

Desarrollo de membranas híbridas dieléctricas de tipo Nafion con óxidos de zirconio, hafnio y lantano

*Gutiérrez Beltrán, C.K.¹; Osuna Alarcón, J.G.¹; Martínez Montemayor, S.¹

¹Departamento de Materiales Cerámicos. Facultad de Ciencias Químicas.

Universidad Autónoma de Coahuila. Saltillo, Coahuila. México.

Hybrid membrane dielectrix Naphion tipe with zirconium, hafnium and lanthanum oxides development

Desenvolupament de membranes híbrides dielèctriques de tipus Nafion amb òxids de zirconi, hafni i lantà

Recibido: 17 de enero de 2012; revisado: 3 de mayo de 2012; aceptado: 5 de julio de 2012

RESUMEN

En el presente trabajo se realizó la síntesis de membranas híbridas tipo Nafion/(M_xO_y)_n donde M = Zr, Hf o La y n = 1wt%. Las membranas fueron preparadas mediante el proceso Sol-Gel. Tres nuevas membranas fueron obtenidas con espesores de 61, 67 y 300 μm respectivamente. Cada membrana fue caracterizada mediante espectroscopia infrarroja, análisis termogravimétrico y microscopia electrónica de barrido. Obteniendo que las membranas híbridas presentan mayor resistencia térmica que el polímero por sí solo adquiriendo 40 °C más, lo que da como resultado una temperatura de trabajo de 120 °C, además en los espectros de infrarrojo se evidencia la presencia del efecto del material inorgánico sobre el incremento en el carácter autohumidificante de la membrana híbrida, finalmente la microscopia electrónica de barrido nos permite identificar la obtención de la membrana híbrida mediante las micrografías así como el espesor de las mismas.

Palabras clave: autohumidificante, membrana híbrida, proceso sol-gel.

SUMMARY

In this report, we are presenting studies of the synthesis of hybrid membranes Nafion/(M_xO_y)_n with M = Zr, Hf or La and n = 1wt%. The membranes was prepared by Sol-Gel method. Three new membranes was obtained with thicknesses of 61, 67 and 300 μm. Each membrane was characterized by spectroscopy infrared, thermogravimetric analysis and scanning electron microscopy. Getting that the membranes hybrids have higher thermal resistance than the polymer alone acquired 40 °C higher, which results in a work temperature of 120 °C, also in the infrared

spectra evidenced the presence of the effect of inorganic material on the increase in self-wetting character of hybrid membrane, finally scanning electron microscopy allows us to identify the production of the hybrid by the micrographs membrane and the thickness thereof.

Keywords: self-wetting, hybrid membrane, sol-gel process.

RESUM

En aquest treball es va realitzar la síntesi de membranes híbrides tipus Nafion / (M_xO_y)_n on M = Zr, Hf o La i n = 1wt%. Les membranes van ser preparades mitjançant el procés Sol-Gel. Es van obtenir tres noves membranes amb gruixos de 61, 67 i 300 μm respectivament. Cada membrana es va caracteritzar de mitjançant espectroscòpia infrarroja, anàlisi termogravimètrica i microscòpia electrònica de rastreig. Els resultats indiquen que les membranes híbrides presenten una major resistència tèrmica respecte al polímer tot sol, assolint 40 °C més, la qual cosa dóna com a resultat una temperatura de treball de 120 °C. A més, en els espectres d'infraroig s'evidencia la presència de l'efecte del material inorgànic en l'increment del caràcter auto-humectant de la membrana híbrida. Finalment, la microscòpia electrònica de rastreig ens permet verificar l'obtenció de la membrana híbrida i el seu gruix mitjançant les micrografies.

Paraules clau: auto-humectant, membrana híbrida, procés sol-gel.

*Autor para la correspondencia: ckgbfcq@gmail.com

INTRODUCCIÓN

Desde el descubrimiento de Nafion en 1960, Nafion ha sido y es el punto de numerosas investigaciones para obtener propiedades fisicoquímicas superiores. La estructura química del Nafion consiste en una cadena polimérica principal de politetrafluoroetileno (PTFE) de naturaleza hidrofóbica, responsable de su estabilidad mecánica y cadenas laterales unidas por enlaces éter y finalizadas con grupos sulfónicos que poseen naturaleza hidrofílica y que son los responsables del tratamiento iónico. La existencia de agregados formados por los restos iónicos, llamados literalmente en la bibliografía como agregados (1,2). La manera en la que coexisten los agregados con el esqueleto hidrofóbico no está hoy en día totalmente entendida, sin embargo, se han propuesto diversos modelos que explican la coexistencia de los agregados, el modelo de Gierke propone que los agregados iónicos forman dominios esféricos separados de la matriz fluorocarbonada y el modelo de Yeager y Steck plantea la existencia de tres regiones constituidas por el esqueleto fluorocarbonado, los agregados iónicos y una tercera región interfacial hidrofóbica amorfa en la que coexisten las cadenas laterales, grupos sulfónicos y agua (2).

El mecanismo de transporte de los protones de un lado a otro de la membrana ha sido también estudiado (3). Debido a que el transporte de protones se ve favorecido al aumentar la hidratación de la membrana y además la conductividad varía muy ligeramente con la temperatura, el mecanismo de Grotthuss es el más aceptado. Este mecanismo propone que en realidad hay una reorganización de átomos de manera que el protón se va trasladando de molécula en molécula. Éstas se encuentran en las regiones hidrofílicas que forman los agregados de grupos sulfónicos (1, 3, 4).

Como puede observarse, Nafion ha sido extensamente estudiado sin embargo la necesidad de mejorar la membrana aún continúa. Por tanto la obtención de membranas con propiedades superiores, nos encamina al desarrollo de membranas híbridas.

El concepto de "híbrido" ha sido ampliamente utilizado en la fabricación de materiales híbridos orgánicos-inorgánicos (MH) son vistos como la próxima generación de materiales debido a que tienen tanto las propiedades formadoras de película de un polímero y la estabilidad de un compuesto inorgánico (5,6). Los MH son capaces de controlar propiedades físicas, el tamaño, composición y morfología así como también propiedades químicas, eléctricas, reológicas, magnéticas y ópticas en comparación con los compuestos tradicionales tienen una gran cantidad de aplicaciones potenciales (7, 8 y 9).

Basándose en el control de la escala de longitudes a través de la química dulce, los MH pueden clasificarse según el Prof. Clemente Sánchez como:

Clase I.- (modificadores de red), en los cuales el polímero simplemente se encuentra inmerso en la red inorgánica. No existiendo enlaces covalentes entre ambas fases, solo interacciones débiles tales como fuerzas de Van Der Waals o enlaces de hidrogeno.

Clase II.- (Formadores de red), en los cuales la parte orgánica e inorgánica establecen enlaces covalentes o ion-covalentes (10).

Los nuevos MH combinan las ventajas del método sol-gel, tales como el empleo de precursores metalorgánicos, disolventes orgánicos y baja temperatura de procesado,

con las características específicas de los polímeros orgánicos, como sus partes hidrofóbica/hidrofílicas, control de la porosidad, etc. (11).

El proceso sol-gel incluye dos transformaciones, la primera un sol (a menudo se define como una suspensión de partículas pequeñas dispersadas en un líquido) el cual sufre una transición a un gel esta segunda transformación se caracteriza por tener estructura en forma de red tridimensional infinita con propagación infinita en todo el medio líquido. Así, un gel se distingue ya sea a partir de un líquido viscoso de una fase continua o a partir de un precipitado gelatinoso en la cual la fase líquida no esta involucrada en la red sólida.

El proceso sol-gel tiene la ventaja potencial sobre otros métodos no sólo por lograr una mezcla homogénea de los componentes catiónicos a escala atómica, sino también por formar películas o fibras a partir de geles los cuales son de gran importancia tecnológica.

Hay esencialmente tres tipos diferentes de procesos sol-gel o de tecnología sol-gel: a) ruta coloidal sol-gel, b) gel polimérico inorgánico derivado de compuestos organometálicos y c) ruta de gel que implica la formación de un vidrio polimérico orgánico. La meta principal en todos estos procesos sol-gel es la preparación de una solución homogénea de precursores a partir del cual puede obtenerse un gel semi rígido aislado con una homogeneidad a nivel atómico.

El primer método implica la dispersión de las partículas coloidales típicamente de 1-100 nm en un medio líquido para formar un sol el cual se convierte en un gel. La gelificación de la ruta coloidal es controlada por interacciones electrostáticas o estéricas entre las partículas coloidales en el sol. El método coloidal sol-gel se denomina en algunas ocasiones "ruta de gel físico". Esto se debe a las interacciones entre partículas en el sol, las cuales están dominadas por fuerzas físicas como fuerzas de Van der Waals, fuerzas electrostáticas y el movimiento Browniano. Los efectos químicos se limitan generalmente a la superficie y al fenómeno puente de hidrogeno. Sin embargo es importante destacar que un proceso intermedio o híbrido de los dos extremos de la "física" y la "química" dan como resultado la formación de un gel (12).

El proceso Sol-Gel ha abierto las posibilidades de crear materiales versátiles y con control de la morfología. Los intentos son innumerables, en el 2008 Frank Pereira y cols. realizaron una membrana híbrida mediante el proceso sol-gel, a partir de un polímero tipo Nafion modificado con un material inorgánico (tetra etil orto silicato (TEOS)). Los híbridos mostraron mayor conductividad de protones a 95 °C (13). Para el 2010 Antonio Kelarakis y cols. Habían sintetizado membranas nanohíbridas, basadas en nanopartículas de sílice y arcilla, mostrando mejoras en las propiedades termomecánicas de la membrana (14). En ese mismo año V. Di Noto y cols. realizaron membranas compuestas de tipo Nafion/ZrO₂, demostrando que el nanorelleno produce una estabilidad de la conductividad protónica en una temperatura de trabajo de 125 °C (15). Barbara Mecheri y cols. Produjeron membranas híbridas tipo Nafion/SZrO₂. El material inorgánico fue obtenido mediante el proceso sol-gel. Las membranas mostraron alta absorción de agua y la presencia de los grupos SO₄ incremento el grado de movilidad iónica (16). En el 2011 un nuevo tipo de membrana híbrida fue fabricado por Yao y cols., mediante la incorporación de poliestireno sulfonado en forma de fibra incorporado a la membrana Nafion

obteniendo una conductividad protónica estable a los 80 °C (17). Nicotera y cols en el 2011 modificaron Nafion con arcillas cargadas con distintos grupos iónicos, obteniendo membranas nanocompuestas estables a 100 °C (18).

A pesar de los enormes esfuerzos que se han hecho buscando obtener una membrana con alta conductividad protónica, baja permeabilidad de gases, alta selectividad, excelente capacidad de intercambio iónico, etc. Aun no se logrado el objetivo, por tal motivo en esta investigación proponemos la síntesis de membranas híbridas mediante el proceso sol-gel modificadas con óxidos de zirconio, hafnio y lantano, debido a que la influencia de los óxidos metálicos en las membranas está directamente relacionado con el carácter ácido del elemento a medida que este incrementa, se eleva la fuerza del enlace polímero-inorgánico, lo que conlleva a la disminución de la flexibilidad de la membrana factor que es fundamental en la eliminación de la hinchazón a la cual es susceptible la membrana al retener agua. Asimismo la formación de oxoagregados por parte del material inorgánico influye sobre los modelos de relajación α y β del Nafion, mejorando las propiedades térmicas y mecánicas de la membrana. Otro aspecto que promueve la mejora de la membrana es que los óxidos metálicos generan sitios con carácter hidrofílico, los cuales promueven el mecanismo de transferencia de protones en la membrana así como la autohumidificación de la misma.

Basándonos en esta información consideramos la obtención de una membrana con las cualidades necesarias para ser empleada en celdas de combustible de intercambio protónico, las cuales son parte de las tecnologías prometedoras y de gran desarrollo para la automoción y para aplicaciones portátiles.

MATERIALES Y MÉTODOS

Reactivos. Solución Nafion 520(5wt% wáter and alcohol, ion power, inc EW 1100), como material inorgánico fueron usados hidroxiacetato de zirconio IV (Aldrich), cloruro de lantano (Jalmeck) y cloruro de hafnio al 98% (Aldrich).

Preparación de la membrana híbrida. Se realizaron tres soluciones inorgánicas y se agregaron gota a gota cada una a cada solución polimérica (obtención del sol), se colocaron en agitación y temperatura durante 2 horas, posteriormente se vertió cada solución en cajas petry, dejando secar a temperatura constante durante 48 horas (obtención del gel), finalmente se desprende la membrana de la caja petry empleando agua destilada.

Purificación y activación. Se realizó usando los cuatro pasos del protocolo. Primero se colocó la membrana híbrida en peróxido en ebullición, segundo puso en agua destilada en ebullición, tercero se colocó en ácido sulfúrico en ebullición y como cuarto paso se puso nuevamente en agua destilada en ebullición, cada proceso duro 1 hora.

Caracterización. Se utilizó un Espectrofotómetro de infrarrojo (IR Magna IR 550 de la marca Nicolet), en el análisis térmico se empleó un analizador termogravimétrico (Shimadzu modelo TGA-50), se colocaron de 5 a 20 mg de cada fórmula en un crisol de platino y para la caracterización microestructural se utilizó un microscopio electrónico de barrido (JOEL modelo JSM-6610). A la membrana se le aplicó un recubrimiento de Au-Pd durante 60 segundos. La muestra fue colocada en una cinta de cobre. Las micrografías se realizaron a 300 aumentos.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Espectroscopia infrarroja

En la Figura 1 se presenta los espectros comparativos entre el blanco (Nafion) y las membranas híbridas sin purificar y purificadas.

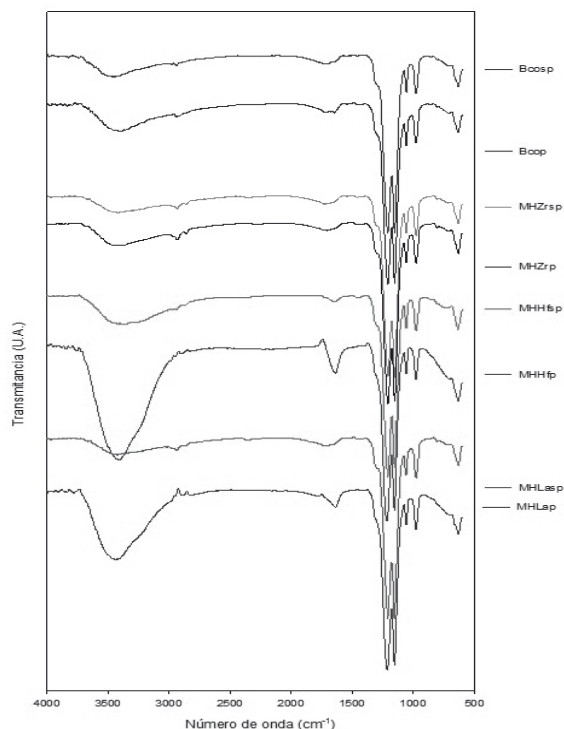


Figura 1. Espectros del blanco y las membranas híbridas sin purificar y purificadas.

Los enlaces de la cadena principal del politetrafluoroetileno de naturaleza hidrofóbica producen dos bandas de absorción fuertes en 1214 cm^{-1} y 1155 cm^{-1} ; estas bandas son asignadas a estiramientos asimétricos y simétricos del enlace C-F, según Guo Don Jie (19), el resto de los picos del enlace C-F pertenecen a las cadenas laterales unidas por enlaces éter aparecen en forma de un pico muy débil a 707 cm^{-1} .

En el espectro también se puede observar la absorción de las vibraciones simétricas del estiramiento del enlace C-O-C, el cual es reportado por Cable, Heitner-Wirguin así como por Lowry y Mauritz (1). Asimismo se puede observar que el pico presente a 981 cm^{-1} se hace más prominente con la hidratación. Estos hechos llevan a sugerir que las partes de las cadenas laterales perfluoroeter penetran los grupos iónicos en lugar de formar una micela limpia como se reporta en el modelo de Gierke (1).

En 1314 cm^{-1} y 1059 cm^{-1} se pueden observar dos bandas, las cuales son asignadas al estiramiento asimétrico y simétrico del enlace S=O. Debido a la posible polimerización en dímeros de dos grupos SO_3H estas bandas del blanco son más amplias en comparación con las membranas modificadas debido a la presencia de moléculas de agua, aspecto que menciona Guo Don Jie en su investigación (19).

Por otra parte se observan dos bandas características de la presencia de moléculas de agua localizadas en 3396 cm^{-1} y 1640 cm^{-1} , las cuales incrementan su intensidad

conforme aumenta la humectación de las distintas membranas, observándose con mayor intensidad en las membranas modificadas con lantano y hafnio, por lo tanto se puede aseverar que estas presentan mayor fisiorción, mediante interacciones tipo puente de hidrogeno; además de que en estas bandas se localiza la presencia de tres hombros en los cuales se evidencian las vibraciones de las moléculas de agua con el polímero interaccionando con el material inorgánico, el primer hombro se presenta de 3368 a 3382 cm^{-1} pertenece a la vibración tipo $[(\text{MOH})(\text{H}_2\text{O})]^+$, el segundo hombro se localiza entre 1710 y 1718 cm^{-1} característico a $\delta[(\text{MOH})(\text{H}_2\text{O})^+\cdots\text{SO}_3\text{R}]-[\text{H}_2\text{O}]_n$ finalmente el tercer hombro se sitúa en 1783 cm^{-1} concierne a $\delta[(\text{H}_3\text{O})^+\cdots\text{SO}_3\text{R}]-[\text{H}_2\text{O}]_n$ (20,21). La banda correspondiente al enlace M-O no se localiza debido a que en la reacción se genera un enlace iónico (% de carácter iónico del enlace: O-Zr, O-Hf=74% y O-La= 76%) el cual es inactivo en el espectro infrarrojo.

En último lugar se observa una banda en 624 cm^{-1} la cual corresponde a la vibración del enlace C-S.

Análisis termogravimétrico

En la Figura 2 se presentan los termogramas comparativos entre el blanco y las membranas híbridas purificadas, las cuales fueron sometidas a un proceso de secado mediante liofilización y una posterior hidratación durante 1 hora. Como se puede observar, las membranas híbridas (MH) de Hafnio y Lantano presentan menor porcentaje de pérdida en peso que la MHZrp. A pesar de que el contenido del material inorgánico es del 1% en todas las membranas. Esto se debe a que el material inorgánico del que se partió es un hidroxiaacetato de zirconio el cual tiene dos sitios básicos que se disputan el sitio de reacción, por lo tanto la reacción no se genera de modo tan factible que en el caso de los cloruros.

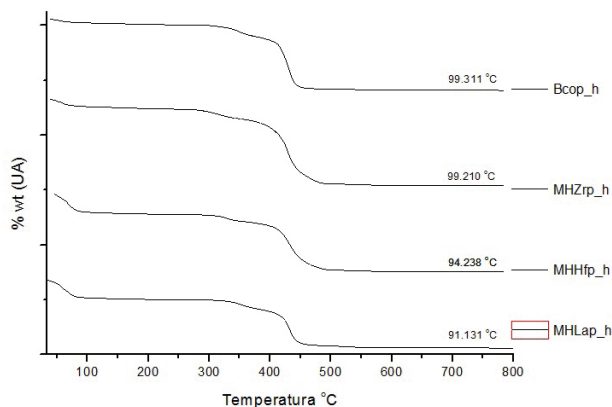


Figura 2. Termogramas del blanco y las membranas híbridas purificadas después de 1 hora de hidratación.

El termograma muestra tres etapas de descomposición basándonos en un análisis de masas reportado por Zhai (22). Se identificó que parte de la membrana híbrida se descompone en cada etapa.

La primera etapa de descomposición corresponde a la pérdida de humedad atrapada en las membranas es de observarse que las membranas híbridas poseen mayor capacidad para retener agua en comparación con el blanco esto debido a que una característica de los materiales inorgánicos es que, a medida que se mueven de arriba hacia abajo en el grupo IVB la influencia del material inorgánico sobre el polímero aumenta, debido al incremento

del carácter ácido del elemento, mejorando las propiedades térmicas; así como también si se mueven de derecha a izquierda sobre el periodo cuatro de la tabla periódica (23). Por tanto según la teoría las membranas presentarían mejores propiedades térmicas en el orden siguiente $\text{MHLap} > \text{MHHfp} > \text{MHZrp}$, sin embargo en la práctica se presentan $\text{MHHfp} > \text{MHLap} > \text{MHZrp}$ esto debido a que las dos propiedades antes mencionadas se contraponen dejando en el centro al hafnio, por tanto dotándolo de mejores propiedades. Además se observa en la Figura 3 que la pérdida en masa de esta etapa se incrementa conforme se modifica el material inorgánico lo cual demuestra que se atrapan mayor número de moléculas de agua en las membranas modificadas.

En la segunda etapa de descomposición se pierde el grupo iónico y parte de la cadena éter, de acuerdo a la curva de la derivada del termograma (Figura 3) se obtiene que la MHLap presenta mayor resistencia térmica en comparación con el blanco y el resto de las membranas, consiguiendo un aumento en las propiedades térmicas de dicha membrana.

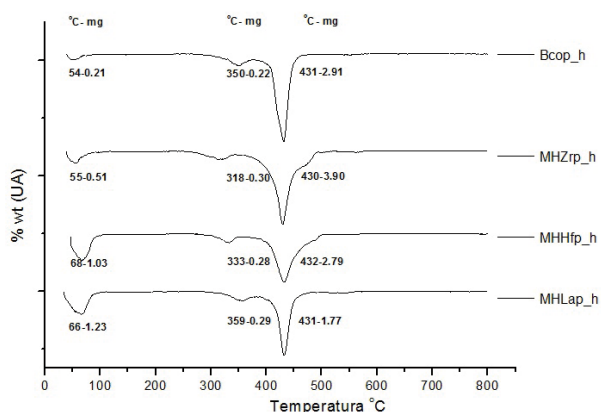


Figura 3. Curva DTG del blanco y las membranas híbridas purificadas después de 1 hora de hidratación.

Finalmente en la tercer etapa se presenta la descomposición del resto de la cadena éter y la cadena fluorocarbonada del polímero, observando una diferencia mínima en el cambio de temperaturas a la cual ocurre la pérdida máxima, por tanto se confirma que el material inorgánico no interacciona con la cadena fluorocarbonada.

Microscopía electrónica de barrido

Esta técnica nos permite realizar la identificación de membranas híbridas en esta investigación. En la Figura 4 se presentan las micrografías comparativas entre el blanco y las membranas híbridas.

En las micrografías obtenidas se puede observar homogeneidad en la membrana constituida por el polímero (Bco), así como también en las membranas modificadas con lantano y hafnio con lo que se confirma que la reacción entre el material polimérico y el orgánico se lleva a cabo de forma satisfactoria, obteniendo membranas híbridas. Las membranas que no se ajustan a las anteriores observaciones son las membranas MHZrsp y MHZrp. En las primeras se observan grandes concentrados blancos en lugar de una membrana homogénea lo que hace suponer que se obtiene un compuesto, estos concentrados se deben al material inorgánico que quedó sin reaccionar, los cuales durante el proceso de purificación y activación se pierden dejando huecos en su lugar, aspecto que se observa en

la micrografía perteneciente a la a la membrana MHZrp. Estas observaciones confirman la teoría expuesta con anterioridad en la que los sitios básicos del hidroxacetato de zirconio se disputan las posiciones de reacción en el polímero, por tanto la parte del acetato que posee menor grado de basicidad queda sin reaccionar debido a la disminución de los sitios activos en el polímero ocupados por la parte de los hidroxilos del material inorgánico los cuales poseen mayor basicidad.

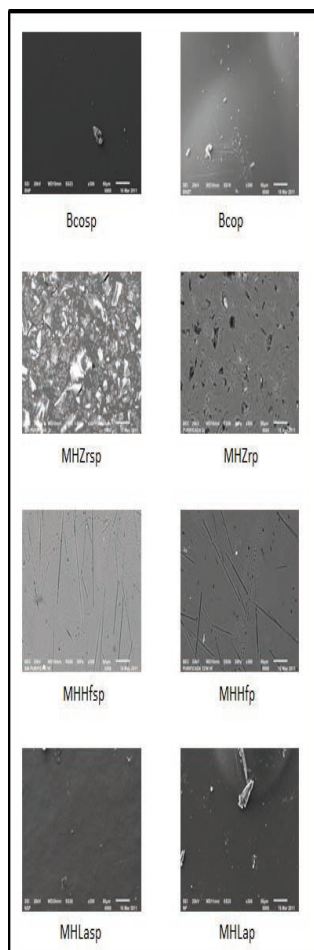


Figura 4. Micrografías del blanco y las membranas híbridas sin purificar y purificadas a 300 aumentos.

CONCLUSIONES

Se logró la obtención satisfactoria de membranas híbridas tipo Nafion con óxidos de hafnio y lantano al 1% mediante el proceso Sol-Gel. Mientras que en la membrana modificada con hidroxacetato de zirconio se obtiene un compuesto, por lo que habrá que modificar las variables de reacción para lograr obtener una membrana híbrida. Mediante TGA se confirma la influencia satisfactoria del material inorgánico sobre las temperaturas de descomposición de las membranas híbridas, las cuales poseen una resistencia termina de 40 °C más que el Nafion por sí solo, lo que permite un rango de trabajo de hasta los 120 °C.

BIBLIOGRAFÍA

1. K. A. Mauritz and R. B. Moore. *Chem Rev.* 104, 4535-4585, 2004.
2. Li, J.; Zhang, S.; Zhang, P.; Liu, D.; Guo, Z.; Ye, C.; Zhu, D. *Chem Mater.* 2003, 15, 4739-4744.
3. Seeliger, D., Harting, C and Spohr, E. *ScienceDirect.* 50, 4234-4240, 2005.
4. Zhaw, T. S. "Micro Fuel Cell Principles and Applications". Elsevier Inc. 2009. USA.
5. Uragami T.; Katayama T.; Miyata T.; Tamura H.; Shiraiwa T.; Higuchi A. *Biomacromoleculas.* 5, 1567-1574, 2004.
6. Zhou W.; Yu H. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 4, 2154-2159, 2012.
7. Guo Y.; Li Y.; Xu J.; Liu X.; Xu J.; Lu J.; Huang C.; Zhu M.; Cui S.; Jiang L.; Liu H.; Wang S. *J. Phys. Chem.* 112, 8223-8228, 2008.
8. Li P.; Wei Z.; Wu T.; Peng Q.; Li Y. *J. Am. Chem. Soc.* 113, 5660-5663, 2011.
9. Zhou J.; Chen M.; Qiao X.; Wu L. *Langmuir.* 22, 10175-10179, 2006.
10. Clemente Sánchez, Química de materiales, Universidad Pierre y Marie Curie de Paris (Francia), (<http://www2.uca.es/grup-invest/geles/paginas/Hibridos.html>).
11. Baker, R. W. "Membrane Technology and Applications", Wiley. 2004
12. Kikahana M. *Journal of sol-gel science and technology.* 6, 7-55, 1996.
13. Pereira F.; Vallé K.; Belleville P.; Morin A.; Lember S.; Sanchez C. *Chem Mater.* 20, 1710-1718, 2008.
14. Kellarakis A.; Herrera A.; Lian H.; Burgaz E.; Estevez L.; Giannelis E.; *Materials Science and Engineering.* 1034, 171-185, 2010.
15. Di Noto V.; Negro E.; Lavina S.; *ACS.* 140, 97-111, 2010.
16. Gao, Y.; Choundhury N. R.; Dutta N.; Matison J.; Reading M.; Delmotte L. *Chem Mater.* 13, 3644-3652, 2001.
17. Yao Y.; Ji L.; Lin Z.; Li Y.; Alcoutlabi M.; Hamouda H.; Zhang X. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 3, 3732-3737, 2011.
18. Nicotera I.; Enotiadis A.; Angjeli K.; Coppola L.; Raniere G. A.; Gounis D. *Phys. Chem.* 115, 9087-9097, 2011.
19. DonJie G.; HaiTao D.; HaiJu W.; QuingSong H.; Min Y.; ZhenDong D. *Springer,* 52, 3061-3070, 2009.
20. Vitadello M.; Negro E.; Lavina S.; Pace G.; Safari A.; Di Noto V. *J. Phys. Chem.* 2008. 112, 16590-16600.
21. Detlef W. M. Hofmann, Liudmila K. D'Aguzzo B. *Phys. Chem.* 113, 632-639, 2009.
22. Zhai Y.; Zhang H.; Hu J.; Yi B. *Journal of Membrane Science.* 280, 148-155, 2006.
23. Di Noto V.; Lavina S.; Negro E.; Vitadello M.; Conti F.; Piga M.; Pace G. *Journal of Power Sources.* 187, 57-66, 2009.

AGRADECIMIENTOS

A la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Coahuila, así como al Programa de Ciencia y Tecnología de los Materiales y al Consejo Nacional de Ciencia.