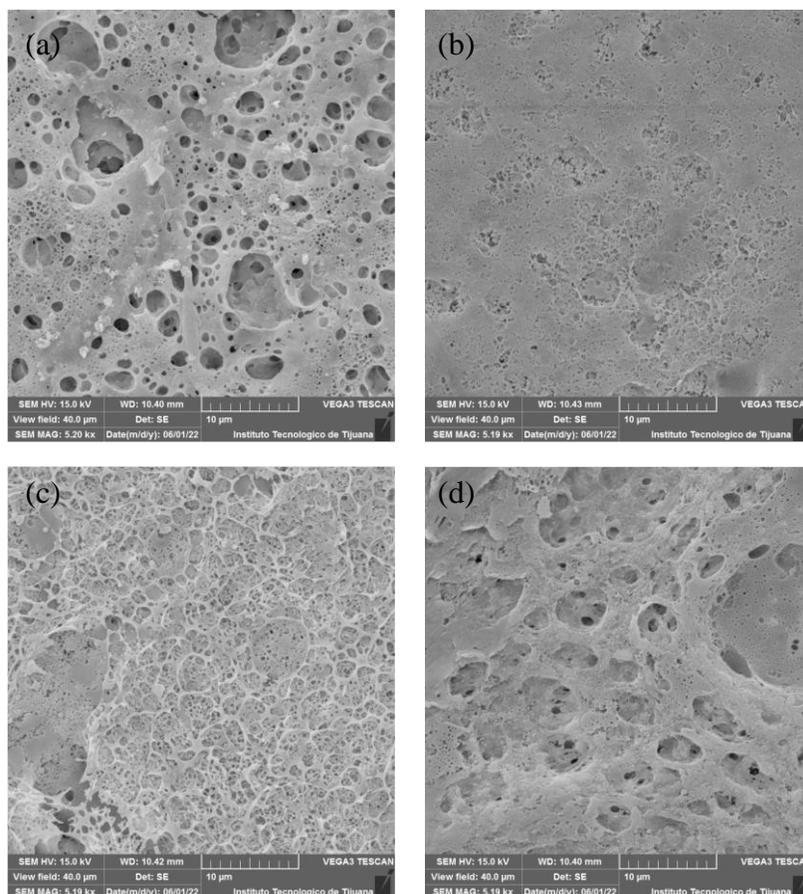


**Figura 28.** Termogramas para estudio comparativo de las membranas desarrolladas con respecto a la membrana comercial. Velocidad de calentamiento  $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , en atmósfera de aire.

### **5.2.5. Microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDS)**

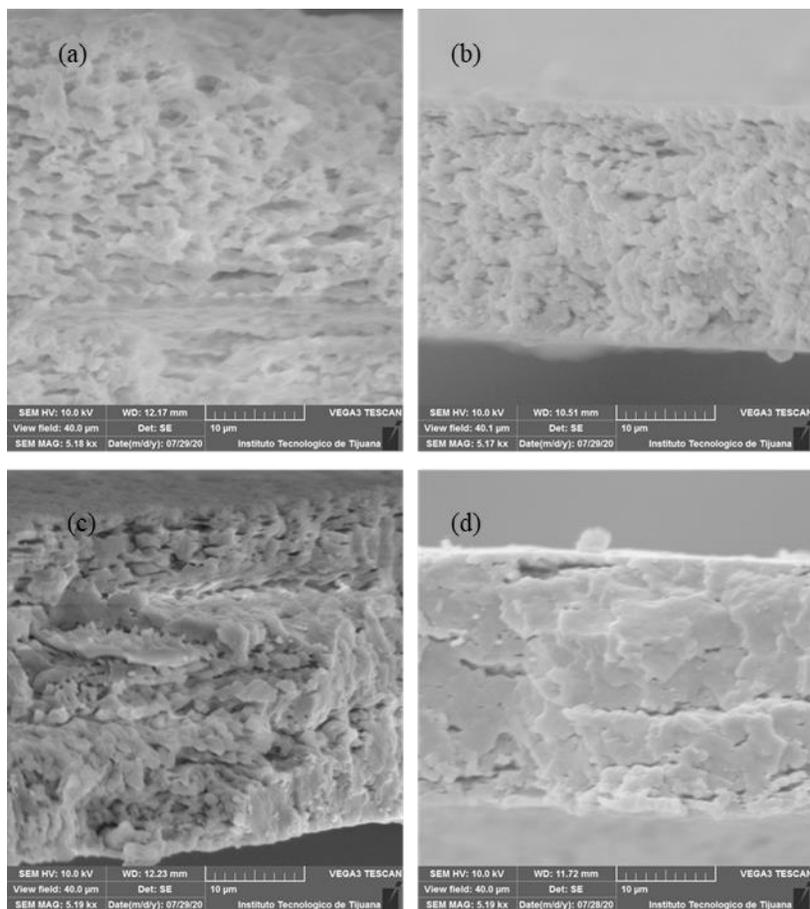
#### **5.2.5.1. MIAs con PEI**

La estructura superficial de las MIAs desarrolladas que contienen PEI se muestran en la **Figura 29**, en donde se observa que mayor contenido de PES las membranas presentan una superficie heterogénea, además se observa un aumento de tamaño en la porosidad, lo cual es consistente con los valores de CII debido a que se proporciona un área superficial mayor lo cual promovería el paso de  $\text{OH}^-$  a través de la membrana, además que se proporcionaría un área superficial mayor. Para las membranas de 6PES/30PEI (**Figura 29 (b)**) y 13PES/24PEI (**Figura 29 (c)**) se observa que presentan una superficie más homogénea en comparación a 0PES/37PEI (**Figura 29(a)**), esto se debe a que el PES tiene una mayor compatibilidad debido a que es un polímero de carácter hidrofóbico. Sin embargo la membrana que contiene una mayor cantidad de PES provoca una competencia entre este polímero y el PEI lo cual provoca una separación de fases y esto a su vez repercute en un aumento del área superficial de la membrana.



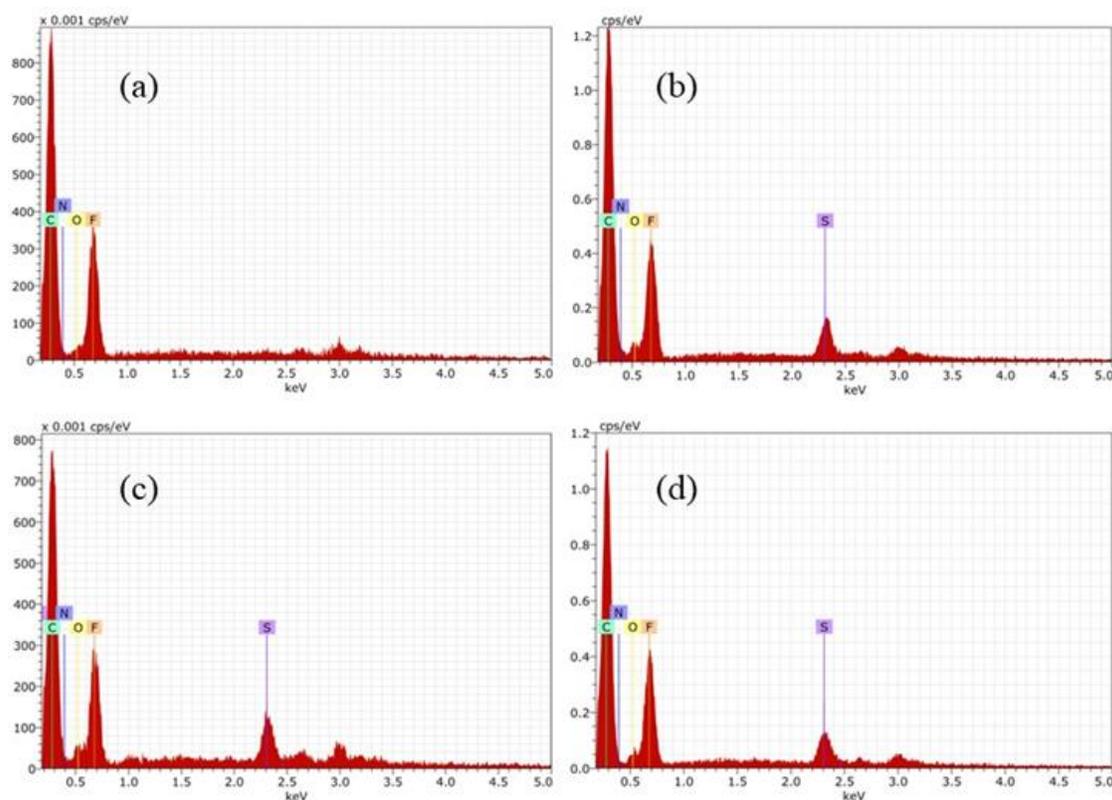
**Figura 29.** Micrografías de MIAs desarrolladas que contienen PEI: (a) 0PES/37PEI, (b) 6PES/30PEI, (c) 13PES/24PEI y (d) 18PES/15PEI. Voltaje de aceleración 15 KV y escala de 10  $\mu\text{m}$ .

Por otro lado, se llevó a cabo el análisis de SEM del corte de transversal de las membranas compuestas, donde se puede observar que a medida que la solución polimérica de moldeo se vuelve heterogénea esto impacta en gran medida a la estructura interna de la membrana, el corte transversal muestra cómo se forma una estructura irregular. Como se observa en la **Figura 30 (a)**, la membrana de 0PES/37PEI presenta una estructura relativamente compacta, en comparación con las membranas desarrolladas con este polímero, mientras que en la **Figura 30 (d)** se observa la membrana 18PES/18PEI, la cual se compone de una mayor cantidad de polímeros, tiene una estructura interna con una gran cantidad de imperfecciones debido a que se observan zonas porosas.



**Figura 30.** Micrografías de SEM de corte transversal para las membranas de PEI: (a) 0PES/37PEI, (b) 6PES/30PEI, (c) 13PES/24PEI y (d) 18PES/18PEI. Voltaje de aceleración 10 KV y escala de 10 µm.

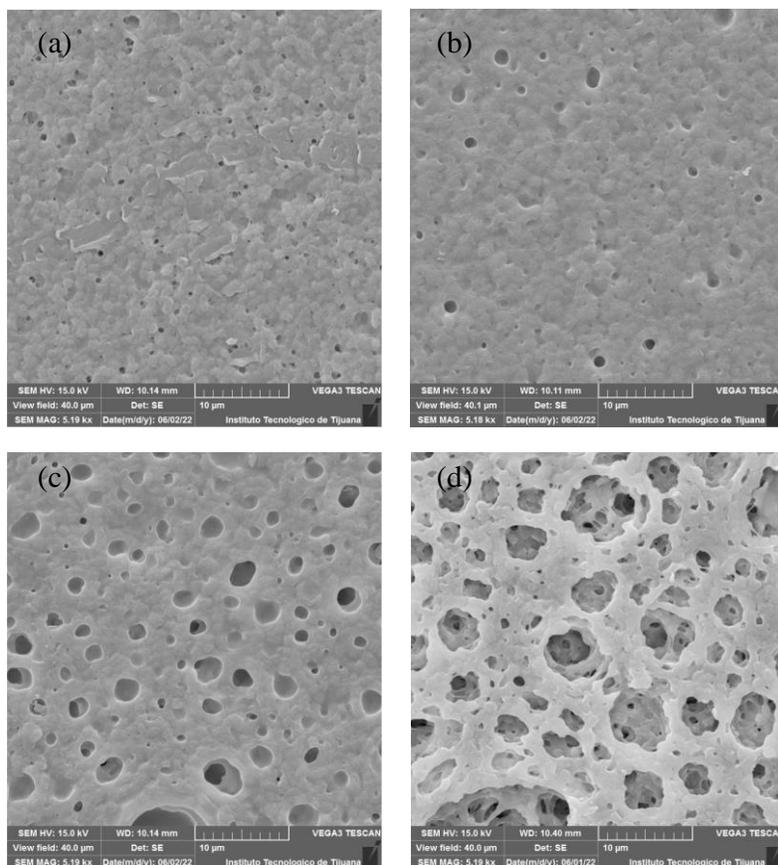
Se llevó a cabo un análisis de espectroscopía de energía dispersiva (EDS) para corroborar los elementos en la superficie de las membranas previamente asignados mediante IR. En la **Figura 31** se observan los espectros para las membranas con PEI y se confirma la presencia de los elementos de N, O, F, S y C presente en las membranas.



**Figura 31.** Espectros de EDS de las MIAs desarrolladas con PEI (a) 0PES/37PEI, (b) 6PES/30PEI, (c) 13PES/24PEI y (d) 18PES/18PEI.

#### 5.2.5.2. MIAs con Fumion<sup>®</sup>

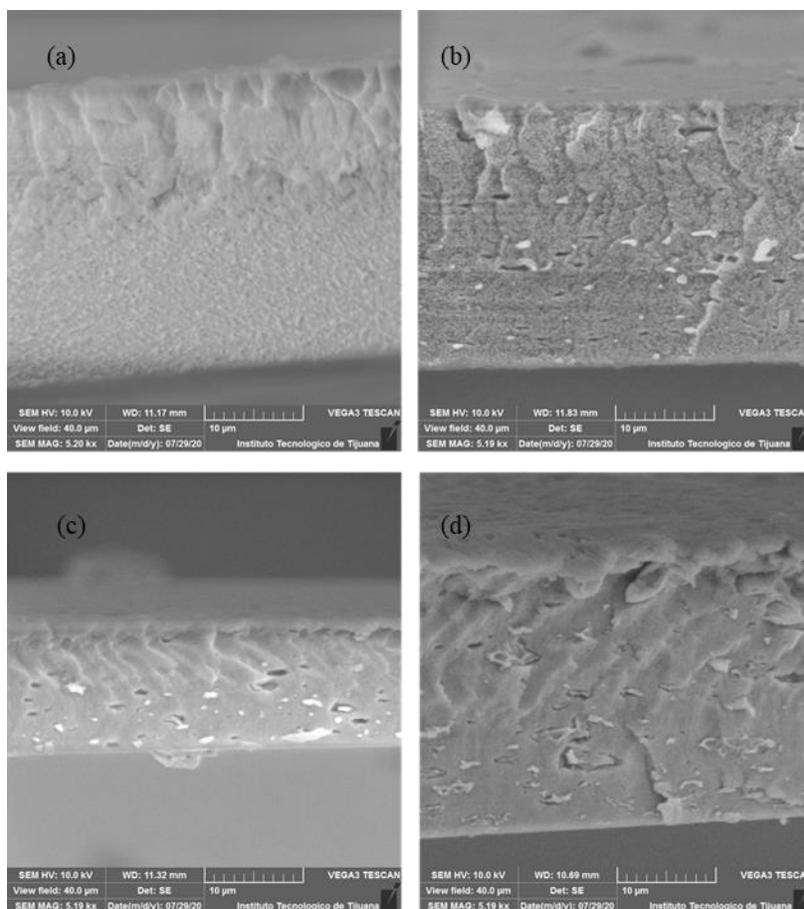
Para las MIAs desarrolladas con el ionómero comercial (**Figura 32**), se puede observar una superficie homogénea en comparación a las membranas desarrolladas que contienen PEI. Además a medida que la composición disminuye en la concentración de Fumion<sup>®</sup>, la superficie de la membrana se observa una superficie más heterogénea. De manera similar a la serie de membranas PEI, las membranas con Fumion<sup>®</sup> exhiben la misma tendencia donde a mayor concentración del polímero conductor de iones OH<sup>-</sup> se forma una membrana más homogénea, generando un material compacto ya que no se observan poros de gran tamaño. Se observa que en este caso la incorporación de PES a la mezcla polimérica produce una mayor cantidad de poros.



**Figura 32.** Micrografías de MIAs desarrolladas que contienen Fumion<sup>®</sup> (a) 0PES/37PEI, (b) 6PES/30PEI, (c) 13PES/24PEI y (d) 18PES/18PEI. Voltaje de aceleración 15 KV y escala de 10 µm.

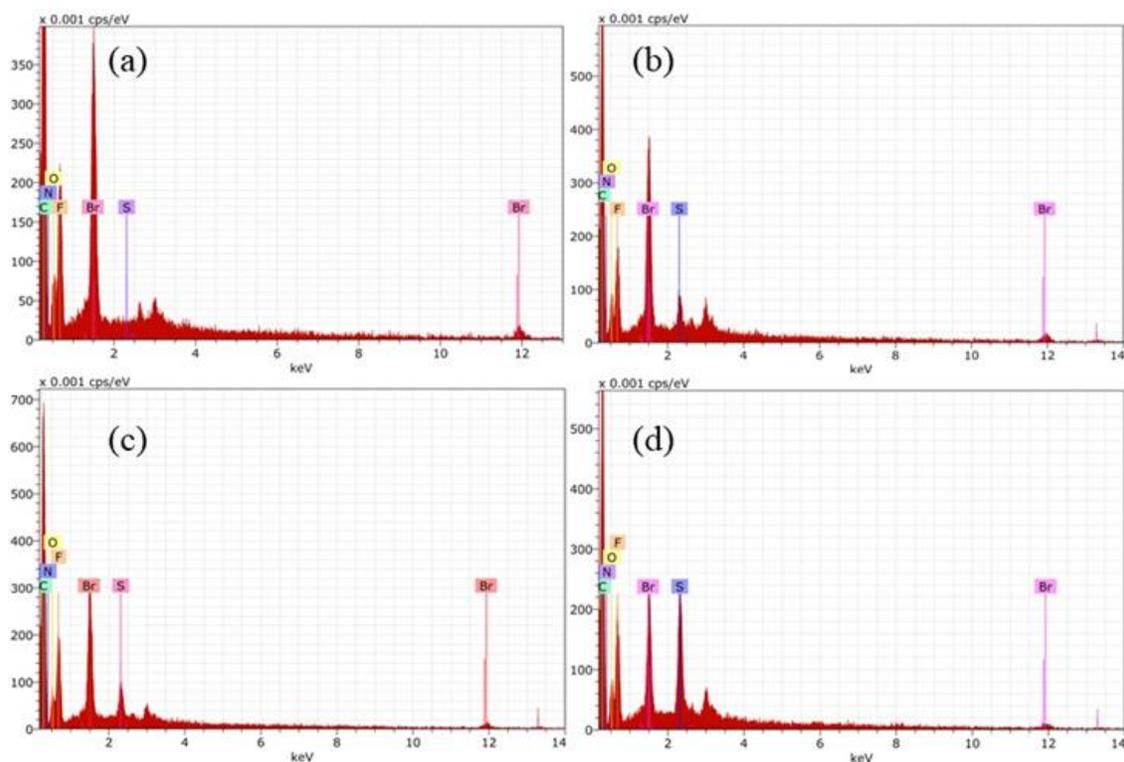
En las micrografías de SEM (**Figura 33**) del corte transversal de las membranas preparadas con el ionómero comercial Fumion<sup>®</sup>, se puede observar que a medida que la solución de moldeo contiene menor porcentaje de ionómero, se vuelve una estructura compacta, como se muestra en la **Figura 33 (a)**, en la que se observa que la membrana de 0PES/37FUM, presenta un sección transversal sin defectos lo cual se infiere como una estructura más compacta en comparación con el resto de las membranas que contienen este ionómero. Mientras que en la **Figura 33 (d)** se observa que la membrana con 3% Fumion<sup>®</sup>, presenta una estructura con mayor cantidad de imperfecciones, en comparación con las membranas compuestas de este tipo, esto se debe que la incorporación en gran cantidad de PES, provoca una competencia entre PEI y PES. Para el caso de las membranas

6PES/30FUM y 12PES/24FUM (**Figura 33 (b)** y **Figura 33(c)**) se observa que la incorporación de PES provoca la generación de defectos. En comparación a las membranas que contienen PEI se observa que las membranas de la **Figura 33** presentan una menor presencia de defectos, donde se infiere una mejor



**Figura 33.** Micrografías de SEM de corte transversal de las membranas con Fumion®: (a) 0PES/37FUM, (b) 6PES/30 FUM, (c) 13PES/24 FUM y (d) 18PES/18 FUM. Voltaje de aceleración 10 KV y escala de 10 μm.

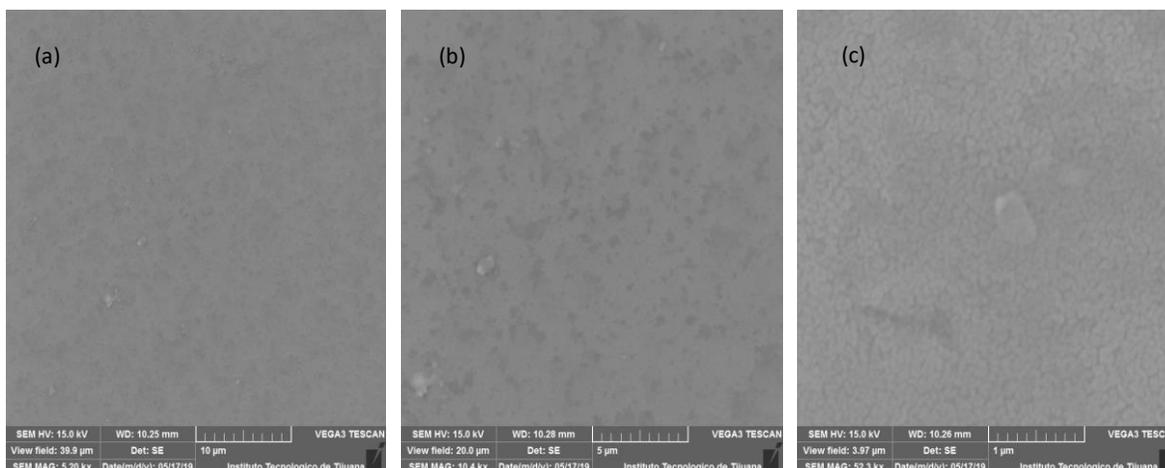
Se llevó a cabo un análisis de espectroscopía de energía dispersiva (EDS) para corroborar la presencia de los elementos en la superficie de las membranas, de acuerdo con la composición de la solución polimérica utilizada. En la **Figura 34** se puede observar dichos espectros. La presencia de Br, F y S en el espectro es consistente con la solución polimérica utilizada.



**Figura 34.** Espectros de energía dispersiva de rayos X de MIAs desarrolladas que contienen Fumion<sup>®</sup>: (a) 0PES/37FUM, (b) 6PES/30FUM, (c) 13PES/24FUM y (d) 18PES/18FUM.

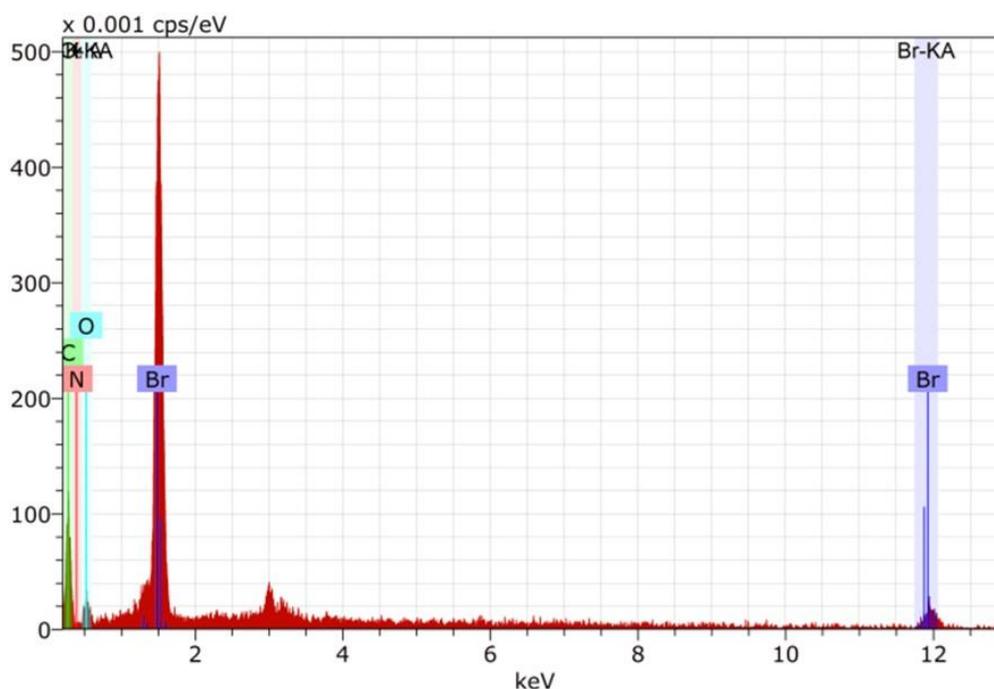
#### 5.2.5.3. Membrana Fumapem<sup>®</sup>

En la **Figura 35** se observa las micrografías de SEM para la membrana Fumapem<sup>®</sup> a una escala de 10, 5 y 1  $\mu\text{m}$ . Se observa que esta membrana presenta una superficie lisa, a medida que se acerca la imagen se puede observar que en la membrana no existe separación de fases apreciable, esto se debe a la forma de preparación, que se puede inferir que fue por un proceso de inversión térmica, donde primeramente la mezcla de polímeros se funde para después llevar a cabo un proceso de moldeado y dejar enfriar para que éste se solidifique.



**Figura 35.** Micrografías de la membrana comercial Fumapem<sup>®</sup> a diferente magnificación escala: (a) 10 µm , (b) 5 µm y (c) 1 µm. Voltaje de aceleración 15 KV.

Por otra parte, se realizó un análisis de EDS para estas membranas; en la **Figura 36** se muestran los espectros. Se puede observar que la membrana comercial contiene Br en su estructura, este bromo es un contraión en forma de Br<sup>-</sup> para contrarrestar el catión formado por la amina cuaternaria.

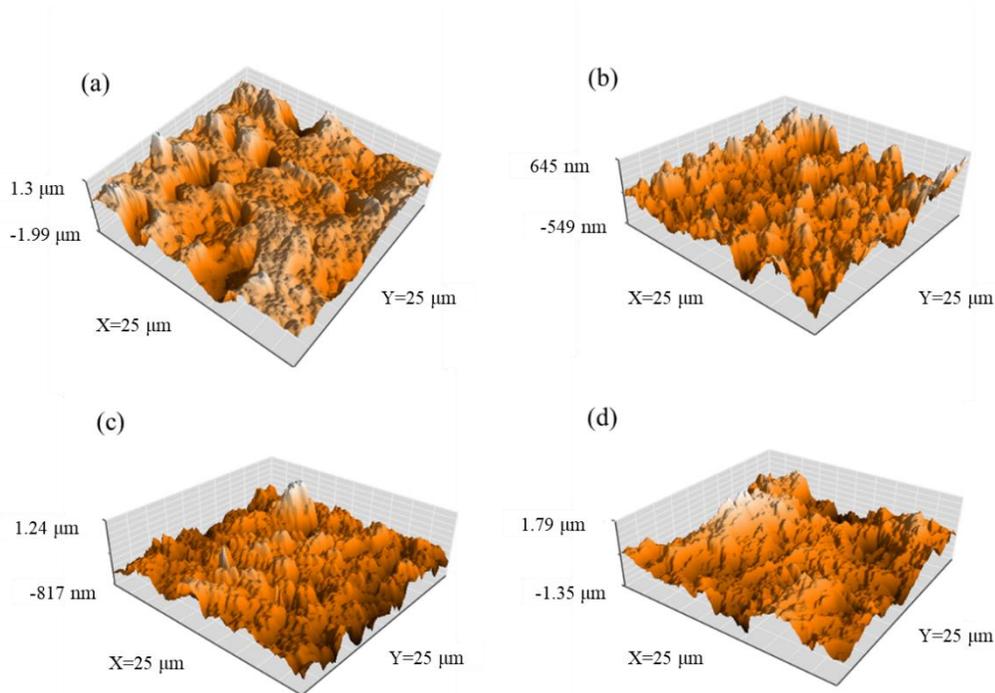


**Figura 36.** Espectro de EDS para la membrana comercial.

### 5.2.6. Microscopía de fuerza atómica

#### 5.2.6.1. Microscopía de fuerza atómica para membranas con PEI

Para estudiar la rugosidad de la superficie de las membranas se empleó la microscopía de fuerza atómica (AFM), donde básicamente se puede observar la topografía del material y, mediante un software, la rugosidad promedio del mismo. En la **Figura 37** se observa que las membranas con PEI presentan una superficie rugosa y básicamente se le atribuye al método de preparación, además que a una mayor concentración de PEI la superficie cualitativamente es menos rugosa.



**Figura 37.** Micrografías de AFM para las membranas desarrolladas conteniendo PEI: (a) 0PES/37PEI, (b) 6PES/30PEI, (c) 13PES/24PEI y (d) 18PES/18PEI.

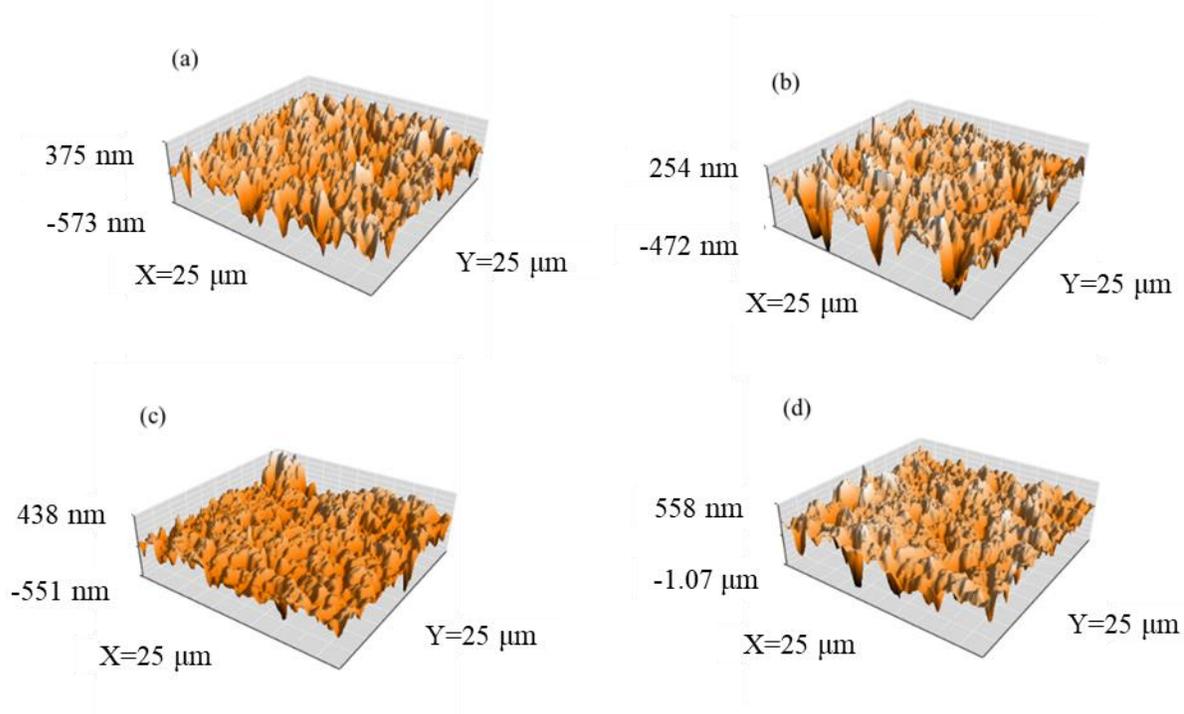
Además, se calculó la rugosidad de las membranas preparadas. Es decir, la cantidad de superficie que se tendría si fuera totalmente lisa; en la **Tabla 6** se muestran los resultados.

**Tabla 6.** Valores de rugosidad para las membranas desarrolladas conteniendo PEI.

Membrana	Rugosidad promedio (nm)
0PES/37PEI	341
6PES/30PEI	136
13PES/24PEI	187
18PES/18PEI	382

### 5.2.6.2. Microscopía de fuerza atómica para membranas con Fumion<sup>®</sup>

En la **Figura 38** se muestran las micrografías de AFM para las membranas desarrolladas con Fumion<sup>®</sup>. Es posible observar que las membranas presentan una rugosidad uniforme, es decir que su topografía presenta muchos relieves distribuidos homogéneamente y esto se atribuye al método de preparación



**Figura 38.** Micrografías de AFM para las membranas desarrolladas conteniendo Fumion<sup>®</sup>: (a) 0PES/37FUM, (b) 6PES/30FUM, (c) 13PES/24FUM y (d) 18PES/18FUM.

De acuerdo a los valores de rugosidad promedio de las membranas desarrolladas con Fumion<sup>®</sup> (**Tabla 7**), presentan similar tendencia a las membranas que contienen PEI, lo anterior es que la topografía de la membrana está estrechamente relacionada con las condiciones de preparación utilizadas, ya que la viscosidad de la solución y el esfuerzo cortante que la misma logra experimentar ante la cuchilla de moldeo influye altamente en este parámetro. Además que al estar una mayor cantidad de componentes la solución se vuelve más heterogénea lo cual podría desfavorecer la miscibilidad de los componentes en la solución, aumentando de esta manera la rugosidad de la misma

**Tabla 7.** Resultados de rugosidad para membranas que contienen Fumion<sup>®</sup>.

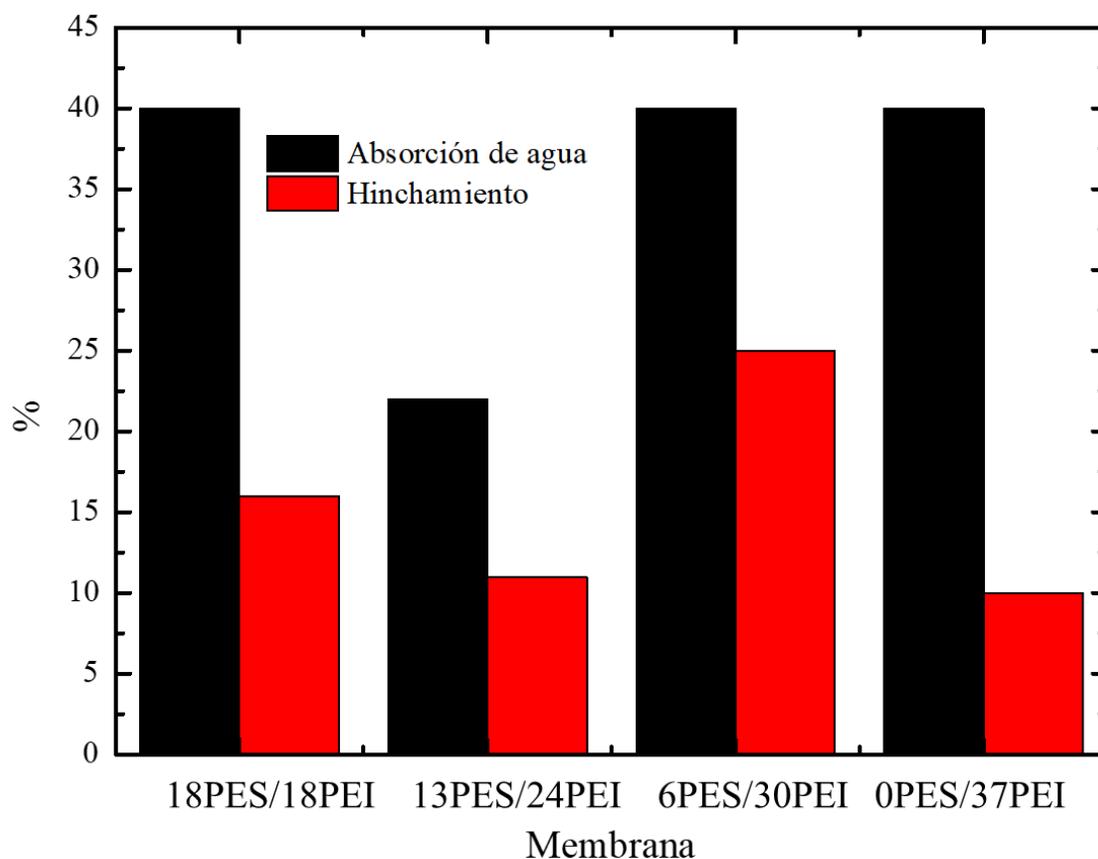
Membrana	Rugosidad (nm)
0PES/37FUM	102
6PES/30FUM	79
13PES/24FUM	79
18PES/18FUM	145

#### 5.2.7. Pruebas de hinchamiento y absorción de agua

Las membranas desarrolladas en este trabajo fueron evaluadas para determinar su capacidad para retener agua, los resultados se muestran en la **Figura 39**, donde el porcentaje de hinchamiento se encuentra en un intervalo de 10-25%; se han encontrado reporte donde obtienen valores de hinchamiento mayores al 30% lo cual es no deseable debido a que se compromete la estabilidad mecánica de las membranas,<sup>92</sup> sin embargo, para la absorción de agua se obtienen valores comparables con reportes para MIAs, en un intervalo 20-40%, lo cual vuelve como a las membranas que contienen PEI como potencial material para uso como MIA. Los valores se obtuvieron con la Ecuaciones 9 y 10.

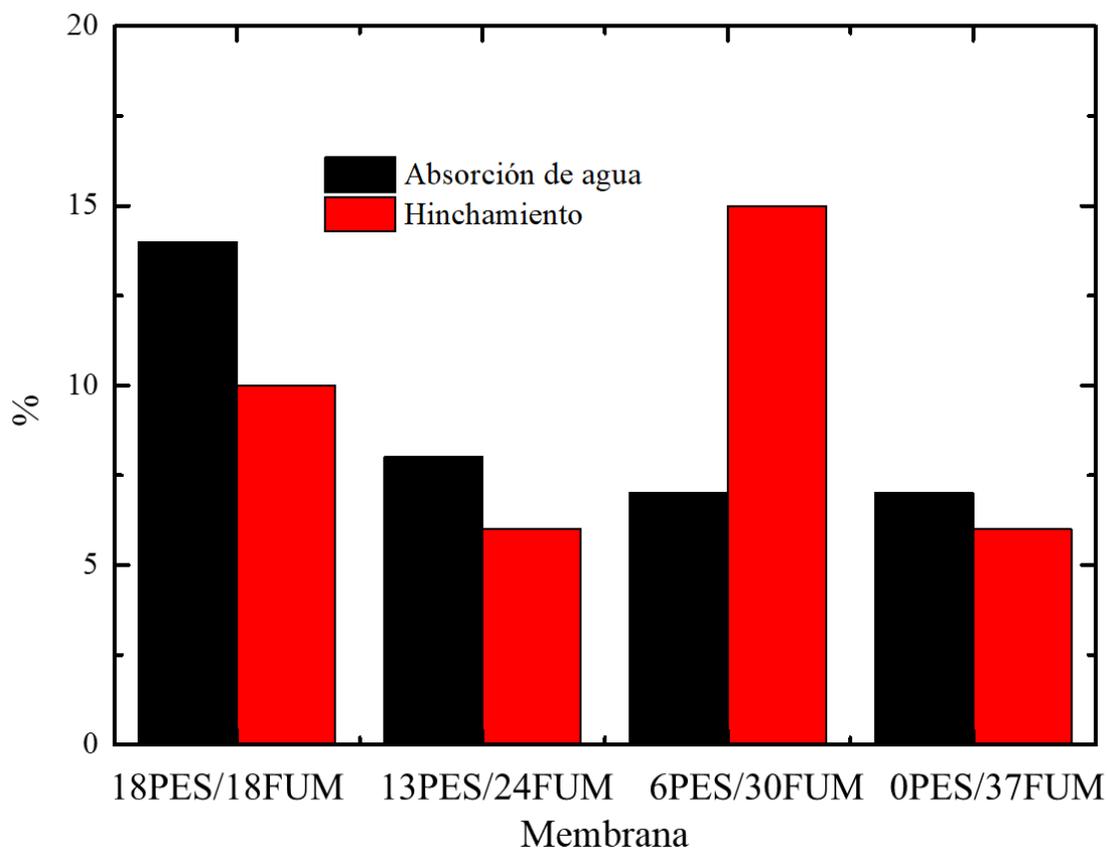
$$\text{Absorción de agua} = \frac{m_{Hum} - m_{Sec}}{m_{Sec}} * 100 \quad (9)$$

$$\text{Hinchamiento} = \frac{L_{Hum} - L_{Sec}}{L_{Sec}} * 100 \quad (10)$$



**Figura 39.** Gráficas de pruebas de hinchamiento y absorción de agua para membranas desarrolladas que contienen PEI.

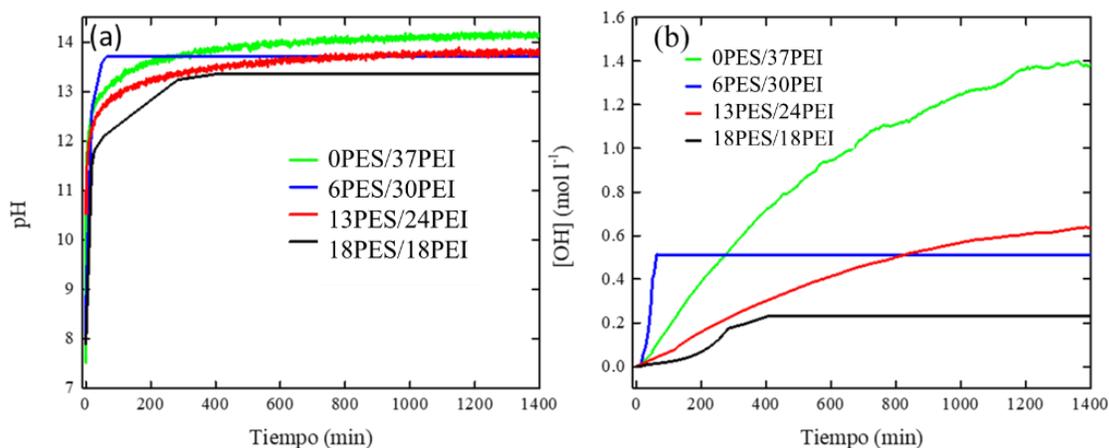
Sin embargo, para las membranas que contienen Fumion<sup>®</sup>, la **Figura 40** muestra que la absorción de agua si disminuye a medida que la concentración del ionómero comercial aumenta, y esto se debe a que el ionómero se encuentra en forma cuaternizada y este no es capaz de formar enlaces de hidrógeno con el agua, debido a que se encuentra estabilizado con el contraión que en este caso es Br<sup>-</sup>. Para el caso del hinchamiento se observa que las membranas que contienen el ionómero comercial no sufren un gran cambio en sus dimensiones, en comparación a las membranas desarrolladas que contienen PEI.



**Figura 40.** Gráficas de hinchamiento y absorción de agua para las membranas desarrolladas que contienen Fumion®.

#### 5.2.8. Tasa de intercambio

Se determinó la tasa de intercambio (**Figura 41**) de las MIAs mediante la determinación de la resistencia intrínseca de cada membrana. Para este caso, en la **Figura 41 (a)** se puede observar que para las membranas que contienen PEI, a medida que aumenta la concentración de este polímero se logra alcanzar un pH mayor, lo cual es lo esperado, ya que hay una mayor cantidad de grupos funcionales encargados para el transporte de  $\text{OH}^-$ ; sin embargo, para la membrana de 6PES/30PEI alcanza un estado de equilibrio dinámico en un lapso de tiempo menor a las membranas de esta serie. En la **Figura 41 (b)** se puede observar como aumenta la concentración de  $\text{OH}^-$  con respecto al tiempo, se observa de una manera mas clara que la membrana de 0PES/37PEI permite una mayor facilidad para que los iones  $\text{OH}^-$  se transportes de un compartimiento al otro.



**Figura 41.** Tasa de intercambio iónico de  $\text{OH}^-$  para: (a) membranas con PEI y (b) concentración de iones  $\text{OH}^-$  respecto al tiempo. Solución de NaCl 2.0 M y  $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ .

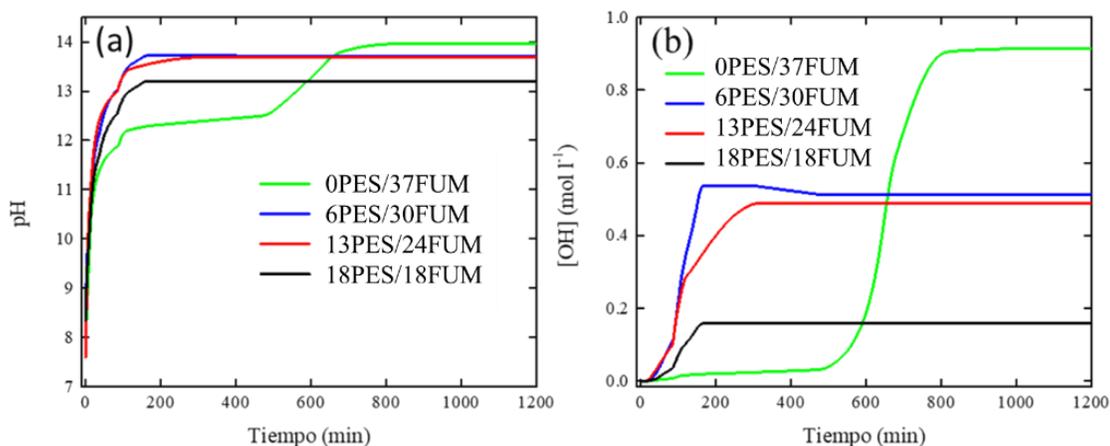
En la **Tabla 8** se muestran los valores de la tasa de intercambio de iones hidróxido (HIER, por sus siglas en inglés), donde se puede observar que la membrana del 0PES/37PEI y la de 13PES/24PEI mostraron los valores más altos de HIER, los cuales están relacionados con los valores de conductividad aniónica y CII. Además, es importante considerar el efecto de la estructura de las membranas: la membrana con 0PES/37PEI presenta una superficie más rugosa, se infiere que posee una mayor área superficial lo cual permitiría lo cual permite que se tengan una mayor cantidad de iones hidróxido.

**Tabla 8.** Valores de tasa de intercambio de iones hidróxido para membranas conteniendo PEI.

Membrana	HIER ( $\frac{\text{OH}^-}{\text{cm}^2 \cdot \mu\text{m} \cdot \text{min}}$ )
0PES/37PEI	$1.69 \times 10^{20}$
6PES/30PEI	$3.54 \times 10^{19}$
13PES/24PEI	$1.95 \times 10^{20}$
18PES/18PEI	$3.83 \times 10^{18}$

En la **Figura 42 (a)**, se observa que las membranas con el ionómero Fumion<sup>®</sup> presentan un comportamiento particular para la de 6%, donde parecen tener dos etapas de equilibrio, lo cual se atribuye a que debido a que presenta una mayor cantidad de CII, por la mayor cantidad de grupos amina, tal como se puede interpretar de los análisis térmicos, requiere más tiempo en sustituir los contraiones con los cuales se proporciona el ionómero.

A pesar de esto, sigue la misma tendencia donde a mayor proporción de ionómero en la composición se logra alcanzar un pH mayor, salvo el caso de la membrana con 4% teniendo un comportamiento que no sigue la tendencia, lo cual se puede atribuir al mecanismo por el cual el ion hidróxido se difunde a través de la membrana.



**Figura 42.** Tasa de intercambio iónico de OH<sup>-</sup> para: (a) membranas con Fumion<sup>®</sup> y (b) concentración de iones OH<sup>-</sup> respecto al tiempo. Solución de NaCl 2.0 M y T= 25 °C.

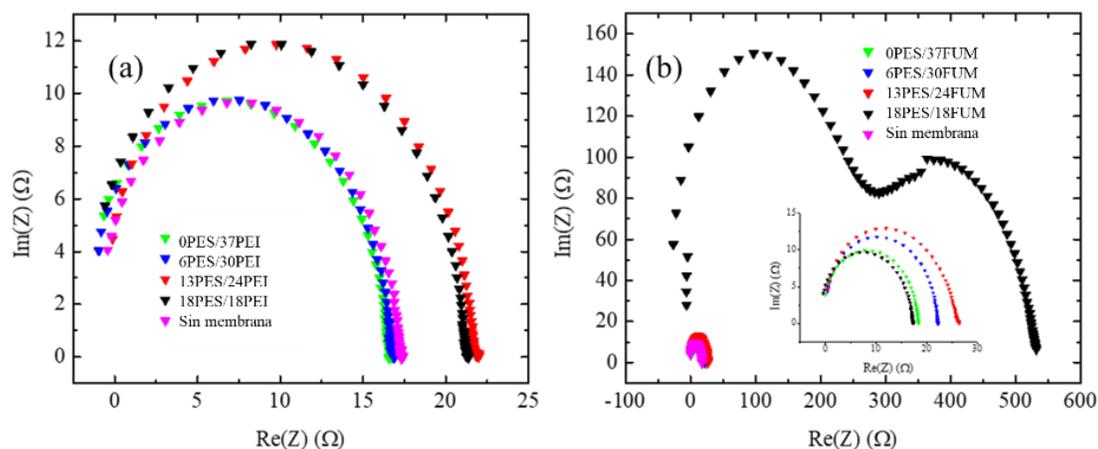
En la **Tabla 9** se muestran los valores de tasa de intercambio para las membranas que contienen Fumion<sup>®</sup>, donde se puede observar que las membranas de 20PES/27FUM y 13PES/24FUM presentaron los valores mayores de tasa de intercambio; sin embargo, cabe destacar que la membrana de 0PES/37PEI está un orden de magnitud mayor y concuerda con los resultados de CII. El análisis para esta serie de membranas concluye que la de 20PES/27FUM y la de 4% presentan una mayor rugosidad en la superficie y esto se debe a la presencia de poliétersulfona. Sin embargo, en las de 3% Fumion<sup>®</sup> la cantidad de grupos amina es baja, lo cual impacta en el desempeño de esta membrana es por ello que el valor de HIER es el menor.

**Tabla 9.** Valores de tasa de intercambio de iones hidróxido para membranas conteniendo Fumion®.

Membrana	HIER ( $\frac{OH^-}{cm^2 \cdot \mu m \cdot min}$ )
0PES/37FUM	$2.86 \times 10^{18}$
6PES/30FUM	$1.43 \times 10^{19}$
13PES/24FUM	$1.05 \times 10^{19}$
18PES/18FUM	$5.88 \times 10^{18}$

### 5.2.9. Conductividad de iones hidróxido (OH<sup>-</sup>)

La conductividad aniónica de las membranas desarrolladas utilizando diferentes ionómeros se caracterizó mediante espectroscopia de impedancia electroquímica. En la **Figura 43**, se muestran los diagramas de Nyquist, donde se observa que a medida que disminuye la cantidad de polímero conductor, la resistencia del sistema aumenta. Esto concuerda con la composición de las membranas desarrolladas, a pesar de que las membranas que contienen PEI y Fumion® presentan valores de CII similares. Las membranas de Fumion® son más conductivas que su análoga de PEI, a excepción de la membrana con 3 % de PEI presenta una conductividad mayor; el resultado anterior se puede deber a que existe una mejor compatibilidad entre el PES y el ionómero comercial, provocando así un efecto de solapamiento con los cationes del ionómero.



**Figura 43.** Diagramas de Nyquist para las membranas sintetizadas: (a) con PEI y (b) con Fumion®. Solución de NaOH 1.0 M y T = 25 °C.

En la **Tabla 10**, se muestran los valores de conductividad para las membranas que contienen Fumion<sup>®</sup>, donde se observa que a menor cantidad de Fumion<sup>®</sup> la conductividad disminuye, siendo algo esperado por la composición química ya que hay una menor cantidad de grupos amina como se demostró por análisis termogravimétrico.<sup>62</sup> Sin embargo, para las membranas que contienen PEI el comportamiento es aleatorio, ya que la membrana que contiene una mayor cantidad de PEI presenta una mayor conductividad. No obstante, la membrana con 6PES/30PEI presenta el valor más bajo para este tipo de membranas. Cabe destacar que la membrana con 18PES/18PEI presenta un valor de conductividad alto para esta serie de membranas, esto se debe a que las membranas que contienen PVDF/PES/PEI presentaron menor compatibilidad al momento de su preparación y esta característica favorece la formación de microfases o separación de fases, lo cual provoca que el ion se transporte de un lado a otro.

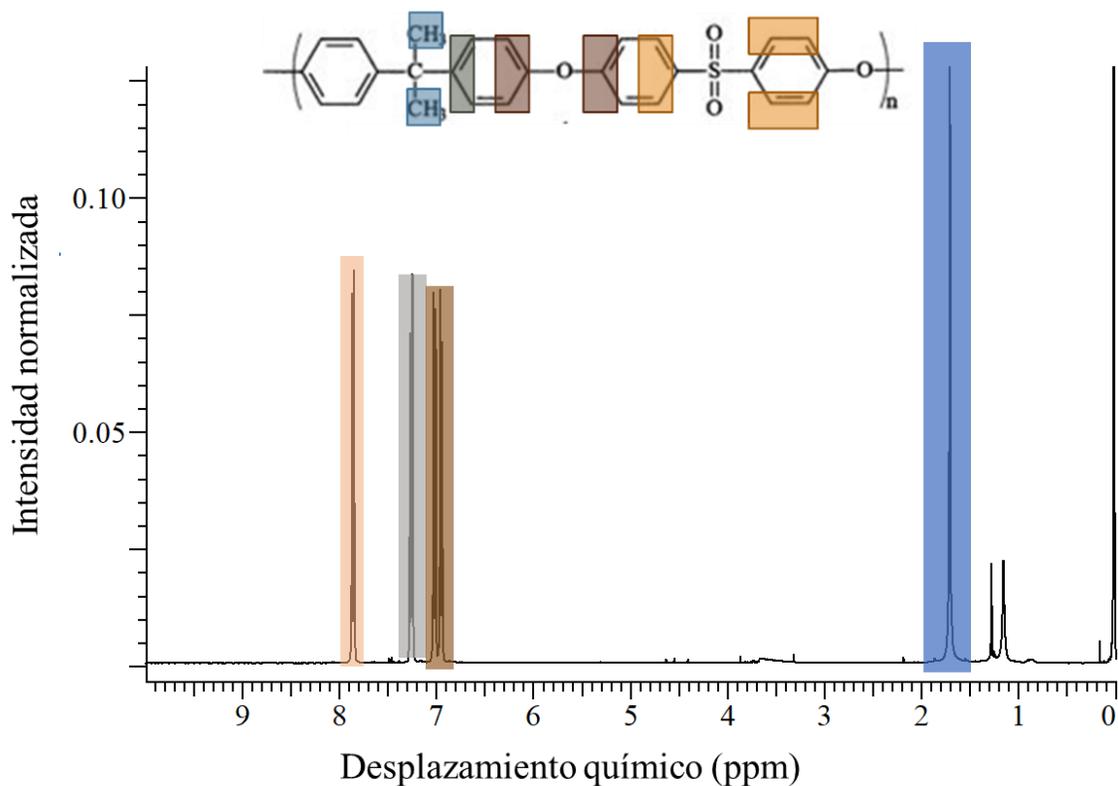
**Tabla 10.** Valores de conductividad para membranas desarrolladas conteniendo PEI y Fumion<sup>®</sup>.

Serie PEI		Serie Fumion <sup>®</sup>	
Membrana	$\sigma$ (mS cm <sup>-1</sup> )	Membrana	$\sigma$ (mS cm <sup>-1</sup> )
0PES/37PEI	1.5383	0PES/37FUM	1.419
6PES/30PEI	0.3447	6PES/30FUM	0.6158
13PES/24PEI	0.5219	13PES/24FUM	0.2378
18PES/18PEI	0.9275	18PES/18FUM	0.0046

### 5.3. Funcionalización de Polisulfona

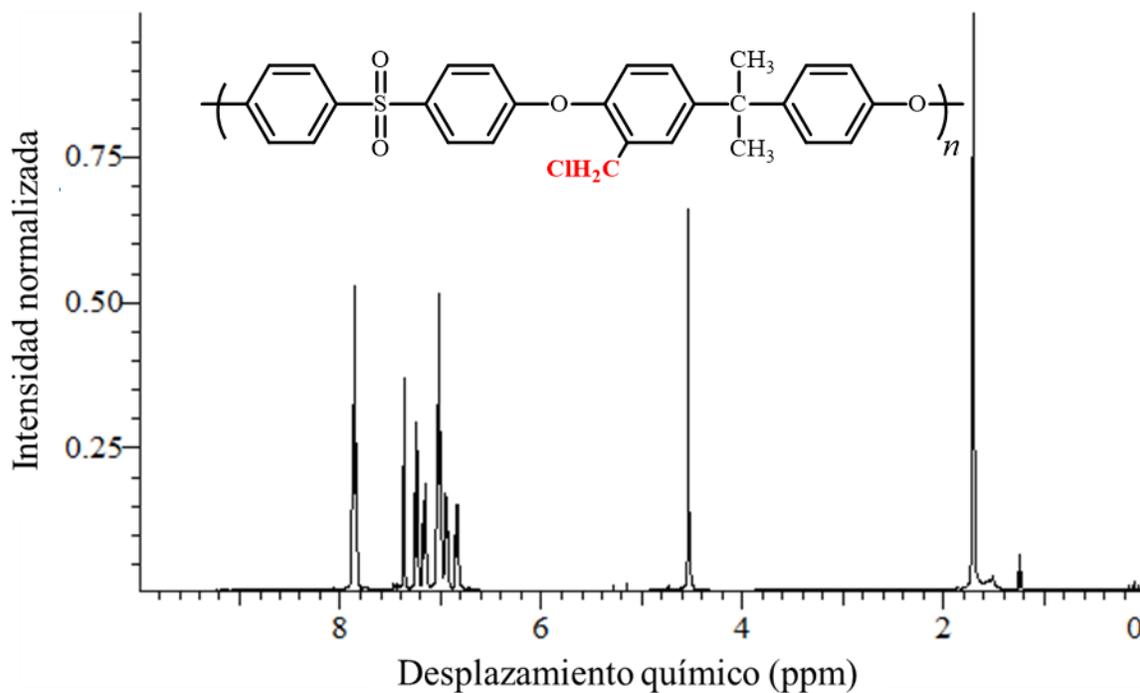
La polisulfona fue modificada de acuerdo con la metodología reportada por Pérez-Prior,<sup>65</sup> utilizando paraformaldehído como agente de clorometilación y cloruro de trimetilsilano. En la **Figura 44** se muestra el espectro de RMN-<sup>1</sup>H para la polisulfona sin modificar, donde cabe resaltar la señal a 1.8 ppm, perteneciente a los hidrógenos del

isopropilo de la polisulfona, para diferenciar los hidrógenos de anillos aromáticos, los más desprotegidos son los que aparecen a un desplazamiento químico de 7 ppm, debido a la desprotección del oxígeno.



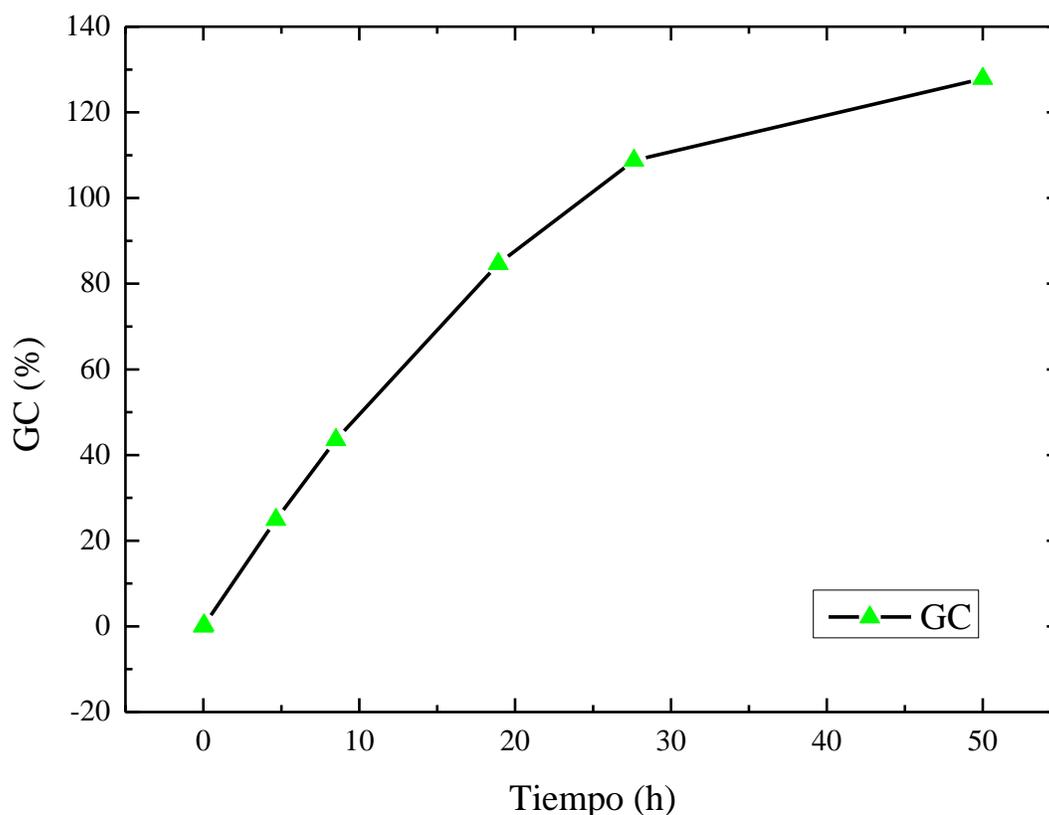
**Figura 44.** Espectro de RMN-<sup>1</sup>H para la polisulfona sin modificar en CDCl<sub>3</sub>.

En la **Figura 45** se muestra el espectro de RMN-<sup>1</sup>H para la polisulfona clorometilada (PSf-Cl), donde cabe destacar la señal que aparece a 4.5 ppm corresponde a los hidrógenos del carbono enlazado al cloro, debido a la modificación de la cadena principal de polisulfona. Esta señal aparece a un valor de desplazamiento químico mayor debido a el efecto electronegativo del cloro presente en el polímero.



**Figura 45.** Espectro de RMN- $^1\text{H}$  para la polisulfona clorometilada en  $\text{CDCl}_3$ .

Para optimizar los tiempos de reacción, se llevó a cabo un estudio del grado de clorometilación con respecto al tiempo, ya que con la técnica de resonancia magnética nuclear se puede calcular el grado de funcionalización de la cadena principal. En la **Figura 46** se puede observar que a 40 h de reacción se logra alcanzar un 100% de funcionalización, en caso de que se pase este valor se lleva a cabo una disustitución del anillo aromático, para esta etapa del proyecto se plantea funcionalizar hasta un 60%.



**Figura 46.** Gráfica de grado de clorometilación con respecto al tiempo para la polisulfona.

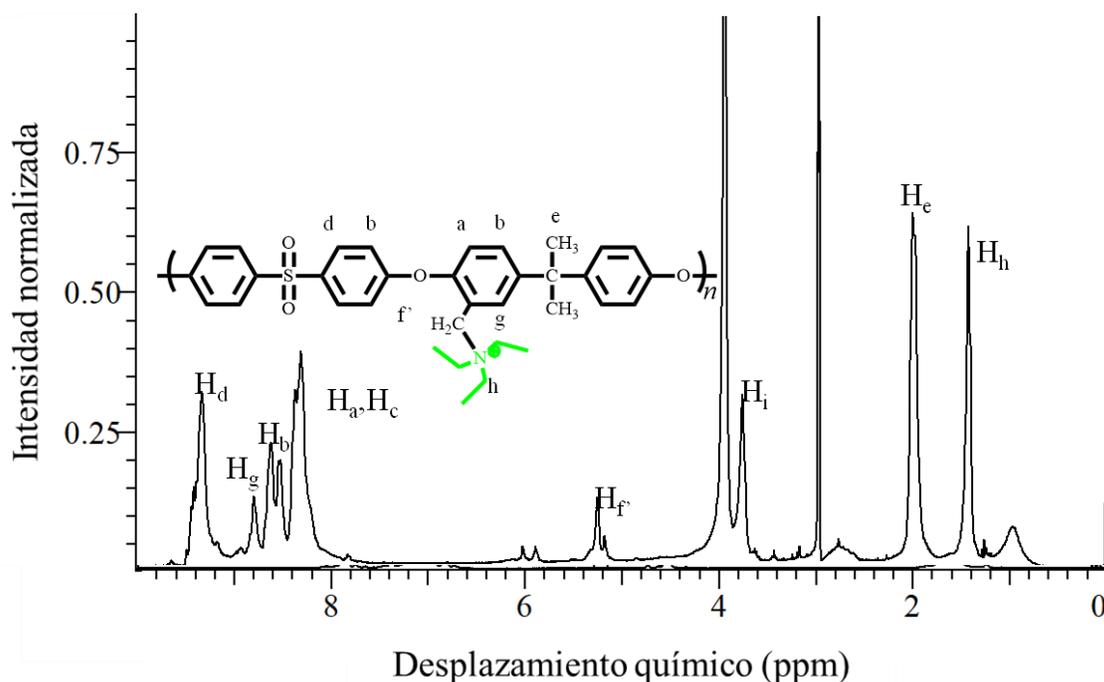
#### 5.4. Cuaternización de PSf-Cl

Para evaluar cómo afecta la incorporación del grupo amina en las membranas, se desarrollaron membranas mediante una vía química y una vía física o de impregnación, en ambos casos se obtuvieron membranas de fácil manejo; En la **Tabla 11** se observa las diferentes membranas desarrolladas y la nomenclatura que se les asigna, así como los valores de espesor en húmedo.

**Tabla 11.** Nomenclatura para las membranas desarrolladas y valores de espesor.

Amina	Modificación física	Espesor ( $\mu\text{m}$ )	Modificación química	Espesor ( $\mu\text{m}$ )
Trietilamina	PSf-F-T	47	PSf-Q-T <sup>+</sup>	57
Trietilendiamina	PSf-F-D	42	PSf-Q-D <sup>+</sup>	45

En la **Figura 47** se muestra el espectro de RMN-<sup>1</sup>H para el polímero cuaternizado, donde se observa que la señal correspondiente al metileno del grupo clorometilo, se desplaza a menores valores de desplazamiento químico y además se desdobra en dos picos, esto se debe a que la reacción no se llevó a cabo en un rendimiento alto. Por otra parte, en 3.2 ppm aparece una señal nueva, que corresponde a los metilenos de la trietilamina que se incorporó a los grupos colgantes durante la reacción de sustitución. Además, aparece la señal de los metilos del compuesto de la trietilamina, con un desplazamiento químico de 1 ppm. El espectro del polímero cuaternizado se obtuvo en DMSO-d<sub>6</sub>, es por ello que en 3.4 ppm aparece la señal de H<sub>2</sub>O del solvente y en 2.54 ppm se observa el cuarteto del DMSO-d<sub>6</sub> residual.



**Figura 47.** Espectro de RMN-<sup>1</sup>H para la polisulfona cuaternizada en DMSO-d<sub>6</sub>.

5.4.1. Espectroscopía de infrarrojo para MIA de polisulfona modificada física y químicamente.

La estructura química de estas membranas se corroboró mediante IR. En la **Figura 48** se muestran los espectros de IR para PSf y para PSf-Cl, donde básicamente se presentan

señales similares en las que destacan que ambos presentan señales por  $3040\text{ cm}^{-1}$ , misma que se atribuye al estiramiento C-H característico de alquenos presentes en anillos aromáticos, así mismo el pico en  $2990\text{ cm}^{-1}$  se asigna al estiramiento C-H de compuestos alifáticos. Además, ambos polímeros presentan los picos característicos del enlace C=C que aparecen aproximadamente en una zona de entre los  $1500\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$  y en  $1250\text{ cm}^{-1}$ , aproximadamente y en  $1000\text{ cm}^{-1}$  aparece la banda atribuida al estiramiento de S=O, del grupo sulfona del polímero. La evidencia de la incorporación del Cl al polímero es el cambio que existe en las bandas de absorción que se encuentran entre los  $800\text{ cm}^{-1}$  y  $700\text{ cm}^{-1}$ , donde se observa que existe un cambio mínimo en la forma de las bandas y es atribuido al enlace C-Cl.

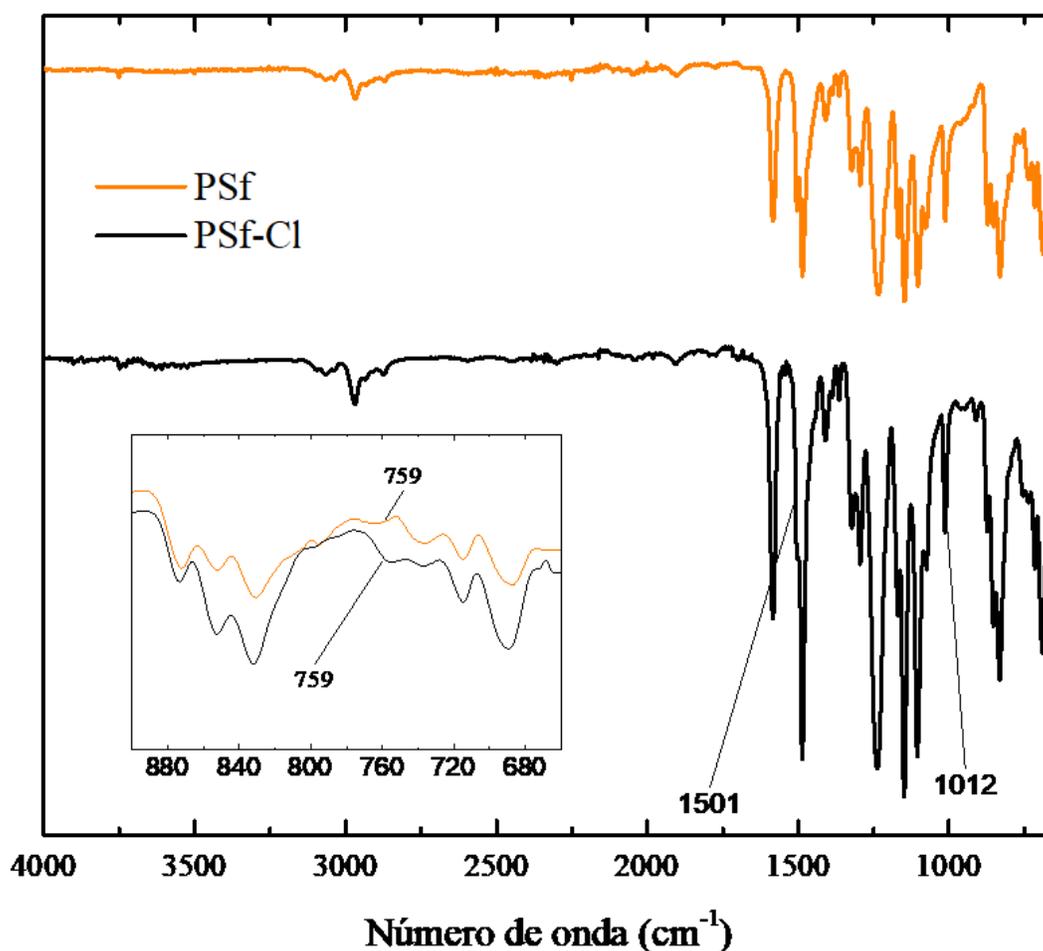
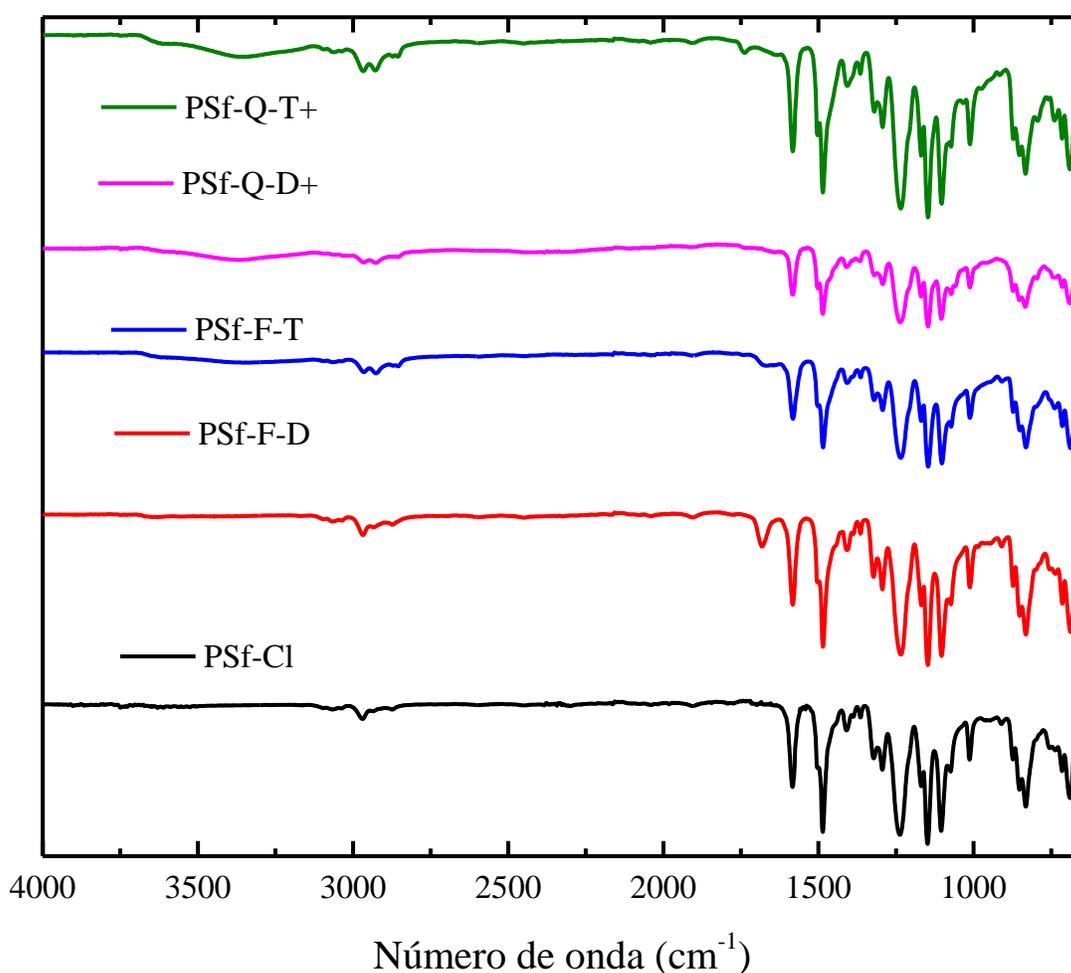


Figura 48. Espectros de infrarrojo de PSf y PSf-Cl.

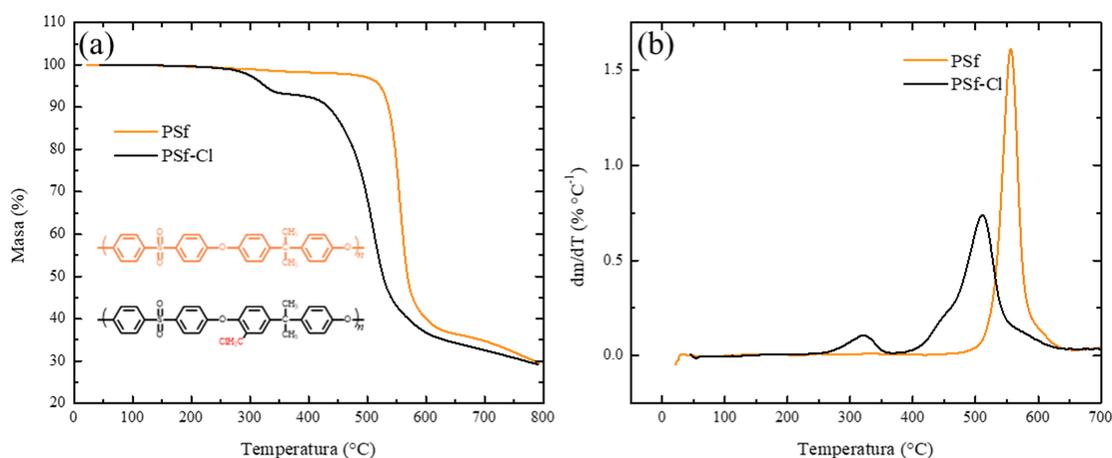
En la **Figura 49** se muestran los espectros para los casos donde se incorpora el grupo funcional amina de manera física y de forma química. En el caso de los polímeros con modificación química, se observa una deformación en la zona de  $3300\text{ cm}^{-1}$ , la cual se atribuye a la presencia de agua y esto es debido a que el grupo amina está en el polímero como grupo colgante, en forma de amina cuaternaria, la cual la vuelve hidrofílica y es capaz de absorber agua del medio ambiente; en cambio, cuando se llevó a cabo de una manera física no absorben gran cantidad de agua y se infiere a que no hay una gran cantidad de aminas en forma de catión.



**Figura 49.** Espectros de infrarrojo para MIA conteniendo PSf modificada.

#### 5.4.2. Análisis termogravimétrico para MIA con polisulfona funcionalizada

Para estudiar la estabilidad térmica y la modificación al polímero comercial se llevó a cabo un estudio de TGA. En la **Figura 50** se puede observar tanto el análisis térmico como la derivada, donde es evidente una modificación al polímero comercial, ya que aproximadamente a 327 °C se observa una pérdida, esto se debe a la inclusión del grupo  $\text{CH}_2\text{Cl}$  como grupo colgante, volviéndose heterogénea la estructura del polímero y con ello una disminución de su estabilidad térmica. La pérdida, aproximadamente a 528 °C es debido a la descomposición total del polímero, la cual es predominante en el mismo sin modificar.

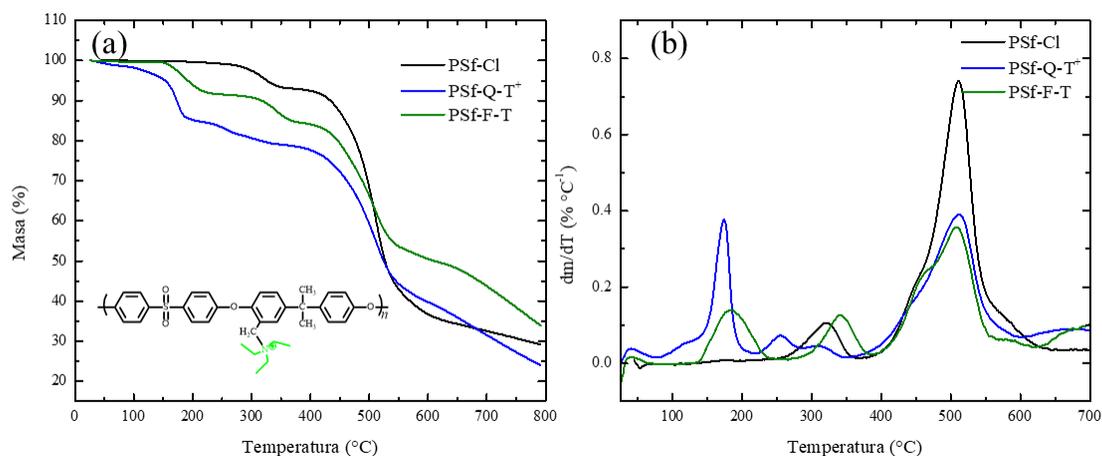


**Figura 50.** Termogramas de PSf y PSf-Cl. Velocidad de calentamiento 20 °C min<sup>-1</sup>, en atmósfera de N<sub>2</sub>.

#### 5.4.3. Análisis termogravimétrico evaluando la variación de la incorporación del grupo amina.

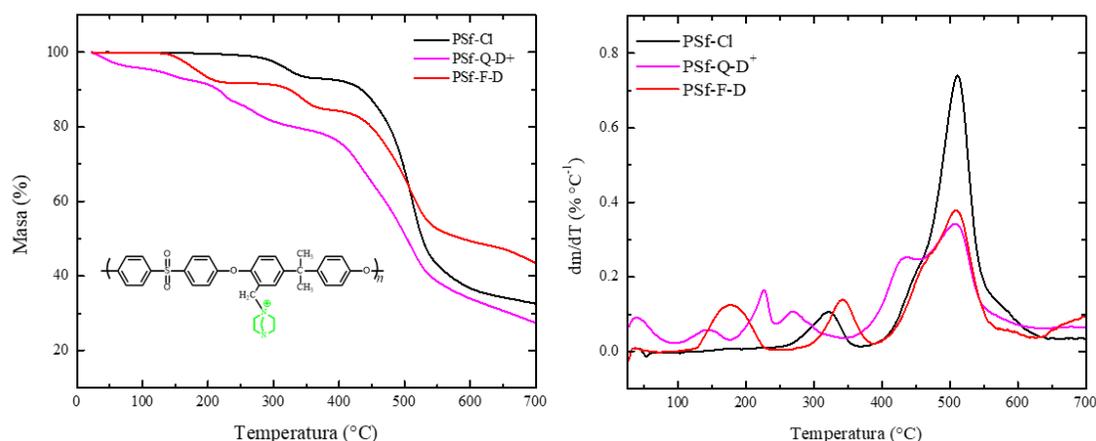
Para evaluar el efecto de la incorporación del grupo amina en diferentes formas, se realizó análisis térmico a las membranas desarrolladas. En la **Figura 51 (a)** se observa el caso de la incorporación de trietilamina, donde PSf-Q-T<sup>+</sup> presenta una mayor incorporación de grupos amina, corroborando con lo obtenido con infrarrojo, donde se observa que la modificación de una manera química presenta una mayor cantidad de agua en comparación a la incorporación por impregnación. Además, el pico en aproximadamente 180 °C, el cual es atribuido a la descomposición de grupo amina, en el caso de la modificación por impregnación se infiere que el grupo  $\text{CH}_2\text{Cl}$ , que sigue presente en abundancia en

comparación al otro método de incorporación. Debido que a 330 °C presenta una pérdida de 9.81 % en peso. En la **Figura 51 (b)** se observa las derivadas donde se identifica la temperatura máxima de descomposición para la primera etapa para PSf-Q-T<sup>+</sup> se encuentra a 178 °C.



**Figura 51.** Termogramas de PSf-Q-T<sup>+</sup> y PSf-F-T. Velocidad de calentamiento 20 °C min<sup>-1</sup>, en atmósfera de N<sub>2</sub>.

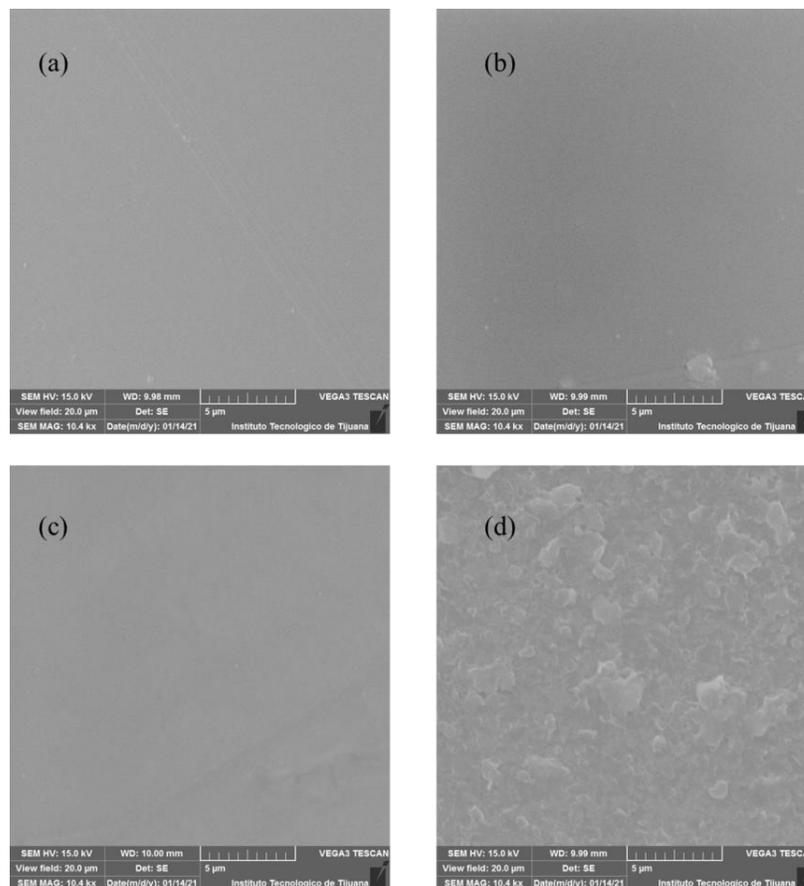
En el caso de las membranas que contienen trietilendiamina, para PSf-Q-D<sup>+</sup> se puede observar la presencia de restos de agua, debido a que en la **Figura 52 (b)** se observa que existen etapas de descomposición por debajo de 100 °C. Para este caso, la pérdida del grupo amina se presenta aproximadamente a 220 °C, y esto se debe a la estructura química de esta amina, a pesar de ser igual que una amina terciaria como trietilamina; sin embargo, en la trietilendiamina sus nitrógenos pertenecen a un ciclo, lo cual la vuelve químicamente más estable en comparación con trietilamina. Para el caso de PSf-F-D se observa que de manera similar a la PSf-F-T, donde la incorporación del grupo amino no es eficiente, debido a la abundancia del pico de pérdida atribuido al CH<sub>2</sub>Cl, como se observa en la **Figura 52**.



**Figura 52.** Termogramas de PSf-Q-D<sup>+</sup> y PSf-F-D. Velocidad de calentamiento 20 °C min<sup>-1</sup>, en atmósfera de N<sub>2</sub>.

#### 5.4.4. Microscopía electrónica de barrido para membranas desarrolladas variando el grado de funcionalización

En la **Figura 53** se observan las micrografías para las membranas desarrolladas variando el tipo de amina durante la cuaternización. Se puede observar que las membranas PSf-Q-T<sup>+</sup> y PSf-Q-D<sup>+</sup> presentan una superficie homogénea, en comparación con las membranas que fueron sometidas a un proceso de modificación superficial (**Figura 53b y d**); se observa que estas membranas presentan un superficie heterogénea y rugosa, y esto se relaciona con el método de preparación de las membranas, ya que se someten a una temperatura elevada, una vez que se prepara la membrana, y esto puede favorecer una modificación en la morfología de la superficie.



**Figura 53.** Micrografías de las MIAs desarrolladas: (a) PSf-Q-T<sup>+</sup>, (b) PSf-F-T, (c) PSf-Q-D<sup>+</sup> y (d) PSf-F-D.

#### 5.4.5. Capacidad de intercambio iónico de MIA con polisulfona funcionalizada

En la **Tabla 12** se muestran los valores de CII para este tipo de membranas, donde se puede realizar el estudio comparativo nuevamente del método de inclusión del grupo amina. Se puede observar lo mismo que anteriores caracterizaciones, donde la modificación química es más eficiente que con el método de impregnación, para el caso de comparación entre PSf-Q-T<sup>+</sup> y PSf-Q-D<sup>+</sup> la diferencia del valores de CII se debe a que la trietilendiamina contiene dos aminas en su estructura y es capaz de funcionar como entrecruzante iónico y lograr la formación de dos cationes cuaternarios, en comparación a la trietilamina que solo contiene uno.<sup>93</sup>

**Tabla 12.** Valores de CII para membranas con polisulfona funcionalizada.

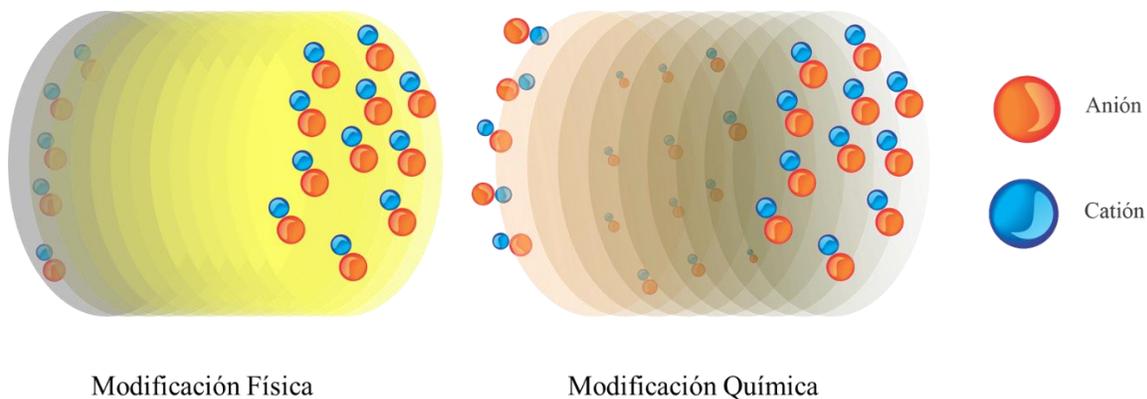
Membrana	CII (meq m <sup>-2</sup> )
PSf-Q-T <sup>+</sup>	3425
PSf-F-T	3410
PSf-Q-D <sup>+</sup>	3438
PSf-F-D	3400

#### 5.4.6. Conductividad de iones hidróxido (OH<sup>-</sup>) de MIA con polisulfona funcionalizada

Para estudiar el efecto de cuaternización y el tipo de amina terciaria, las membranas se caracterizaron mediante espectroscopia de impedancia electroquímica. En la **Tabla 13** se muestran los valores, de dos análisis diferentes, el primero es que las membranas que se desarrollaron a partir de un método de cuaternización químico presentan un valor mayor de conductividad, en comparación con las membranas modificadas con impregnación física. Esto se debe a que la distribución de los grupos amina cuaternarios en las membranas PSf-Q-T<sup>+</sup> y PSf-Q-D<sup>+</sup> es de una manera uniforme a través de todo el espesor, en cambio para las membranas PSf-F-T y PSf-F-D, se asume que solo tienen una modificación en la superficie, no permite una transferencia de iones de manera eficiente. Como se muestra en la **Figura 54**.

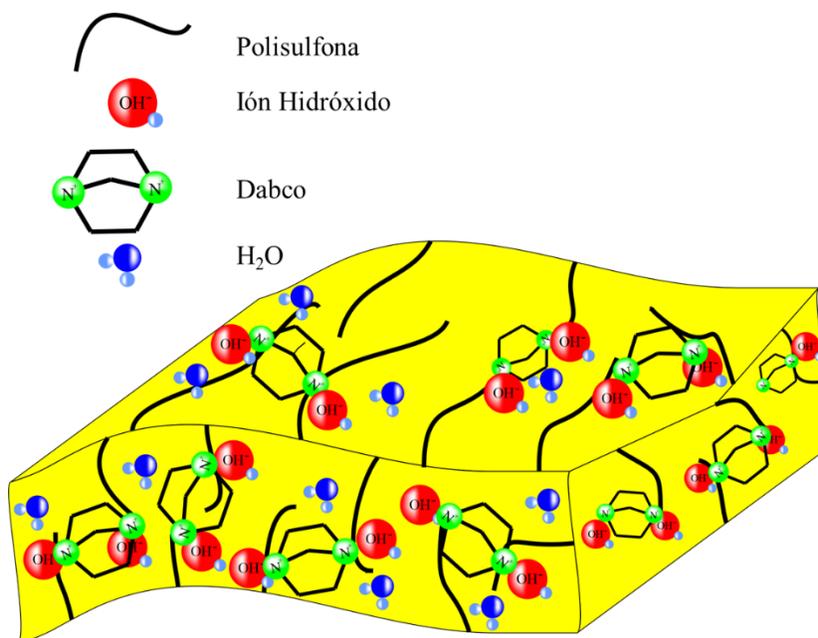
**Tabla 13.** Valores conductividad aniónica para membranas desarrolladas con PSf-Cl.

Membrana	$\sigma$ (mS cm <sup>-1</sup> )
PSf-Q-T <sup>+</sup>	0.7365
PSf-F-T	1.20x10 <sup>-3</sup>
PSf-Q-D <sup>+</sup>	9.6028
PSf-F-D	2.18x10 <sup>-3</sup>



**Figura 54.** Transporte de iones hidróxido a través de membranas modificadas de manera física y química.

Por otro lado, cabe resaltar la diferencia de conductividades entre las membranas que contienen trietilamina y DABCO: las membranas desarrolladas incorporando DABCO tienen valor de conductividad mayor y esto es acorde con lo esperado, ya que este compuesto es una diamina, la cual puede entrecruzar y formar dos cationes por cada equivalente de DABCO<sup>94</sup>, a diferencia con la trietilamina, que solo puede formar un catión por cada equivalente de trietilamina. En la **Figura 55** se esquematiza este efecto.



**Figura 55.** Representación de entrecruzamiento de cadenas de PSf mediante DABCO.

5.4.7. Absorción e hinchamiento de membranas que contienen polisulfona funcionalizada

En la **Tabla 14** se resumen los resultados para membranas a partir de PSf-x-Cl y se puede observar que las membranas obtenidas mediante una modificación química presentan una mayor absorción de agua, y esto se debe a que, de acuerdo con la CII, tienen una mayor cantidad de grupos cationicos disponibles, los cuales pueden retener una mayor cantidad de agua; sin embargo, cabe destacar que las membranas no presentan una deformación en su volumen, lo cual es apto para este tipo de uso, ya que se mantiene la integridad mecánica de la membrana. Los valores se obtuvieron con la Ecuaciones 9 y 10.

$$\text{Absorción de agua} = \frac{m_{Hum} - m_{Sec}}{m_{Sec}} * 100 \quad (9)$$

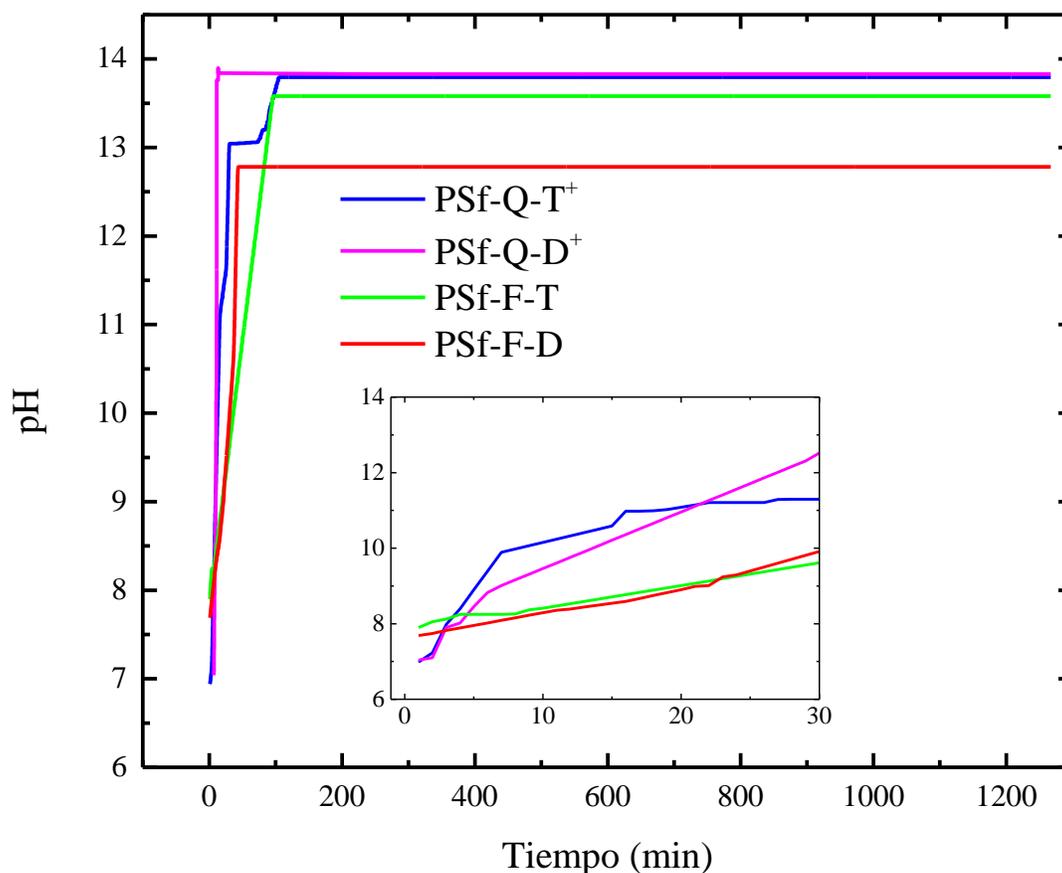
$$\text{Hinchamiento} = \frac{L_{Hum} - L_{Sec}}{L_{Sec}} * 100 \quad (10)$$

**Tabla 14.** Valores de absorción de agua e hinchamiento a base de polisulfona funcionalizada.

Membrana	Absorción de agua (%)	Hinchamiento (%)
PSf-Q-T <sup>+</sup>	30.0	2.3
PSf-F-T	5.5	5.2
PSf-Q-D <sup>+</sup>	39.8	---
PSf-F-D	1.3	6.45

5.4.8. Tasa de intercambio OH<sup>-</sup>

Para estudiar el desempeño de las membranas, simulando un proceso de una CCEPIA, se usa el método de tasa de intercambio de OH<sup>-</sup>. Para este tipo de caracterización se distinguen dos zonas importantes, la primera de ellas es estudiar el comportamiento en periodos de tiempo largos, donde cabe resaltar que ambas membranas modificadas de manera química alcanzan un valor de pH cercano a 14, lo cual sería lo esperado para este tipo de membranas. Por otro lado, en lapsos cortos, las membranas con modificación física presentan un valor de la pendiente menor, lo cual implica que presentan una velocidad menor de transferencia de iones OH<sup>-</sup>, como se observa en la **Figura 56**.



**Figura 56.** Tasa de intercambio de iones  $\text{OH}^-$  de membranas de PSf modificada a 25 °C. Inserto intervalo de tiempo de 0 a 30 min.

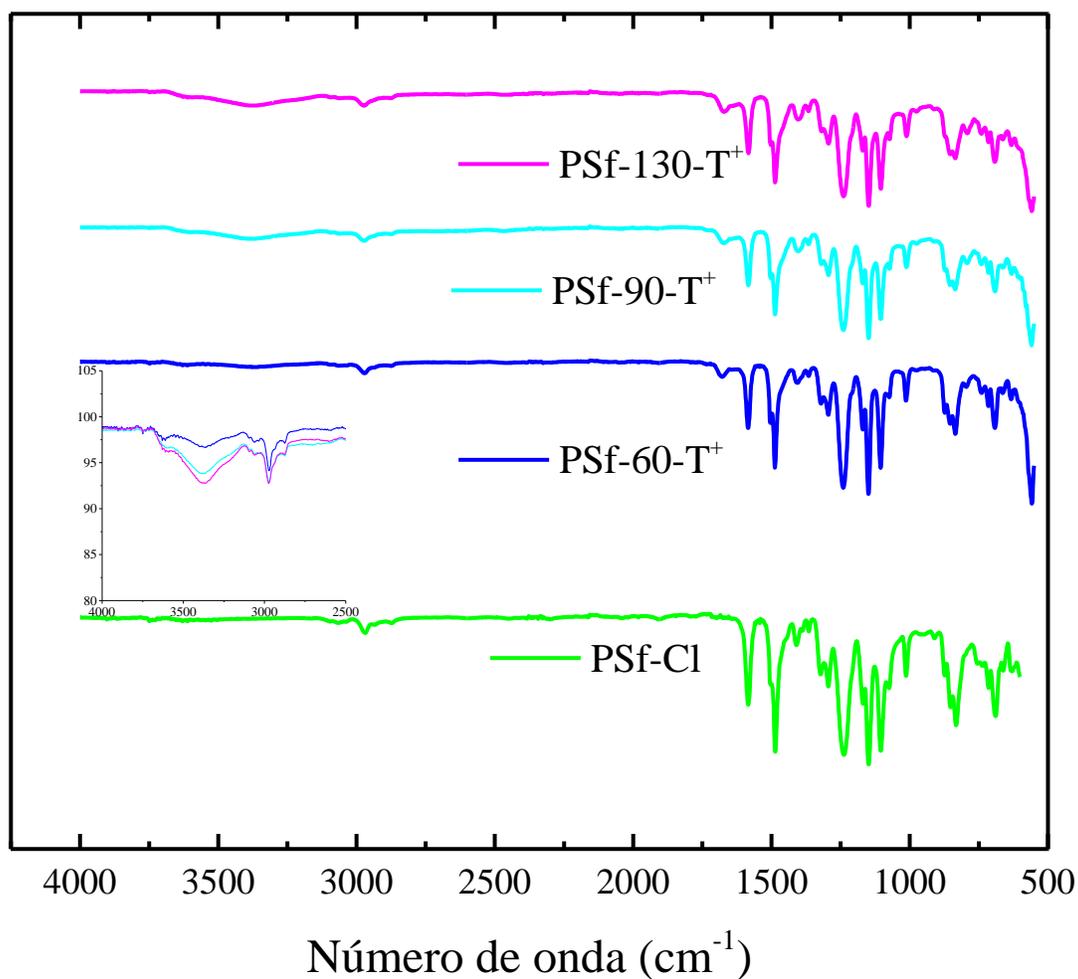
### 5.5. Variación del grado funcionalización de PSf-Cl

Se desarrollaron tres distintos tipos de membranas cambiando el grado de funcionalización para estudiar su efecto sobre el desempeño de la membrana. En principio a mayor grado de funcionalización mayor cantidad de grupos amonio cuaternarios presentes en la membrana. Para este estudio se utilizaron los polímeros con grados de funcionalización del 60% (PSf-60), 95% (PSf-95) y 130% (PSf-130).

Posteriormente, la PSf-Cl fue cuaternizada mediante grupos amonio cuaternarios utilizando trietilamina por un método químico. Resultados previos de la sección 5.4 de este trabajo demostraron que las membranas que se desarrollaron a partir de este método mostraron mejores resultados en comparación a un método físico.

#### 5.5.1. Espectroscopía de infrarrojo de MIA's variando el grado de PSf-Cl

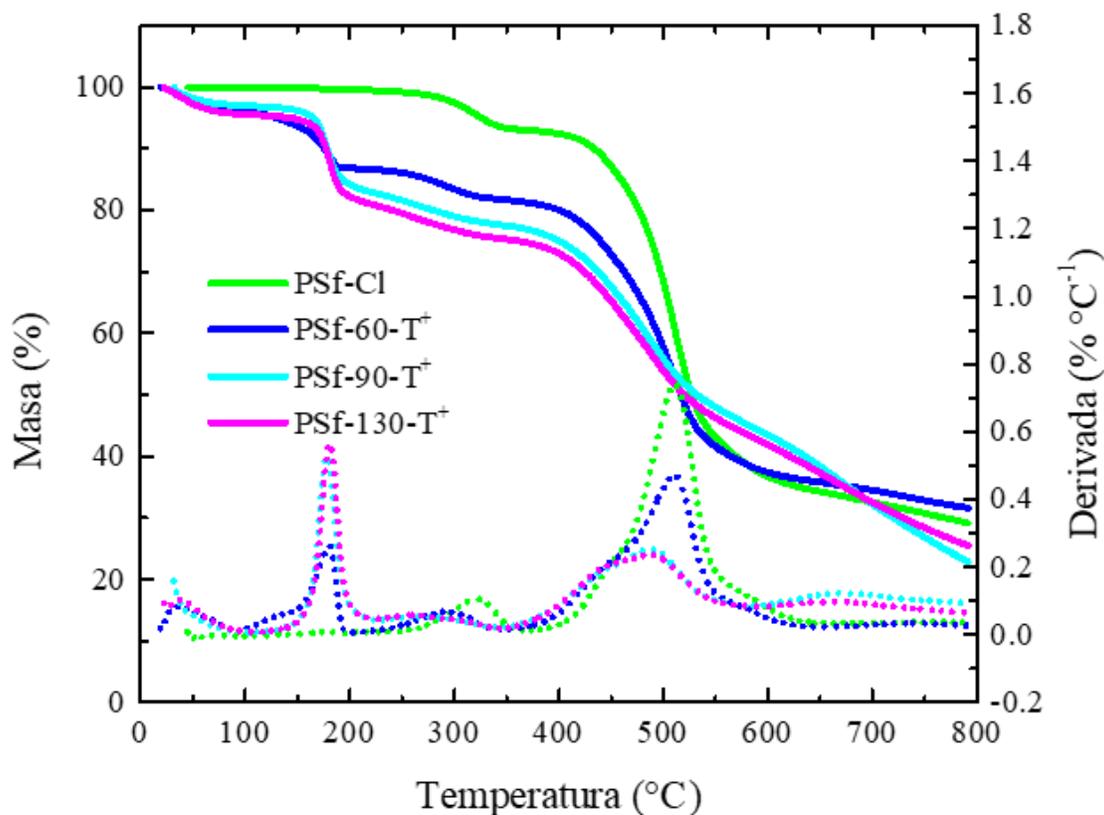
En la **Figura 57** se muestran los espectros de FT-IR. Todos los polímeros presentan una señal a  $3040\text{ cm}^{-1}$ , la cual se atribuye al estiramiento C-H característico de alquenos debido a la presencia de anillos aromáticos, así mismo en  $2990\text{ cm}^{-1}$  está presente un pico de absorción característico de compuestos alifáticos, es el estiramiento C-H. Además, presentan el pico característico del enlace C=C, que aparece aproximadamente en la región de entre los  $1500\text{ cm}^{-1}$  y  $1400\text{ cm}^{-1}$ , y entre  $1250\text{ cm}^{-1}$  y  $1000\text{ cm}^{-1}$ , aproximadamente, aparece la banda atribuida al estiramiento de S=O del grupo sulfona del polímero. La evidencia de la incorporación del Cl al polímero es el cambio de que existe en las bandas de absorción que se encuentran entre los  $800\text{ cm}^{-1}$  y  $700\text{ cm}^{-1}$ , y se asigna al enlace C-Cl. Sin embargo, cuando se varía el grado de funcionalización y se cuaterniza con trietilamina, aparece una banda aproximadamente a  $3300\text{ cm}^{-1}$ , la cual se atribuye a la presencia de  $\text{H}_2\text{O}$  absorbida por contener cationes del tipo  $-\text{N}^+-\text{R}_3$ . Cabe resaltar que, al aumentar del grado de funcionalización, aumenta la banda a  $3300\text{ cm}^{-1}$ , la cual se atribuye a la presencia de cationes amonio cuaternarios



**Figura 57.** Espectros de infrarrojo para membranas desarrolladas variando el grado de funcionalización.

#### 5.5.2. Análisis termogravimétrico de MIA variando PSf-Cl.

En la **Figura 58** se muestran los termogramas para las membranas variando el grado de funcionalización de PSf-Cl. Como se mencionó previamente, el polímero funcionalizado con grupos clorometilo presenta una pérdida a 320 °C, mientras que en el polímero cuaternizado esta pérdida se minimiza y aparece un nuevo pico, aproximadamente a 180 °C, el cual se le atribuye a la pérdida de grupos amina, y se observa la tendencia que a medida que aumenta el grado de funcionalización esta pérdida aumenta.<sup>95</sup> En este párrafo se menciona PSf-Cl



**Figura 58.** Termogramas de PSf-Cl, PSf-60-T<sup>+</sup>, PSf-90-T<sup>+</sup> y PSf-130-T<sup>+</sup>. Velocidad de calentamiento 20 °C min<sup>-1</sup>, en atmósfera de N<sub>2</sub>.

### 5.5.3. Capacidad de intercambio iónico para membranas desarrolladas variando grado de funcionalización para PSf-Cl

En la **Tabla 15** se observa la tendencia que a medida que aumenta el grado de funcionalización la CII aumenta, esto se debe a que existe una mayor cantidad de grupos amonio cuaternarios debido a que se aumenta la cantidad de grupos clorometilo. Lo cual provoca una mayor incorporación de aminas cuaternarias. Esto siendo lo esperado para este estudio. Por otro lado, se puede observar que los valores de CII son similares para las membranas con 90 y 130 % de funcionalización, lo cual es congruente con la pérdida observada en TGA, que se observaron aproximadamente a 180 °C siendo muy similares para estas dos membranas.

**Tabla 15.** Valores de CII para membranas desarrolladas variando grado de funcionalización.

Membrana	CII (meq m <sup>-2</sup> )
PSf-60-T <sup>+</sup>	3410
PSf-90-T <sup>+</sup>	3420
PSf-130-T <sup>+</sup>	3423

#### 5.5.4. Conductividad de iones OH<sup>-</sup> para membranas variando el grado de funcionalización de PSf-Cl

Los valores de conductividad para este tipo de membranas (**Tabla 16**) concuerdan con los valores de CII, donde el material con el mayor grado de funcionalización PSf-130-T<sup>+</sup> presenta un mayor valor de conductividad con respecto a PSf-60-T<sup>+</sup>, siendo un comportamiento esperado. Debido a que el grado de funcionalización con grupos clorometilo permitirá que exista un mayor grado de sustitución con la trietilamina. Repercutiendo de manera directa en la cantidad de grupos catiónicos.

**Tabla 16.** Valores de conductividad aniónica para membranas desarrolladas con diferente grado de funcionalización.

Membrana	$\sigma$ (mS cm <sup>-1</sup> )
PSf-60-T <sup>+</sup>	0.7365
PSf-90-T <sup>+</sup>	1.9448
PSf-130-T <sup>+</sup>	2.4487

#### 5.5.5. Absorción de agua e hinchamiento para membranas desarrolladas variando grado de funcionalización para PSf-Cl

Las membranas con un grado de funcionalización medio y alto presentan valores mayores de absorción de agua (**Tabla 17**), esto es lo esperado, ya que de acuerdo con la CII y el TGA cuentan con una mayor cantidad de grupos catiónicos, los cuales permiten una mayor cantidad de interacciones con moléculas de agua; sin embargo, a pesar de que estas dos membranas son hidrofílicas no modifican su volumen, lo cual es una aportación de la estructura del polímero que se utiliza como esqueleto, además no comprometería la

integridad física del ensamble en condiciones normales de operación del material en una celda de combustible. Los valores se obtuvieron con la Ecuaciones 9 y 10.

$$\text{Absorción de agua} = \frac{m_{Hum} - m_{Sec}}{m_{Sec}} * 100 \quad (9)$$

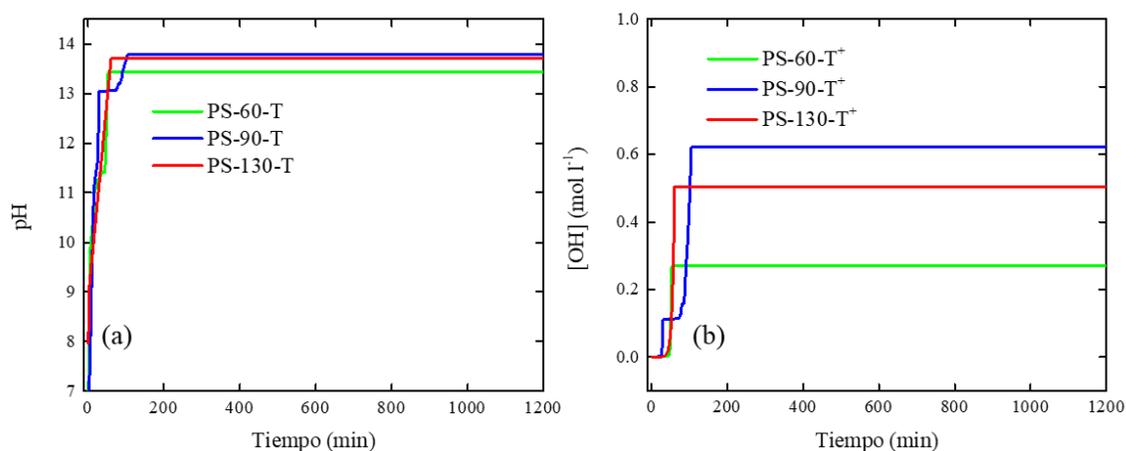
$$\text{Hinchamiento} = \frac{L_{Hum} - L_{Sec}}{L_{Sec}} * 100 \quad (10)$$

**Tabla 17.** Valores de absorción e hinchamiento para membranas con diferente grado de funcionalización.

Membrana	Absorción de agua (%)	Hinchamiento (%)
PSf-60-T <sup>+</sup>	7.85	7.50
PSf-90-T <sup>+</sup>	20.00	2.00
PSf-130-T <sup>+</sup>	23.13	4.65

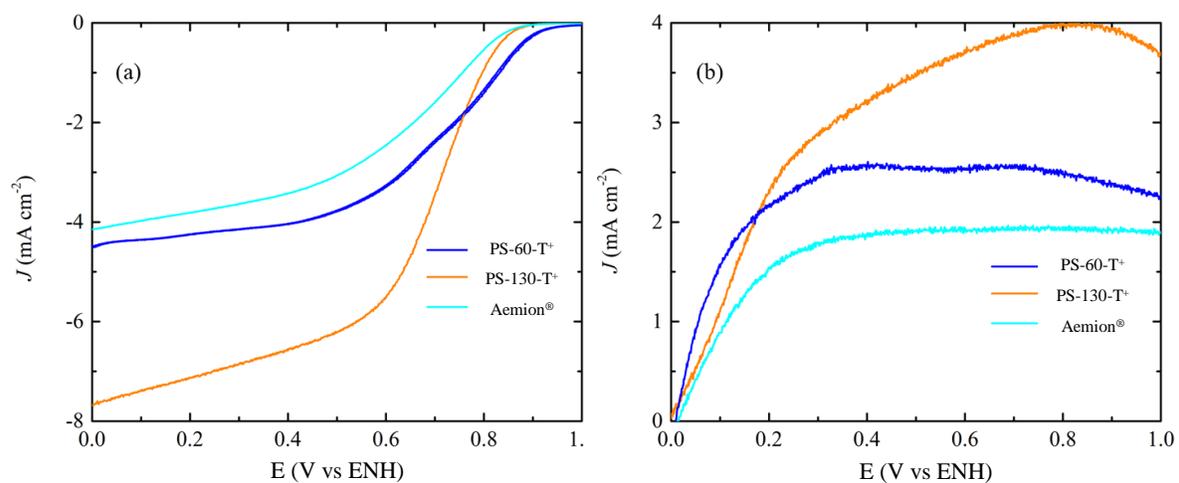
#### 5.5.6. Tasa de intercambio OH<sup>-</sup>

En la **Figura 59 (a)** se muestra la tasa de intercambio para las membranas desarrolladas a partir de PSf-Cl, donde se observa el efecto del grado de funcionalización. Para porcentajes de funcionalización mayores, el valor de pH alcanzado aumenta. En la **Figura 59 (b)** se observa el aumento de la concentración de los iones hidróxido, se tiene una tendencia con respecto al grado de funcionalización a incrementar la concentración al aumentar el grado de funcionalización; sin embargo, el valor intermedio sigue otro comportamiento. Para el caso de PSf-60-T<sup>+</sup> y PSf-130-T<sup>+</sup> se observa un comportamiento similar de las gráficas de la concentración de iones hidróxido, lo cual sugiere que este tipo de membranas presentan un mecanismo para el transporte de iones hidróxido similares.



**Figura 59.** Tasa de intercambio iónico de  $\text{OH}^-$  para las membranas: (a) membranas  $\text{PSf-}x\text{-T}^+$  y (b) concentración de iones  $\text{OH}^-$  respecto al tiempo. Solución de  $\text{NaCl}$  2.0 M y  $T = 25^\circ\text{C}$ .

En la **Figura 60** se muestran los resultados de las pruebas electroquímicas de los ionómeros variando el grado de funcionalización. Se puede observar que, tanto para la RRO como para la ROH, los ionómeros desarrollados presentaron mejor desempeño con respecto a un ionómero comercial de intercambio aniónico; en la RRO ambos ionómeros a base de PSf presentaron mayores densidades de corriente y de manera similar para la ROH y la RRO, el ionómero comercial comenzó la reacción a potenciales mayores en comparación a los ionómeros basados en polisulfona cuaternizada, indicando que es necesario un mayor sobrepotencial para que las reacciones se lleven a cabo en este tipo de celdas. Esto indica que las tintas con los ionómeros desarrollados presentan una mayor conductividad que el ionómero Aemion<sup>®</sup>. El desarrollo de estos ionómeros indica que además de su potencial uso como MIA para una CCEPIA, en este estudio se utilizaron como aglomerantes de catalizadores para el mismo dispositivo, donde se infiere que a partir de los valores de media celda para RRO y ROH, se encuentra que estos ionómeros presentan mejores resultados en la densidad de corriente lo cual implicaría en mayor cantidad de energía generada en la aplicación final. Ya que valores mayores de CII implicarían valores menores de resistencia lo cual sería benéfico para este tipo de tecnología.



**Figura 60.** Curvas de barrido lineal para: (a) RRO en NaOH 0.1 M saturado con O<sub>2</sub> a una velocidad de barrido de 5 mV s<sup>-1</sup> y 1600 RPM. (b) ROH en NaOH 0.1 M saturado con H<sub>2</sub>, a una velocidad de barrido de 10 mV s<sup>-1</sup> y 1600 RPM.

## **VI. CONCLUSIONES**

1. Se maquinó un dispositivo para el desarrollo de membranas densas, en el cual se pudo controlar el espesor en función de la velocidad de moldeo con buena reproducibilidad.
2. Para el desarrollo de MIAs, ya sea con PEI o con ionómero comercial, representa una dificultad para el control del espesor mediante el método de moldeo utilizado.
3. El proceso de activación de las membranas se implementó, ya que en las titulaciones colorimétricas se observó que existió intercambio de iones  $H^+$  y  $OH^-$ .
4. La espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier sugiere que la mezcla física de los polímeros se llevó a cabo, encontrado señales atribuibles a cada polímero como lo son PVDF, PES y PEI.
5. La espectroscopía de infrarrojo con Transformada de Fourier y la espectroscopía de energía dispersiva de rayos X demuestra que la membrana comercial Fumapem contiene nitrógeno en su estructura debido a que presenta una banda de absorción al enlace C-N.
6. La microscopía electrónica de barrido demuestra que las diferentes membranas desarrolladas presentan morfologías superficiales diferentes, a pesar de tener una composición similar, donde también el método de preparación juega un papel importante. La velocidad de migración del solvente durante la inversión de fases puede modificar la superficie de la película polimérica.
7. La espectroscopía de energía dispersiva de rayos X demostró que después del tratamiento de activación de la membrana comercial, no se logró un intercambio completo de los iones  $Br^-$  por iones  $OH^-$ , debido a que la membrana después de haber sido utilizada contiene en su estructura iones  $Br^-$ . Por otra parte, los espectros EDS de las membranas preparadas muestran la presencia de S, N y F, lo cual es consistente con la composición química utilizada.
8. Las membranas que contienen Fumion<sup>®</sup> presentaron menor hinchamiento y menor absorción de agua, en comparación a membranas que contienen PEI y esto es debido a que el polímero PEI es muy hidrófilo y es capaz de generar una gran cantidad de enlaces de hidrógeno.

9. Los estudios térmicos demuestran que a medida que aumenta la cantidad de polímero que provoca el intercambio de iones  $\text{OH}^-$ , la estabilidad térmica disminuye, debido a que la descomposición de grupos amonio, que está reportada a  $180\text{ }^\circ\text{C}$ .
10. Las membranas desarrolladas logran alcanzar, en su mayoría, un pH similar al de la solución alcalina utilizada, lo cual indica que posee una gran transferencia de iones hidróxido.
11. Las membranas desarrolladas que contienen PEI presentan solo una etapa de equilibrio en la transferencia de iones hidróxido, en comparación con las del ionómero comercial, que presentan dos etapas.
12. La funcionalización de polisulfona con cloro se llevó a cabo mediante la clorometilación, obteniendo grados de funcionalización hasta del 130% a 48 h de reacción.
13. Se desarrollaron membranas a partir de polisulfona clorometilada mediante dos métodos distintos, uno químico y otro de impregnación física, y con dos tipos de amina de naturaleza distinta, siendo el método químico el que mejores propiedades aporta a los materiales obtenidos.
14. Las membranas obtenidas a partir del polímero modificado vía método químico presentaron una mayor cantidad de grupos amina en su estructura y esto fue confirmado por infrarrojo y TGA.
15. Las membranas modificadas químicamente presentan una mayor CII, así como una mayor absorción de agua, en comparación con las membranas modificadas de manera física, siendo evidencia que este tipo de modificación es más eficiente.
16. Con respecto al tipo de amina utilizada, las membranas preparadas con polisulfona cuaternizada con DABCO presentaron valores mayores de conductividad iónica y de CII, esto se debe a que este compuesto es una diamina y es capaz de formar entrecruzamiento y con eso aumentar los grupos del tipo amonio cuaternarios en su estructura.
17. Se sintetizaron diferentes ionómeros capaces de realizar tanto la RRO y ROH en media celda para medio alcalino, los cuales mostraron un desempeño mejor comparado con el ionómero comercial.

18. Se encontró que a un mayor grado de funcionalización el ionómero alcanzaba densidades de corrientes mayor, esto se debe a que hay una mayor cantidad de iones hidróxido adsorbido en la interfase, lo cual impacta en un mayor avance de reacción, tanto para la RRO y la ROH.

**VII. REFERENCIAS**

- (1) Zakeri, B.; Syri, S. Electrical Energy Storage Systems: A Comparative Life Cycle Cost Analysis. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2015**, *42*, 569–596.
- (2) Zakaria, Z.; Kamarudin, S. K. A Review of Alkaline Solid Polymer Membrane in the Application of AEM Electrolyzer: Materials and Characterization. *Int. J. Energy Res.* **2021**, *45*, 18337–18354.
- (3) Semarnat. *INFORME DE LA SITUACIÓN DEL MEDIO AMBIENTE EN MÉXICO*; 2019.
- (4) Inventario Nacional de Emisiones de Gases y Compuestos de Efecto Invernadero <https://www.gob.mx/inecc/acciones-y-programas/inventario-nacional-de-emisiones-de-gases-y-compuestos-de-efecto-invernadero> (Consultado en **3 January, 2019**).
- (5) Merle, G.; Wessling, M.; Nijmeijer, K. Anion Exchange Membranes for Alkaline Fuel Cells: A Review. *J. Memb. Sci.* **2011**, *377*, 1–35.
- (6) US Department of Energy. *Vanadium Redox Flow Batteries*; Elsevier Inc., 2012.
- (7) Alotto, P.; Guarnieri, M.; Moro, F. Redox Flow Batteries for the Storage of Renewable Energy: A Review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2014**, *29*, 325–335.
- (8) Coster, E. J.; Myrzik, J. M. A.; Kruimer, B.; Kling, W. L. Integration Issues of Distributed Generation in Distribution Grids. *Proc. IEEE* **2011**, *99*, 28–39.
- (9) Swierczynski, M.; Teodorescu, R.; Rasmussen, C. N.; Rodriguez, P.; Vikelgaard, H. Overview of the Energy Storage Systems for Wind Power Integration Enhancement. *2010 IEEE Int. Symp. Ind. Electron.* **2010**, 3749–3756.
- (10) Vazquez, S.; Lukic, S.; Galvan, E.; Franquelo, L.; Carrasco, J.; Leon, J. Recent Advances on Energy Storage Systems. *IECON 2011 - 37th Annu. Conf. IEEE Ind. Electron. Soc.* **2011**, 4636–4640.
- (11) Leung, P.; Li, X.; Ponce de León, C.; Berlouis, L.; Low, C. T. J.; Walsh, F. C. Progress in Redox Flow Batteries, Remaining Challenges and Their Applications in Energy Storage. *RSC Adv.* **2012**, *2*, 10125.
- (12) Perry, M. L.; Weber, A. Z. Advanced Redox-Flow Batteries: A Perspective. *J. Electrochem. Soc.* **2016**, *163*, A5064–A5067.
- (13) Lenz, B.; Komsiyiska, L.; Hammer, E.-M.; Turker, B.; Arroyo Klein, S. Modeling a

- Vanadium Redox Flow Battery System for Large Scale Applications. *Energy Convers. Manag.* **2012**, *66*, 26–32.
- (14) Li, L.; Kim, S.; Wang, W.; Vijayakumar, M.; Nie, Z.; Chen, B.; Zhang, J.; Xia, G.; Hu, J.; Graff, G.; et al. A Stable Vanadium Redox-Flow Battery with High Energy Density for Large-Scale Energy Storage. *Adv. Energy Mater.* **2011**, *1*, 394–400.
- (15) Zhou, J.; Ünlü, M.; Anestis-Richard, I.; Kohl, P. A. Crosslinked, Epoxy-Based Anion Conductive Membranes for Alkaline Membrane Fuel Cells. *J. Memb. Sci.* **2010**, *350*, 286–292.
- (16) *Anion Exchange Membrane Fuel Cells*; An, L., Zhao, T. S., Eds.; Springer International Publishing: Hong Kong, 2018.
- (17) Skyllas-Kazacos, M.; McCann, J. F. Vanadium Redox Flow Batteries (VRBs) for Medium- and Large-Scale Energy Storage. In *Advances in Batteries for Medium and Large-Scale Energy Storage*; Elsevier Ltd., 2015; pp 329–386.
- (18) Vijayakumar, V.; Nam, S. Y. Recent Advancements in Applications of Alkaline Anion Exchange Membranes for Polymer Electrolyte Fuel Cells. *J. Ind. Eng. Chem.* **2019**, *70*, 70–86.
- (19) Wan, Y.; Peppley, B.; Creber, K. A. M.; Bui, V. T. Anion-Exchange Membranes Composed of Quaternized-Chitosan Derivatives for Alkaline Fuel Cells. *J. Power Sources* **2010**, *195*, 3785–3793.
- (20) Pinnangudi, B.; Kuykendal, M.; Bhadra, S. The Power Grid: Smart, Secure, Green and Reliable. In *The Power Grid: Smart, Secure, Green and Reliable*; 2017; pp 94–103.
- (21) Department, E. *Smart Grid System Report*; 2009.
- (22) Ibrahim, H.; Ilinca, A.; Perron, J. Energy Storage Systems-Characteristics and Comparisons. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2008**, *12*, 1221–1250.
- (23) Díaz-González, F.; Sumper, A.; Gomis-Bellmunt, O.; Villafáfila-Robles, R. A Review of Energy Storage Technologies for Wind Power Applications. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2012**, *16*, 2154–2171.
- (24) Yang, Z.; Zhang, J.; Kintner-meyer, M. C. W.; Lu, X.; Choi, D.; Lemmon, J. P.; Liu, J. Electrochemical Energy Storage for Green Grid.Pdf. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 3577–

- 3613.
- (25) Blakers, A.; Lu, B.; Stocks, M.; Anderson, K.; Nadolny, A. Pumped Hydro Storage to Support 100% Renewable Power. In *IEEE 7th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*; Waikoloa Village, HI, 2018; pp 3672–3675.
- (26) Zhang, H.; Baeyens, J.; Cáceres, G.; Degrève, Lv, Y. Thermal Energy Storage: Recent Developments and Practical Aspects. *Prog. Energy Combust. Sci.* **2016**, *53*, 1–40.
- (27) Villasmil, W.; Fischer, L. J.; Jörg, W. A Review and Evaluation of Thermal Insulation Materials and Methods for Thermal Energy Storage Systems. *Renew. Sustainable Energy Rev.* **2019**, *109*, 71–84.
- (28) Chen, H.; Cong, T. N.; Yang, W.; Tan, C.; Li, Y.; Ding, Y. Progress in Electrical Energy Storage System: A Critical Review. *Prog. Nat. Sci.* **2009**, *19*, 291–312.
- (29) Szablowski, L.; Krawczyk, P.; Badyda, K.; Karellas, S.; Kakaras, E.; Bujalski, W. Energy and Exergy Analysis of Adiabatic Compressed Air Energy Storage System. *Energy* **2017**, *138*, 12–18.
- (30) Smith, S. C.; Sen, P. K.; Kroposki, B. Advancement of Energy Storage Devices and Applications in Electrical Power System. *2008 IEEE Power Energy Soc. Gen. Meet. - Convers. Deliv. Electr. Energy 21st Century* **2008**, 1–8.
- (31) Farhadi, M.; Mohammed, O. Energy Storage Technologies for High-Power Applications. *IEEE Trans. Ind. Appl.* **2016**, *52*, 1953–1962.
- (32) A Comprehensive Review of Flywheel Energy Storage System technology. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2017**, *67*, 477–490.
- (33) Wang, W.; Luo, Q.; Li, B.; Wei, X.; Li, L.; Yang, Z. Recent Progress in Redox Flow Battery Research and Development. *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23*, 970–986.
- (34) Calvo, E. G. .; Arenillas, A. .; Menéndez, J. A. .; González, M. .; Viera, J. C. . Properties, Advantages and Disadvantages of Materials Used in Supercapacitors [Propiedades, Ventajas e Inconvenientes de Los Materiales Utilizados En Supercondensadores]. *Afinidad* **2009**, *66*, 380–387.
- (35) Wang, Z.; Zhang, W.; Li, X.; Gao, L. Recent Progress in Flexible Energy Storage Materials for Lithium-Ion Batteries and Electrochemical Capacitors: A Review. *J. Mater. Res.* **2016**, *31*, 1648–1664.

- (36) González, A.; Goikolea, E.; Barrena, J. A.; Mysyk, R. Review on Supercapacitors: Technologies and Materials. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2016**, *58*, 1189–1206.
- (37) A. Ter-Gazarian. Energy Storage for Power Systems. In *Institution of electrical engineers*; 1994; pp 131–153.
- (38) Divya, K. C.; Østergaard, J. Battery Energy Storage Technology for Power Systems- An Overview. *Electr. Power Syst. Res.* **2009**, *79*, 511–520.
- (39) Crompton, T. *Introduction to Battery Technology*; 2000.
- (40) Zabaleta, J. G.; San, I.; Biurrun, M.; María, J.; Miqueleiz, P. Cálculo Del Estado de Carga En Baterías de Plomo-Ácido: Diseño y Validación Experimental, Universidad Pública de Navarra, 2016.
- (41) Rodríguez-López, K. Análisis de Desempeño Entre Una Batería Agm y Plomo Acido, 2011.
- (42) Dunn, B.; Kamath, H.; Tarascon, J.-M. Electrical Energy Storage for the Grid: A Battery of Choices. *Science (80-. )*. **2011**, *334*, 928–935.
- (43) Fonseca, J. H. CELDAS, PILAS Y BATERÍA DE ION-LITIO UNA ALTERNATIVA PARA...??? *J. Boliv. Ciencias* **2011**, *8*, 40–47.
- (44) Parasuraman, A.; Skyllas-Kazacos, M.; Lim, T. M.; Prifti, H.; Winardi, S. Membranes for Redox Flow Battery Applications. *Membranes (Basel)*. **2012**, *2*, 275–306.
- (45) Ponce de León, C.; Frías-Ferrer, A.; González-García, J.; Szánto, D. A.; Walsh, F. C. Redox Flow Cells for Energy Conversion. *J. Power Sources* **2006**, *160*, 716–732.
- (46) Steele, B. C. H.; Heinzel, A. Materials for Fuel-Cell Technologies. *Nature* **2001**, *414*, 345–352.
- (47) Park, S.; Vohs, J. M.; Gorte, R. J. Direct Oxidation of Hydrocarbons in a Solid-Oxide Fuel Cell. *Nature* **2000**, *404*, 265–267.
- (48) Chery, D.; Albin, V.; Lair, V.; Cassir, M. Thermodynamic and Experimental Approach of Electrochemical Reduction of CO<sub>2</sub> in Molten Carbonates. *Int. J. Hydrogen Energy* **2014**, *39*, 12330–12339.
- (49) Stoots, C. M.; O'Brien, J. E.; Herring, J. S.; Hartvigsen, J. J. Syngas Production via High-Temperature Coelectrolysis of Steam and Carbon Dioxide. *J. Fuel Cell Sci. Technol.* **2008**, *6*, 011014.

- (50) Cherepy, N. J.; Krueger, R.; Fiet, K. J.; Jankowski, A. F.; Cooper, J. F. Direct Conversion of Carbon Fuels in a Molten Carbonate Fuel Cell. *J. Electrochem. Soc.* **2004**, *152*, A80.
- (51) Sammes, N.; Bove, R.; Stahl, K. Phosphoric Acid Fuel Cells: Fundamentals and Applications. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2004**, *8*, 372–378.
- (52) Litster, S.; McLean, G. PEM Fuel Cell Electrodes. *J. Power Sources* **2004**, *130*, 61–76.
- (53) Wang, Y.-J.; Qiao, J.; Baker, R.; Zhang, J. Alkaline Polymer Electrolyte Membranes for Fuel Cell Applications. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 5768–5786.
- (54) Merle, G.; Hosseiny, S. S.; Wessling, M.; Nijmeijer, K. New Cross-Linked PVA Based Polymer Electrolyte Membranes for Alkaline Fuel Cells. **2012**, *409–410*, 191–199.
- (55) Vinodh, R.; Purushothaman, M.; Sangeetha, D. Novel Quaternized Polysulfone/ZrO<sub>2</sub> Composite Membranes for Solid Alkaline Fuel Cell Applications. *Int. J. Hydrogen Energy* **2011**, *36*, 7291–7302.
- (56) Gülzow, E. Alkaline Fuel Cells : A Critical View. *J. Power Sources* **1996**, *61*, 99–104.
- (57) Pan, J.; Lu, S.; Li, Y.; Huang, A.; Zhuang, L.; Lu, J. High-Performance Alkaline Polymer Electrolyte for Fuel Cell Applications. *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20*, 312–319.
- (58) Vinodh, R.; Ilakkiya, A.; Elamathi, S.; Sangeetha, D. A Novel Anion Exchange Membrane from Polystyrene (Ethylene Butylene) Polystyrene: Synthesis and Characterization. *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* **2010**, *167*, 43–50.
- (59) Wang, J.; Li, S.; Zhang, S. Novel Hydroxide-Conducting Polyelectrolyte Composed of an Poly(Arylene Ether Sulfone) Containing Pendant Quaternary Guanidinium Groups for Alkaline Fuel Cell Applications. *Macromolecules* **2010**, *43*, 3890–3896.
- (60) Pan, J.; Lu, S.; Li, Y.; Huang, A.; Zhuang, L.; Lu, J. High-Performance Alkaline Polymer Electrolyte for Fuel Cell Applications. *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20*, 312–319.
- (61) Pan, W. H.; Lue, S. J.; Chang, C. M.; Liu, Y. L. Alkali Doped Polyvinyl

- Alcohol/Multi-Walled Carbon Nano-Tube Electrolyte for Direct Methanol Alkaline Fuel Cell. *J. Memb. Sci.* **2011**, 376, 225–232.
- (62) Xiao, Y.; Huang, W.; Xu, K.; Li, M.; Fan, M.; Wang, K. Preparation of Anion Exchange Membrane with Branch Polyethyleneimine as Main Skeleton Component. *Mater. Des.* **2018**, 160, 698–707.
- (63) Hari Gopi, K.; Bhat, S. D. Anion Exchange Membrane from Polyvinyl Alcohol Functionalized with Quaternary Ammonium Groups via Alkyl Spacers. *Ionics (Kiel)*. **2018**, 24, 1097–1109.
- (64) Chen, W.; Yan, X.; Wu, X.; Huang, S.; Luo, Y.; Gong, X.; He, G. Tri-Quaternized Poly (Ether Sulfone) Anion Exchange Membranes with Improved Hydroxide Conductivity. *J. Memb. Sci.* **2016**, 514, 613–621.
- (65) Pérez-Prior, M. T.; Várez, A.; Levenfeld, B. Synthesis and Characterization of Benzimidazolium-Functionalized Polysulfones as Anion-Exchange Membranes. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2015**, 53, 2363–2373.
- (66) Carmo, M.; Doubek, G.; Sekol, R. C.; Linardi, M.; Taylor, A. D. Development and Electrochemical Studies of Membrane Electrode Assemblies for Polymer Electrolyte Alkaline Fuel Cells Using FAA Membrane and Ionomer. *J. Power Sources* **2013**, 230, 169–175.
- (67) Kang, G.; Cao, Y. Application and Modification of Poly(Vinylidene Fluoride) (PVDF) Membranes – A Review. *J. Memb. Sci.* **2014**, 463, 145–165.
- (68) Khodabakhshi, A. R.; Madaeni, S. S.; Xu, T. W.; Wu, L.; Wu, C.; Li, C.; Na, W.; Zolanvari, S. A.; Babayi, A.; Ghasemi, J.; et al. Preparation, Optimization and Characterization of Novel Ion Exchange Membranes by Blending of Chemically Modified PVDF and SPPO. *Sep. Purif. Technol.* **2012**, 90, 10–21.
- (69) Daems, N.; Breugelmans, T.; Vankelecom, I. F. J.; Pescarmona, P. P. Influence of the Composition and Preparation of the Rotating Disk Electrode on the Performance of Mesoporous Electrocatalysts in the Alkaline Oxygen Reduction Reaction. *ChemElectroChem* **2018**, 5, 119–128.
- (70) Iravaninia, M.; Azizi, S.; Rowshanzamir, S. A Comprehensive Study on the Stability and Ion Transport in Cross-Linked Anion Exchange Membranes Based on Polysulfone

- for Solid Alkaline Fuel Cells. *Int. J. Hydrogen Energy* **2017**, *42*, 17229–17241.
- (71) Zhang, S.; Zhang, B.; Zhao, G.; Jian, X. Anion Exchange Membranes from Brominated Poly(Aryl Ether Ketone) Containing 3,5-Dimethyl Phthalazinone Moieties for Vanadium Redox Flow Batteries. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 3083–3091.
- (72) Hibbs, M. R.; Hickner, M. A.; Alam, T. M.; McIntyre, S. K.; Fujimoto, C. H.; Cornelius, C. J. Transport Properties of Hydroxide and Proton Conducting Membranes. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 2566–2573.
- (73) Konovalova, A.; Kim, H.; Kim, S.; Lim, A.; Park, H. S.; Kraglund, M. R.; Aili, D.; Jang, J. H.; Kim, H.-J.; Henkensmeier, D. Blend Membranes of Polybenzimidazole and an Anion Exchange Ionomer (FAA3) for Alkaline Water Electrolysis: Improved Alkaline Stability and Conductivity. *J. Memb. Sci.* **2018**, *564*, 653–662.
- (74) Jung, M.; Lee, W.; Noh, C.; Konovalova, A.; Yi, G. S.; Kim, S.; Kwon, Y.; Henkensmeier, D. Blending Polybenzimidazole with an Anion Exchange Polymer Increases the Efficiency of Vanadium Redox Flow Batteries. *J. Memb. Sci.* **2019**, *580*, 110–116.
- (75) Morandi, C. G.; Peach, R.; Krieg, H. M.; Kerres, J. Novel Imidazolium-Functionalized Anion-Exchange Polymer PBI Blend Membranes. *J. Memb. Sci.* **2015**, *476*, 256–263.
- (76) Sierra, I.; Gómez, S.; Morante, S. *Análisis Instrumental*; 2010.
- (77) Universitat Politècnica de València. Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo <http://www.upv.es/entidades/SME/info/859071normalc.html>.
- (78) Pineda, N. Microscopía Electrónica de Barrido <http://mty.cimav.edu.mx/sem/>.
- (79) Serrano-Martinez, J. L. *Curso: Instrumentación y Métodos de Análisis Químico*; 2009.
- (80) Hendershot, W. H.; Lalande, H.; Duquette, M. Soil Sampling and Methods of Analysis. In *Soil Sampling and Methods of Analysis*; Carter, M. R., Gregorich, E. G., Eds.; CRC Press, 2007; pp 197–206.
- (81) Owen, J. Ionic Conductivity. In *Comprehensive Polymer Science and Supplements*; Geoffrey, A., Bevington, J. C., Eds.; Elsevier science, 1996; pp 669–686.
- (82) Silverstein, R. M.; Webster, F. X.; Kiemle, D. Spectrometric Identification of Organic Compounds. In *Spectrometric Identification of Organic Compounds*; Wiley: New York, 2005; pp 127–203.

- (83) Arges, C. G.; Parrondo, J.; Johnson, G.; Nadhan, A.; Ramani, V. Assessing the Influence of Different Cation Chemistries on Ionic Conductivity and Alkaline Stability of Anion Exchange Membranes. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 3733–3744.
- (84) Wu, Y.; Wu, C.; Varcoe, J. R.; Poynton, S. D.; Xu, T.; Fu, Y. Novel Silica/Poly(2,6-Dimethyl-1,4-Phenylene Oxide) Hybrid Anion-Exchange Membranes for Alkaline Fuel Cells: Effect of Silica Content and the Single Cell Performance. *J. Power Sources* **2010**, *195*, 3069–3076.
- (85) Hernández-Flores, A.; Salazar-Gastélum, M. I.; Pérez-Sicairos, S.; Romero-Castañón, T.; Flores-Hernández, J. R. Preparation of Membrane-Electrode Assemblies for Alkaline Fuel Cells: Effect of the Ionomeric Solution. *Mater. Lett.* **2021**, *303*, 130494.
- (86) Ma, Y.; Liu, W.-J.; Zhang, N.; Li, Y.-S.; Jiang, H.; Sheng, G.-P. Polyethylenimine Modified Biochar Adsorbent for Hexavalent Chromium Removal from the Aqueous Solution. *Bioresour. Technol.* **2014**, *169*, 403–408.
- (87) Lu, X.; Peng, Y.; Qiu, H.; Liu, X.; Ge, L. Anti-Fouling Membranes by Manipulating Surface Wettability and Their Anti-Fouling Mechanism. *Desalination*. 2017, pp 127–135.
- (88) Moarefian, A.; Golestani, H. A.; Bahmanpour, H. Removal of Amoxicillin from Wastewater by Self-Made Polyethersulfone Membrane Using. *J. Environ. Heal. Sci. Eng.* **2014**, *12*, 127.
- (89) Arunchander, A.; Gouse Peera, S.; Panda, S.; Chellammal, S.; Sahu, A. Simultaneous Co-Doping of N and S by a Facile in-Situ Polymerization of 6-N,N- Dibutylamine-1,3,5-Triazine-2,4-Dithiol on Graphene Framework: An Efficient and Durable Oxygen Reduction Catalyst in Alkaline Medium A. *Carbon N. Y.* **2017**, *118*, 531–544.
- (90) Monti, M.; Hoydonckx, H.; Stappers, F.; Camino, G. Thermal and Combustion Behavior of Furan Resin/Silica Nanocomposites. *Eur. Polym. J.* **2015**, *67*, 561–569.
- (91) Lai, C. Y.; Groth, A.; Gray, S.; Duke, M. Investigation of the Dispersion of Nanoclays into PVDF for Enhancement of Physical Membrane Properties. *Desalin. Water Treat.* **2011**, *34*, 251–256.
- (92) Hao, J.; Gao, X.; Jiang, Y.; Xie, F.; Shao, Z.; Yi, B. Fabrication of N1-Butyl Substituted 4,5-Dimethyl-Imidazole Based Crosslinked Anion Exchange Membranes

- for Fuel Cells. *RSC Adv.* **2017**, 7, 52812–52821.
- (93) Swaby, S.; Ureña, N.; Pérez-Prior, M. T.; Várez, A.; Levenfeld, B. Synthesis and Characterization of Novel Anion Exchange Membranes Based on Semi-Interpenetrating Networks of Functionalized Polysulfone: Effect of Ionic Crosslinking. *Polymers (Basel)*. **2021**, 13, 958.
- (94) Qaisrani, N. A.; Ma, L.; Hussain, M.; Liu, J.; Li, L.; Zhou, R.; Jia, Y.; Zhang, F.; He, G. Hydrophilic Flexible Ether Containing, Cross-Linked Anion-Exchange Membrane Quaternized with DABCO. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, 12, 3510–3521.
- (95) Chen, N.; Long, C.; Li, Y.; Wang, D.; Zhu, H. High-Performance Layered Double Hydroxide/Poly(2,6-Dimethyl-1,4-Phenylene Oxide) Membrane with Porous Sandwich Structure for Anion Exchange Membrane Fuel Cell Applications. *J. Memb. Sci.* **2018**, 552, 51–60.