



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**SÍNTESIS Y EVALUACIÓN DE POLÍMEROS SULFONADOS DE
TIPO POLI(ARIL ÉTER) COMO MEMBRANAS
INTERCAMBIADORAS DE PROTONES**

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

DOCTOR EN CIENCIAS

PRESENTA

M. en C. JUAN CARLOS RUIZ SEGURA

Dra. JOSEFINA DE GYVES MARCINIAK
FACULTAD DE QUÍMICA, U. N. A. M.

CIUDAD UNIVERSITARIA. ABRIL 2019



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**SÍNTESIS Y EVALUACIÓN DE POLÍMEROS SULFONADOS DE
TIPO POLI(ARIL ÉTER) COMO MEMBRANAS
INTERCAMBIADORAS DE PROTONES**

**TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE**

DOCTOR EN CIENCIAS

PRESENTA

M. en C. JUAN CARLOS RUIZ SEGURA

**DRA. JOSEFINA DE GYVES MARCINIAK
DEPENDENCIA DE ADSCRIPCIÓN DEL TUTOR**



Ciudad de México, abril 2019

JURADO ASIGNADO

| | |
|---------------|------------------------------------|
| PRESIDENTE | Dr. José Manuel Saniger Blesa |
| PRIMER VOCAL | Dra. Larissa Alexandrova |
| SEGUNDO VOCAL | Dr. José Federico del Río Portilla |
| TERCEL VOCAL | Dra. Rosa María Gómez Espinosa |
| SECRETARIO | Dr. Ernesto Rivera García |

LUGAR DONDE SE REALIZÓ EL TRABAJO:
Laboratorio 113, División de estudios de Posgrado, Facultad de Química. Ciudad
Universitaria. U. N. A. M.

TUTOR:

SUSTENTANTE:

Dra. Josefina de Gyves Marciniak

M. en C. Juan Carlos Ruiz Segura

AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo financiero otorgado al proyecto CB-180110 y por la beca doctoral con número de becario 227079.

Al Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas por el apoyo financiero brindado para la asistencia al congreso “Melpro 2014” (Membrane and Electromembrane Processes), realizado en Praga, República Checa, del 18 al 21 de mayo de 2014 en la modalidad oral

A la Dirección de Asuntos del Personal Académico (DGAPA-UNAM) por el apoyo financiero concedido en el proyecto IN117411.

A la Dra. Josefina de Gyves Marciniak por la dirección de la tesis.

Al Dr. Bernardo Frontana Uribe y al Dr. José Manuel Saniger Blesa por el seguimiento, evaluación y contribuciones realizadas a la presente tesis.

A la M. en C. Nayeli López Balbiaux y al M. en I. Victor Hugo Lemus Neri por el apoyo técnico en el análisis elemental de los polímeros.

A la M. en C. Margarita Portillo Bauza y a la Q. Elvia del Socorro Herrera por la realización de la termogravimetría y la calorimetría diferencial de barrido.

A los H. Miembros del Jurado por la revisión y contribuciones efectuadas a la presente tesis.

El trabajo desarrollado en torno a la presente tesis dio origen a la publicación “Synthesis and characterization of hybrid membranes base on sulfonated poly(ether ether ketone) (SPEEK) and polysiloxane, J. C. Ruiz-Segura, L. G. Mendoza-Reyes, E. Rodriguez de San Miguel, A. L. Ocampo, J. de Gyves, Desalination and Water Treatment, 2015, 12, 3153-3159.

Parte de los resultados de este trabajo fueron presentados en el congreso “Melpro 2014” (Membrane and Electromembrane Processes), realizado en Praga, República Checa, del 18 al 21 de mayo de 2014 en la modalidad oral.

INDICE

| | |
|--|----|
| 1 RESUMEN | 18 |
| ABSTRACT | |
| 2 INTRODUCCIÓN | 20 |
| 3 HIPÓTESIS | 22 |
| 4 OBJETIVOS | 23 |
| 5 ANTECEDENTES | 24 |
| 6 METODOLOGÍA | 31 |
| 6.1 Síntesis de los polímeros prístinos | 34 |
| 6.1.1 Síntesis de la fenil poli(éter éter cetona) (Ph-PEEK) | 34 |
| 6.1.2 Síntesis de la fenil <i>m</i> -poli(éter éter cetona) (Ph- <i>m</i> -PEEKK) | 34 |
| 6.1.3 Síntesis de la fenil <i>p</i> -poli (éter éter cetona cetona) (Ph- <i>p</i> -PEEKK) | 35 |
| 6.2 Sulfonación de los polímeros prístinos | 35 |
| 6.2.1 Sulfonación de la poli(éter éter cetona) | 35 |
| 6.2.1.1 Influencia del tiempo de reacción en el porcentaje de azufre en la reacción de sulfonación de la poli(éter éter cetona) a una temperatura de 50 °C | 35 |
| 6.2.1.2 Influencia del tiempo de reacción en el porcentaje de azufre en la reacción de sulfonación de la poli(éter éter cetona) a temperatura ambiente | 36 |
| 6.2.2 Influencia del tiempo de reacción en el porcentaje de azufre en la reacción de sulfonación de la fenil poli(éter éter cetona, Ph-PEEK) a temperatura ambiente | 36 |
| 6.2.3 Influencia del tiempo de reacción en el porcentaje de azufre en la reacción de sulfonación de la fenil- <i>m</i> -poli(éter éter cetona cetona) (Ph- <i>m</i> -PEEKK) a temperatura ambiente | 37 |
| 6.2.4 Influencia del tiempo de reacción en el porcentaje de azufre en la reacción de sulfonación de la fenil- <i>p</i> -poli(éter éter cetona cetona) (Ph- <i>p</i> -PEEKK) a temperatura ambiente | 37 |
| 6.3 Determinación de la concentración del ácido sulfúrico | 37 |

| | | |
|---------|--|----|
| 6.4 | Caracterización de los polímeros | 38 |
| 6.4.1 | Análisis elemental | 38 |
| 6.4.2 | Titulación de los grupos sulfónicos | 35 |
| 6.4.3 | Espectroscopia FTIR-ATR | 39 |
| 6.5 | Preparación de las membranas híbridas | 39 |
| 6.5.1 | Síntesis de la red inorgánica-orgánica | 39 |
| 6.5.1.1 | Polidimetilsiloxano (PDMS) entrecruzado con tetraetilortosilicato (TEOS). Método de Huang | 39 |
| 6.5.1.2 | Polidimetilsiloxano (PDMS) entrecruzado con feniltrimetoxisilano (PhTS). Método de Huang | 39 |
| 6.5.1.3 | Polidimetilsiloxano (PDMS) entrecruzado con 3 porcentajes diferentes de TEOS | 40 |
| 6.5.2 | Preparación de membranas híbridas de Nafión [®] 117 y mezcla de polisiloxanos | 40 |
| 6.5.3 | Preparación de membranas híbridas de SPEEK y de Ph- <i>p</i> -SPEEKK con una mezcla de polisiloxanos | 40 |
| 6.6 | Caracterización de las membranas | 41 |
| 6.6.1 | Conductividad protónica de las membranas | 41 |
| 6.6.1.1 | Determinación de la conductividad empleando el sistema Membrane Test System-740 (MTS-740) | 41 |
| 6.6.2 | Contenido de agua | 41 |
| 6.6.2.1 | Agua absorbida | 41 |
| 6.6.2.2 | Agua congelable (agua libre) y no congelable (agua enlazada) | 42 |
| 6.6.2.3 | Porcentaje de hinchamiento | 42 |
| 6.6.3 | Permeabilidad a metanol y etanol | 42 |
| 6.6.3.1 | Determinación de la concentración de MeOH y EtOH mediante índice de refracción | 42 |
| 7 | RESULTADOS | 48 |
| 7.1 | Nafión [®] 115 y 117 | 48 |
| 7.1.1 | Permeabilidad de membranas de Nafión [®] 117 y 115 | 48 |

| | |
|--|----|
| 7.2 Membranas híbridas de Nafión® 117-PDMS con TEOS o PTMS | 48 |
| 7.2.1 Caracterización mediante FTIR | 48 |
| 7.2.2 Conductividad de las membranas híbridas de Nafión® 117 PDMS-TEOS | 52 |
| 7.2.3 Permeabilidad de las membranas de híbridas de Nafión® 117 PDMS-TEOS | 60 |
| 7.2.4 Porcentaje de hidratación de las membranas de híbridas de Nafión® 117 PDMS-TEOS, con diferentes porcentajes de TEOS empleados en la reacción de entrecruzamiento | 61 |
| 7.2.5 Porcentaje de hinchamiento de las membranas híbridas de Nafión® 117 PDMS-TEOS, con diferentes porcentajes de TEOS empleados en la reacción de entrecruzamiento | 62 |
| 7.3 SPEEK | 62 |
| 7.3.1 Sulfonación de la PEEK | 62 |
| 7.3.1.1 Sulfonación de la PEEK a dos diferentes tiempos de reacción a una temperatura de 50 °C | 63 |
| 7.3.1.2 Sulfonación de la PEEK a temperatura ambiente a tres diferentes tiempos de reacción | 63 |
| 7.3.1.3 Caracterización estructural SPEEK | 64 |
| 7.3.1.4 Caracterización estructural SPEEK-PDMS-PhTS | 65 |
| 7.3.2 Membranas híbridas de membranas híbridas de SPEEK-70-PDMS-TEOS-(5,10,15) y SPEEK-70-PDMS-PhTS-(5,10,15) | 66 |
| 7.3.2.1 Permeabilidad al metanol | 66 |
| 7.3.2.2 Agua absorbida | 67 |
| 7.3.2.3 Conductividad protónica | 68 |
| 7.3.2.4 Tipos de agua | 72 |
| 7.3.2.5 Análisis termogravimétrico | 74 |
| 7.3.3 Membranas híbridas de SPEEK-78-PDMS-(5,10,15)-(40,50,60) y SPEEK-78-PDMS-TEOS-(5,10,15)-(40,50,60) | 76 |
| 7.3.3.1 Permeabilidad al MeOH de las membranas híbridas de SPEEK-78-PDMS-(5,10,15)-(40,50,60) y SPEEK-78-PDMS-TEOS-(5,10,15)-(40,50,60) | 76 |

| | | |
|---------|---|-----|
| 7.3.3.2 | Porcentaje de hidratación de las membranas de SPEEK-78-PDMS-(5,10,15)-(40,50,60) y SPEEK-78-PDMS-TEOS-(5,10,15)-(40,50,60) | 76 |
| 7.3.3.3 | Porcentaje de hinchamiento de las membranas de SPEEK-78-PDMS-(5,10,15)-(40,50,60) y SPEEK-78-PDMS-TEOS-(5,10,15)-(40,50,60) | 77 |
| 7.3.3.4 | Conductividad de las membranas de SPEEK-78-PDMS-(5,15) y SPEEK-78-PDMS-TEOS-(5,15)-(40,50,60) | 78 |
| 7.4 | Fenil poli(éter éter cetona) (Ph-PEEK) | 88 |
| 7.4.1 | Síntesis | 88 |
| 7.4.2 | Sulfonación | 88 |
| 7.4.3 | Caracterización de la Ph-PEEK sulfonada | 89 |
| 7.5 | Fenil- <i>m</i> -poli (éter éter cetona cetona) (Ph- <i>m</i> -PEEKK) | 90 |
| 7.5.1 | Síntesis | 90 |
| 7.5.2 | Tipos de agua | 90 |
| 7.6 | Fenil- <i>p</i> -poli (éter éter cetona cetona) (Ph- <i>p</i> -PEEKK) | 90 |
| 7.6.1 | Síntesis | 91 |
| 7.6.2 | Sulfonación | 92 |
| 7.6.3 | Caracterización de la Ph- <i>p</i> -SPEEKK | 93 |
| 7.6.4 | Permeabilidad de las membranas Ph- <i>p</i> -SPEEKK-PDMS-TEOS-(5,10,15) y Ph- <i>p</i> -SPEEKK-PhTS-TEOS-(5,10,15) | 97 |
| 7.6.5 | Conductividad de las membranas Ph- <i>p</i> -SPEEKK-PDMS-TEOS-(5,10,15) y Ph- <i>p</i> -SPEEKK-PhTS-TEOS-(5,10,15) | 97 |
| 8 | CONCLUSIONES | 101 |
| 9 | BIBLIOGRAFÍA | 104 |

ÍNDICE DE TABLAS

| | |
|--|----|
| Tabla 6.1. Tiempo de calentamiento utilizado para la síntesis de fenil poli(éter éter cetona cetona) (Ph-PEEKK) | 35 |
| Tabla 6.2. Volúmenes empleados en la síntesis de la red inorgánica-orgánica | 40 |
| Tabla 6.3. Concentraciones de MeOH en agua y su índice de refracción | 44 |
| Tabla 6.4. Índice de refracción para diferentes concentraciones de MeOH | 44 |
| Tabla 6.5. Índice de refracción de soluciones de metanol en agua a diversas concentraciones | 45 |
| Tabla 6.6. Índice de refracción de soluciones de etanol en agua a diversas concentraciones | 46 |
| Tabla 7.1. Tiempo de muestreo, índice de refracción y concentración de MeOH para Nafión [®] 117 | 48 |
| Tabla 7.2. Tiempo de muestreo, índice de refracción y concentración de la alícuota para Nafión [®] 115 | 48 |
| Tabla 7.3. Tabla comparativa de valores de capacidad de intercambio iónico (CIP), conductividad protónica, permeabilidad a metanol y sorción de agua reportados para membranas de Nafion [®] 117 y SPEEK con diferentes grados de sulfonación | 51 |
| Tabla 7.4. Valores de permeabilidad para la membrana de Nafión [®] 117 comercial y membranas híbridas Nafión [®] + PDMS-TEOS a temperatura ambiente | 60 |
| Tabla 7.5. Porcentaje de hidratación de las membranas híbridas de Nafión [®] 117 PDMS-TEOS el cual se obtuvo al entrecruzar el PDMS con diferentes porcentajes en peso de TEOS con respecto a este | 61 |
| Tabla 7.6. Porcentaje de hinchamiento de las membranas híbridas de Nafión [®] 117 PDMS-TEOS el cual se obtuvo al entrecruzar el PDMS con diferentes porcentajes en peso de TEOS con respecto a este | 62 |
| Tabla 7.7. Porcentajes de sulfonación de la poli(éter éter cetona) determinados mediante análisis elemental | 63 |
| Tabla 7.8. Características de las muestras de SPEEK obtenidas (n = 3) | 63 |
| Tabla 7.9. Valores de permeabilidad a MeOH para las membranas híbridas de SPEEK-70-PDMS-TEOS y SPEEK-70- PDMS-PTMS a temperatura ambiente | 66 |
| Tabla 7.10. Absorción de agua de las membranas híbridas de SPEEK a temperatura ambiente | 68 |

| | |
|--|----|
| Tabla 7.11. Porcentaje de agua total, congelable y no congelable de las membranas SPEEK-70-PDMS-TEOS-(5,10,15,20) | 72 |
| Tabla 7.12. Porcentaje de agua total, congelable y no congelable de las membranas y SPEEK-70-PDMS-PhTS-(5,10,15,20) | 73 |
| Tabla 7.13. Tabla comparativa de valores de sorción de agua y tipos de agua para Nafión [®] | 74 |
| Tabla 7.14. Valores de permeabilidad al metanol para las membranas de híbridas de SPEEK-78-PDMS-(5,15)-(40,50,60) y SPEEK-78-PDMS-TEOS-(5,15)-(40,50,60) | 76 |
| Tabla 7.15. Porcentaje de hidratación de las membranas SPEEK-78-PDMS-(5,10,15)-(40,50,60) y SPEEK-78-PDMS-TEOS-(5,10,15)-(40,50,60) | 77 |
| Tabla 7.16. Porcentaje de hinchamiento de las membranas híbridas de SPEEK-78-PDMS (5,10,15)-(40,50,60) y SPEEK-78-PDMS-TEOS-(5,10,15)-(40,50,60) | 77 |
| Tabla 7.17. Características de la Ph-SPEEK | 89 |
| Tabla 7.18. Porcentaje de hidratación de las membranas híbridas de Ph- <i>m</i> -SPEEKK y polisiloxanos (TEOS) | 91 |
| Tabla 7.19. Capacidad de intercambio iónico y grado de sulfonación para las Ph- <i>p</i> -SPEEKK obtenidas | 92 |
| Tabla 7.20. Permeabilidad de las membranas híbridas Ph- <i>p</i> -SPEEKK-PDMS-TEOS-(5,10,15) y Ph- <i>p</i> -SPEEKK-PDMS-PhTS-(5,10,15) | 97 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 5.1. Representación esquemática de las microestructuras del Nafión® y la SPEEK, mostrando una comparación en términos de la separación de las fases hidrofóbica/hidrofílica | 29 |
| Figura 6.1. Metodología empleada para la preparación y evaluación de las membranas de membranas híbridas de Nafión® 117 | 31 |
| Figura 6.2. Metodología empleada para la preparación y evaluación de membranas híbridas de SPEEK | 31 |
| Figura 6.3. Metodología empleada para la preparación y evaluación de membranas híbridas de SPEEK-78 | 32 |
| Figura 6.4. Metodología empleada para la preparación de membranas híbridas de Ph-SPEEK | 32 |
| Figura 6.5. Metodología empleada para la preparación y evaluación de membranas híbridas de Ph- <i>m</i> -SPEEKK | 33 |
| Figura 6.6. Metodología empleada para la preparación y evaluación de membranas híbridas de Ph- <i>p</i> -SPEEKK | 33 |
| Figura 6.7. Síntesis de la fenil poli(éter éter cetona) | 34 |
| Figura 6.8. Síntesis de la poli(éter éter cetona cetona) | 34 |
| Figura 6.9. Reacción de sulfonación de la poli(éter éter cetona) | 36 |
| Figura 6.10. Reacción de sulfonación de la fenil poli(éter éter cetona) | 36 |
| Figura 6.11. Reacción de sulfonación de la fenil- <i>m</i> -poli(éter éter cetona cetona) | 37 |
| Figura 6.12. Celda de difusión empleada para realizar los experimentos de transporte de MeOH y EtOH | 43 |
| Figura 6.13. Curva de calibración para MeOH de 0.09 a 1.23 M | 45 |
| Figura 6.14. Curva de calibración para MeOH 0.09 a 2.47 M | 46 |
| Figura 6.15. Curvas de calibración para EtOH y MeOH | 47 |
| Figura 7.1. Concentración de MeOH en la fase de recobro en función del tiempo para la membrana de Nafión® 117 | 49 |
| Figura 7.2. Parte lineal de la gráfica de la concentración de MeOH en la fase de recobro en función del tiempo para la membrana de Nafión® 117 | 49 |
| Figura 7.3. Parte lineal de la gráfica de la concentración de MeOH en la fase de recobro para la membrana de Nafión® 115 | 50 |

| | |
|--|----|
| Figura 7.4. (a) Espectro de infrarrojo de la membrana de Nafión® 117 y (b) de la membrana híbrida de Nafión® 117 con un 5% de mezcla inorgánica-orgánica PDMS-PTMS | 52 |
| Figura 7.5. Conductividad protónica de las membranas híbridas de Nafión® 117 PDMS-TEOS-(10,15,20)-40 a 30 °C (a) y 80 °C (b) | 53 |
| Figura 7.6. Conductividad protónica de las membranas híbridas de Nafión® 117 PDMS-TEOS-(10,15,20)-50 a 30 °C (a) y 80 °C (b) | 54 |
| Figura 7.7. Conductividad protónica de las membranas híbridas de Nafión® 117 PDMS-TEOS-(10,15,20)-60 a 30 °C (a) y 80 °C (b) | 55 |
| Figura 7.8 Conductividad protónica de las membranas híbridas de Nafión® 117 con un 5 % de polisiloxanos a 30 °C (a) y 80 °C (b) | 57 |
| Figura 7.9 Conductividad protónica de las membranas híbridas de Nafión® 117 PDMS-TEOS-10-(40,50,60) a 30 °C (a) y 80 °C (b) | 58 |
| Figura 7.10 Conductividad protónica de las membranas híbridas de Nafión® 117 PDMS-TEOS-15-(40,50,60) a 30 °C (a) y 80 °C (b) | 59 |
| Figura 7.11. Porcentaje de azufre en función del tiempo de reacción, a 50 °C y a temperatura ambiente | 64 |
| Figura 7.12 Espectro de infrarrojo de la poli(éter éter cetona) (a) y poli(éter éter cetona)sulfonada (b) | 65 |
| Figura 7.13. Espectro de infrarrojo de la membrana de SPEEK (a) y de la membrana híbrida de SPEEK más mezcla de polisiloxanos (feniltrimetoxisilano) (b) | 66 |
| Figura 7.14. Conductividad protónica a 30 °C de las membranas híbridas: a) SPEEK-70-PDMS-TEOS-(5,10,20) y b) SPEEK-70-PDMS-PhTS-(5,10,20) | 69 |
| Figura 7.15. Conductividad protónica a 80 °C de las membranas híbridas: a) SPEEK-70-PDMS-TEOS-(5,10,20) y b) SPEEK-70-PDMS-PhTS-(5,10,20) | 71 |
| Figura 7.16. Curvas TG y DTG para la membrana de SPEEK-70 | 74 |
| Figura 7.17. Curvas TG y DTG para la membrana híbrida de SPEEK y PDMS entrecruzado con TEOS | 75 |
| Figura 7.18. Curvas TG y DTG para la membrana híbrida de SPEEK y PDMS entrecruzado con PhTS | 75 |
| Figura 7.19. Conductividad protónica de las membranas SPEEK-78-PDMS-TEOS-(5,15)-40 a 30 (a) y 80 °C (b) | 79 |
| Figura 7.20. Conductividad protónica de las membranas SPEEK-78-PDMS-TEOS-(5,15)-50 a 30 (a) y 80 °C (b) | 80 |

| | |
|--|----|
| Figura 7.21. Conductividad protónica de la membrana SPEEK-78-PDMS-TEOS-5-60 a 30 °C (a) y 80 °C (b) | 81 |
| Figura 7.22. Conductividad protónica de las membranas SPEEK-78-PDMS-(5,10,15) a 30 °C (a) y 80 °C (b) | 83 |
| Figura 7.23. Conductividad protónica de las membranas híbridas de SPEEK con un 5 % de polisiloxanos a 30 °C (a) y 80 °C (b) | 85 |
| Figura 7.24. Conductividad protónica de las membranas híbridas de SPEEK con un 15 % de polisiloxanos a 30 °C (a) y 80 °C (b) | 86 |
| Figura 7.25. Espectro de infrarrojo de la Ph-PEEK | 88 |
| Figura 7.26. Espectro de infrarrojo de la fenil poli(éter éter cetona) (a) y la fenil poli(éter éter cetona) sulfonada (b) | 89 |
| Figura 7.27. Espectro de infrarrojo de la fenil <i>m</i> -poli(éter éter cetona) | 90 |
| Figura 7.28. Espectro de infrarrojo de la Ph- <i>p</i> -PEEKK y Ph- <i>p</i> -SPEEKK | 92 |
| Figura 7.29. Grado de sulfonación en función del tiempo de reacción para la Ph- <i>p</i> -PEEKK | 93 |
| Figura 7.30. Asignación de los protones y los carbonos de la Ph- <i>p</i> -SPEEKK RMN | 94 |
| Figura 7.31. Espectro de RMN ¹ H de la Ph- <i>p</i> -SPEEKK | 94 |
| Figura 7.32. Espectro de RMN ¹³ C de la Ph- <i>p</i> -SPEEKK | 95 |
| Figura 7.33. Espectro de COSY de la Ph- <i>p</i> -SPEEKK | 95 |
| Figura 7.34. Espectro de HSQC de la Ph- <i>p</i> -SPEEKK | 96 |
| Figura 7.35. Espectro de HMBC de la Ph- <i>p</i> -SPEEKK | 96 |
| Figura 7.36. Conductividad protónica de las membranas Ph- <i>p</i> -SPEEKK-PDMS-TEOS-(5,10,15) de a 30 °C (a) y 80 °C b) | 98 |
| Figura 7.37. Conductividad protónica de las membranas Ph- <i>p</i> -SPEEKK-PDMS-PhTS-(5,10,15) de a 30 °C (a) y 80 °C (b) | 99 |

SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS

| | |
|---------------------|--|
| PEEK | Poli(éter éter cetona) |
| SPEEK | Poli(éter éter cetona) sulfonada |
| Ph-PEEK | Fenil poli(éter éter cetona) |
| Ph- <i>p</i> -PEEKK | Fenil- <i>p</i> -poli(éter éter cetona cetona) |
| Ph-PEEKK | Fenil poli(éter éter cetona cetona) |
| Ph-SPEEKK | Fenil poli(éter éter cetona cetona) sulfonada |
| Ph- <i>m</i> -PEEKK | Fenil- <i>m</i> -poli(éter éter cetona cetona) |
| Ph- <i>p</i> -PEEKK | Fenil- <i>p</i> -poli(éter éter cetona cetona) |
| FT-IR | Infrarrojo de transformada de Fourier |
| RMN | Resonancia magnética nuclear |
| DMSO | Dimetil sulfóxido |
| TEOS | Tetraetilortosilicato |
| PhTS | Feniltrimetoxisilano |
| DMAc | Dimetil acetamida |
| CIP | Capacidad de intercambio iónico |
| GS | Grado de sulfonación |
| M _s | Masa molar del monómero no sulfonado |
| M _{non} | Masa molar del monómero sulfonado |
| h | Horas |
| cm | Centímetro |
| s | Segundo |
| mL | Mililitro |
| F | Formal |
| M | Molaridad |
| V | Volumen |

| | |
|--------------------|-------------------------------------|
| W | Masa |
| ATR | Reflectancia total atenuada |
| PDMS | Polidimetilsiloxano |
| THF | Tetrahidrofurano |
| μL | Microlitros |
| MTS | Membrane Test System |
| mV | Milivolts |
| MPa | Mega Pascales |
| $^{\circ}\text{C}$ | Grados centígrados |
| L | Espesor de la membrana |
| R | Resistencia |
| W_h | Peso de la membrana húmeda |
| W_s | Peso de la membrana seca |
| DSC | Calorimetría diferencial de barrido |
| Q | Pico endotérmico de fusión |
| ΔH | Entalpía |
| mg | Miligramo |
| min | Minuto |
| I_{wet} | Diámetro de la membrana húmeda |
| I_{dry} | Diámetro de la membrana seca |
| MeOH | Metanol |
| EtOH | Etanol |
| % v/v | Porcentaje volumen/volumen |
| m | Molalidad |
| V | Volumen |
| L | Litro |
| cm^3 | Centímetro cúbico |
| cm^2 | Centímetro cuadrado |

| | |
|----------------------|--|
| A | Área |
| C | Concentración |
| LOD | Límite de detección |
| LOQ | Límite de cuantificación |
| RMN | Resonancia magnética nuclear |
| IR | Infrarrojo |
| ν_s | Estiramiento simétrico |
| ν_{as} | Estiramiento asimétrico |
| δ_{as} | Flexión asimétrica |
| RH | Humedad relativa |
| PEMFC | Celdas de combustible de intercambio protónico |
| DMFC | Celdas de combustible de metanol directo |
| % p/p | Porcentaje peso peso |
| λ_t | Agua total |
| λ_{libre} | Agua libre |
| $\lambda_{enlazada}$ | Agua enlazada |
| TG | Termogravimetría |
| DTG | Termogravimetría diferencial |
| meq | Miliequivalente |
| TMS | Trimetoxilano |
| MHz | Megahertz |

1 RESUMEN

Las celdas de combustible a base de membranas poliméricas como electrolito sólido (PEMFC, por las siglas en inglés) para hidrógeno y metanol han despertado gran interés de los grupos de investigación durante muchos años, principalmente debido a que son candidatas para ser usadas en dispositivos eléctricos como fuentes de energías limpias y renovables. El producto comercial más común usado como PEM es el Nafión[®]. Sin embargo, diversas limitaciones y los altos costos de producción estimulan la investigación de nuevos materiales. Por tales motivos, en este trabajo se prepararon nuevas membranas híbridas conductoras de protones para celdas de combustible de metanol directo, empleando como matriz polimérica orgánica a Nafión[®] 117, poli(éter éter cetona) sulfonada (SPEEK) y fenil poli(éter éter cetona) sulfonada (Ph-SPEEKK) en presencia de una fase inorgánica-orgánica. En el caso de los polímeros SPEEK y Ph-SPEEKK se optimizaron la síntesis del polímero prístino y, posteriormente, las condiciones de sulfonación. Los productos fueron caracterizados por FTIR, RMN y análisis elemental. La fase inorgánica-orgánica se preparó empleando como precursor al polidimetilsiloxano y como agente entrecruzante tetraetilortosilicato o feniltrimetoxisilano en diferentes relaciones molares. Las membranas híbridas se obtuvieron disolviendo los polímeros base sulfonados en DMSO y agregando diferentes cantidades de la fase de polisiloxanos. Para estudiar el efecto de la adición de una fase inorgánica-orgánica a la matriz polimérica se determinaron las propiedades fisicoquímicas de las membranas tales como toma de agua, capacidad de intercambio iónico, permeabilidad al metanol y conductividad protónica a diferentes temperaturas y humedades relativas. Los principales resultados obtenidos muestran que los valores de permeabilidad de las membranas híbridas fueron menores que el valor de la permeabilidad del Nafión[®] 117 en la mayoría de los casos y que las membranas híbridas con ambos entrecruzantes también presentan una conductividad protónica mayor que el Nafión[®] 117 (40 mS/cm) a una temperatura de 80 °C y una humedad relativa del 90%.

ABSTRACT

Polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFC) for hydrogen and methanol have attracted the attention of research groups for many years mainly because they are promising candidates for clean and renewable power sources. The most common commercial product used as PEM is Nafion[®]. However, certain limitations and high production costs stimulate the research of new materials. In this work, new hybrid proton conducting membranes for PEMFC were prepared using as polymeric matrix Nafion[®] 117, sulfonated poly(ether ether ketone) (SPEEK) and sulfonated phenyl poly(ether ether ketone) (Ph-SPEEKK) and an inorganic-organic polysiloxane phase. Concerning the polymers SPEEK and Ph-SPEEKK the synthesis of the pristine polymer and the sulfonation procedures were optimized. The products were characterized by FTIR, ¹³C-RMN and elemental analysis. As for the polysiloxane phase it was prepared using polydimethylsiloxane as a precursor and tetraethyl orthosilicate or phenyltrimetoxysilane as crosslinking agents. The hybrid membranes were obtained by dissolving the base polymer in DMSO and adding different amounts of the polysiloxane phase. To study the effect of the addition of the inorganic-organic phase into the polymeric matrix several macroscopic properties such as water uptake, ion exchange capacity, methanol permeability and proton conductivity at different temperatures and relative humidities were determined. The methanol permeability values of the hybrid membranes were in the range of 5.67×10^{-7} and 8.36×10^{-7} cm²/s, which is several times lower than that of Nafion[®] 117 (1.55×10^{-6} cm²/s). In general, the hybrid membranes with both crosslinkers also exhibited higher proton conductivity with respect to Nafion[®] 117 (40 mS/cm) at 80 °C and 90% relative humidity.

2 INTRODUCCIÓN

El consumo de energía tiene un rol importante en la civilización moderna y en nuestra vida diaria, la cual es altamente dependiente de los combustibles fósiles. El alto uso de estos combustibles ha llevado a un rápido agotamiento de las fuentes de petróleo y de gas natural y se ha incrementado el efecto invernadero debido a la quema de estos combustibles, lo cual ha llevado a la búsqueda de fuentes de energía renovables, tales como la energía solar, eólica, geotérmica e hidroeléctricas. Una alternativa para preservar los recursos naturales y disminuir los problemas ambientales es el desarrollo de nuevos dispositivos de conversión de energía más limpios y eficientes. En años recientes, la investigación y el desarrollo en celdas de combustible a recibido mucha atención^{1,2} debido a su alta eficiencia en la conversión de energía y menores emisiones de gases de efecto invernadero, en comparación con las máquinas térmicas.

De entre los diferentes tipos de celdas de combustible se pueden identificar dos de ellas que utilizan membranas poliméricas conductoras de protones. Una es la celda de combustible de membrana intercambiadora de protones (PEMFC, por las siglas en inglés) y la otra es la celda de combustible de metanol directo (DMFC, por las siglas en inglés). Aun cuando la DMFC tiene un desempeño inferior a la PEMFC, presenta ventajas tales como: alta densidad energética, la facilidad de recarga, empleo de líquidos a temperatura ambiente y ser ambientalmente amigable. Sin embargo, presenta también desventajas que han impedido su comercialización, a saber, limitadas propiedades químicas y térmicas de las membranas poliméricas, importantes permeabilidades del metanol del ánodo al cátodo y el uso de catalizadores de alto valor comercial (principalmente a base de platino y otros metales nobles). Para disminuir estos inconvenientes, actualmente se trabaja en dos direcciones: el desarrollo de nuevos catalizadores para incrementar la cinética de la reacción oxidativa en el ánodo y el desarrollo de nuevas membranas con mayor conductividad protónica y menor permeabilidad al metanol³.

Tradicionalmente, la membrana de intercambio protónico más empleada es la que se basa en un polímero fluorocarbonado sulfonado, siendo el Nafión[®] el más utilizado. Sin embargo, a pesar de presentar una alta conductividad protónica y buena estabilidad térmica, su permeabilidad al metanol es muy alta. Es por ello que, hoy en día, la investigación para la obtención de membranas con alta conductividad y baja permeabilidad al metanol continúa siendo un tema de actualidad. En el caso de los polímeros a base de Nafión[®] y de poli(éter éter cetonas) sulfonadas se ha propuesto que las siguientes modificaciones químicas y estructurales proporcionaría grandes ventajas⁴ Para disminuir el dramático decremento de la conductividad protónica con la disminución del contenido de agua, los grupos sulfónicos deberían ser más ácidos y su concentración en los dominios hidrofílicos más alta, esto es su separación promedio debe ser baja; 2) Un sistema bien conectado de canales debe permitir una baja permeación del solvente y del coeficiente de arrastre electroosmótico junto con una alta movilidad de los acarreadores protónicos; 3) Puesto que la presencia de canales estrechos implica la ausencia de una separación significativa hidrofílica/hidrofóbica, la estabilidad morfológica debe de alcanzarse por otros medios, por ejemplo por mezclado y/o entrecruzamiento⁵.

Para la modificación de la microestructura de las membranas mediante entrecruzamiento el proceso sol-gel se ha expandido hacia la obtención de materiales híbridos inorgánicos-

orgánicos con resultados prometedores⁶. En el caso del Nafión[®] se reporta la obtención de compositos Nafión[®]/sol-gel preparados vía: a) infiltración de Nafión[®] con soluciones sol-gel, b) mezclado de soluciones sol-gel con soluciones de Nafión[®] soluciones, y c) impregnación de material poroso sol-gel con soluciones de Nafión[®]. De igual manera, en el caso de las membranas de poli(éter éter cetona) se han propuesto la obtención de membranas híbridas^{7,8}.

En este trabajo se prepararon nuevas membranas híbridas conductoras de protones para su eventual aplicación en celdas de combustible de metanol directo, empleando como matriz polimérica orgánica a Nafión[®] 117, poli(éter éter cetona) sulfonada (SPEEK) y fenil poli(éter éter cetona) sulfonada (Ph-SPEEKK) en presencia de una fase inorgánica-orgánica. En el caso de los polímeros SPEEK y Ph-SPEEKK se optimizaron la síntesis del polímero prístino y, posteriormente, las condiciones de sulfonación. Los productos fueron caracterizados por FTIR, RMN y análisis elemental. La fase inorgánica-orgánica se preparó empleando como precursor al polidimetilsiloxano y como agente entrecruzante tetraetilortosilicato o feniltrimetoxisilano en diferentes relaciones molares. Las membranas híbridas se obtuvieron disolviendo los polímeros base sulfonados en DMSO y agregando diferentes cantidades de la fase de polisiloxanos. Para estudiar el efecto de la adición de una fase inorgánica-orgánica a la matriz polimérica se determinaron las propiedades fisicoquímicas de las membranas tales como toma de agua, capacidad de intercambio iónico, permeabilidad al metanol y conductividad protónica a diferentes temperaturas y humedades relativas.

3 HIPÓTESIS

La preparación de nuevas membranas poliméricas híbridas a base de hidrocarburos sulfonados poli(éter éter cetonas) como matriz orgánica y polisiloxanos como matriz inorgánica-orgánica permitirá obtener materiales con mejores propiedades fisicoquímicas respecto a las membranas poliméricas orgánicas constituyendo una buena opción para el desarrollo de tecnologías más limpias y eficientes.

4 OBJETIVOS

Objetivo general

- Preparar y caracterizar membranas híbridas conductoras de protones empleando al Nafión[®]117, poli(éter éter cetona) y otros dos polímeros del tipo poli(aril éter) como la matriz orgánica y una mezcla de polisiloxanos como la matriz inorgánica-orgánica, así como determinar algunas propiedades fisicoquímicas fundamentales para ser consideradas como candidatas a ser evaluadas en una celda de combustible.

Objetivos específicos

- Obtener poli(éter éter cetona) sulfonada con diferentes grados de sulfonación, partiendo del polímero prístino, para ser usadas en la preparación de membranas conductoras y también como matriz orgánica en la preparación de membranas híbridas.
- Sintetizar fenil poli(éter éter cetona) (Ph-PEEK) y fenil-*p*-poli(éter éter cetona cetona) (Ph-*p*-PEEKK) con diferentes grados de sulfonación para ser usadas en la preparación de membranas conductoras y también como matriz orgánica en la preparación de membranas híbridas. Caracterizar los productos mediante FTIR y RMN.
- En cada caso, establecer las condiciones experimentales óptimas para la sulfonación de los polímeros base. Determinar el grado de sulfonación y capacidad de intercambio iónico de los polímeros.
- Sintetizar membranas híbridas conductoras introduciendo una matriz orgánica-inorgánica a base de polidimetilsiloxano entrecruzado con tetraetilortosilicato (TEOS) o feniltrimetoxisilano (PhTS) obtenida mediante un proceso sol-gel en matrices orgánicas de Nafión[®] 117 y poli(éter éter cetonas).
- Determinar propiedades fisicoquímicas de las membranas obtenidas tales como: hidratación, tipos de agua, permeabilidad al metanol y conductividad protónica a diferentes temperaturas y humedades relativas, empleando las técnicas de análisis térmico, refractometría, y espectroscopía de impedancia electroquímica.

5. ANTECEDENTES

El consumo de energía tiene un rol importante en la civilización moderna y en nuestra vida diaria, la cual es altamente dependiente de los combustibles fósiles. El alto uso de estos combustibles ha llevado a un rápido agotamiento de las fuentes de petróleo y de gas natural y se ha incrementado el efecto invernadero debido a la quema de estos combustibles, lo cual ha llevado a la búsqueda de fuentes de energía renovables, tales como la energía solar, eólica, geotérmica e hidroeléctricas. Una alternativa para preservar los recursos naturales y disminuir los problemas ambientales es el desarrollo de nuevos dispositivos de conversión de energía más limpios y eficientes. En años recientes, la investigación y el desarrollo en celdas de combustible a recibido mucha atención debido a su alta eficiencia en la conversión de energía y menores emisiones de gases de efecto invernadero, en comparación con las máquinas térmicas.

Celdas de combustible

En 1839 William Grove desarrollo la primera celda de combustible, la cual producía electricidad y agua mediante el suministro de hidrógeno y oxígeno a un baño de ácido sulfúrico en presencia de electrodos porosos de platino. Uno de los mayores avances en la historia de las celdas de combustible fue la invención de la membrana de electrolito polimérico (PEM) en 1955 cuando en General Electric, Thomas William Grubb modificó el diseño original de la celda de combustible usando como electrolito una membrana de intercambio iónico de poliestireno sulfonado.

Las celdas de combustible son dispositivos electroquímicos que convierten la energía de una reacción química directamente en energía eléctrica. El bloque básico de construcción de una celda de combustible es un electrolito iónico conductor que separa los dos electrodos, el ánodo donde ocurre la reacción de oxidación y el cátodo donde ocurre la reacción de reducción.

En una celda de combustible típica el combustible se alimenta continuamente al compartimento anódico (electrodo negativo) y el oxidante (oxígeno o aire) se alimenta continuamente al compartimento catódico (electrodo positivo); las reacciones electroquímicas que se llevan a cabo en los electrodos producen una corriente eléctrica.

Una celda de combustible, aunque tiene los componentes y características similares a los de una batería típica, difieren en varios aspectos. La batería es un dispositivo de almacenamiento de energía. La máxima energía disponible está determinada por la cantidad de reactivos almacenados dentro de la batería. La batería deja de producir energía eléctrica cuando los reactivos son consumidos. En una batería secundaria. Los reactivos son regenerados mediante la aplicación de energía de una fuente externa. Por otra parte, la celda de combustible es un dispositivo de conversión de energía que teóricamente tiene la capacidad de producir energía eléctrica por el tiempo que el combustible y el oxidante se suministren a los electrodos. En realidad, la degradación, la corrosión o el malfuncionamiento de los componentes limita la vida operativa práctica de las celdas de combustible⁹.

A pesar de haberse descrito en el siglo a principios del siglo XIX no fue hasta los inicios del viaje espacial que las celdas de combustible mostraron su primera aplicación práctica para la generación de energía eléctrica (y de agua potable) en los programas Gemini y Apollo. En el sector de transporte las celdas de combustible son probablemente los más serios contendientes contra los motores de combustión. Las celdas de combustible son altamente eficientes porque se basan en reacciones electroquímicas en vez de motores térmicos. Por lo tanto, pueden ayudar a reducir el consumo de energía primaria y la emisión de CO₂.

En teoría cualquier sustancia capaz de oxidarse puede ser suministrada al ánodo como combustible. De manera similar el oxidante debe ser una sustancia que pueda reducirse a una velocidad suficiente. El hidrógeno gaseoso se ha convertido en el combustible de elección para la mayoría de las aplicaciones, porque tiene alta reactividad cuando se utiliza un catalizador apropiado, puede obtenerse a partir de hidrocarburos y tiene una alta densidad de energía. El oxidante más común es el oxígeno gaseoso ya que se puede obtener fácilmente a partir del aire.

La membrana de intercambio protónico

La membrana es uno de los componentes principales en la celda de combustible de intercambio protónico (PEM). Esta conduce las cargas iónicas entre los electrodos y de esta manera completa el circuito eléctrico. También actúa como una barrera física para prevenir que las corrientes del combustible y el oxidante se mezclen.

La celda de combustible de membrana de intercambio protónico toma su nombre de una membrana polimérica que se usa como electrolito. Las membranas de intercambio catiónico se desarrollaron originalmente por Dupont, para la industria cloro-álcali.

Los requerimientos generales de una membrana conductora de protones para aplicaciones en celdas de combustible de intercambio protónico (PEMFC, por sus siglas en inglés) y celdas de combustible de metanol directo (DMFC, por sus siglas en inglés) son: alta conductividad iónica (sin conductividad electrónica) bajo las condiciones de operación de las celdas, estabilidad mecánica y química a elevadas temperaturas en ambientes oxidantes y reductores, buena estabilidad mecánica, con resistencia al hinchamiento, baja permeabilidad a los combustibles (hidrógeno y metanol) y oxígeno, y bajo costo.

El electrolito estándar utilizado actualmente en la PEMFC es un material totalmente fluorado similar al Teflón, producido para aplicaciones espaciales a mediados de los años sesenta por la empresa Dupont. Los electrolitos de Dupont tienen el nombre genérico de Nafión[®], y el más empleado en las celdas de combustible es el 117¹⁰. Las membranas de Nafión[®], las cuales son polímeros que están completamente fluorados, tienen una alta estabilidad térmica y son estables al ataque químico de bases fuertes, ácidos fuertes oxidantes y reductores, H₂O₂, Cl₂, H₂ y O₂ a temperaturas por arriba de 125 °C¹¹. El Nafión[®] tiene un esqueleto fluorado similar al teflón en el cual los grupos sulfónicos están químicamente unidos¹². Los polímeros fluorados de Dupont presentaron una mejora en los tiempos de vida, con respecto a electrolitos previos, alcanzando más de 50,000 horas de operación.

Las membranas de Nafión® son caras y solo están disponibles en rangos limitados de espesor, por hay una necesidad de disminuir el costo de las membranas actuales e investigar nuevas membranas que tengan una baja resistividad y costo.

Retos para el desarrollo de nuevas membranas de intercambio protónico

Hay dos principales desafíos para los investigadores con respecto a las membranas de intercambio protónicas para celda de combustible: 1) membranas que conduzcan protones a altas temperaturas y baja humedad relativa y 2) membranas para DMFC que sean altamente conductoras y que actúen como barreras para el metanol.

Para una DMFC, las propiedades de mayor interés son la conductividad protónica y la permeabilidad al metanol. Idealmente, la membrana debe ser buena conductora protónica (con una conductividad mayor a 0.1 S/cm) y una buena barrera al metanol. Dado que la conductividad protónica en una membrana de intercambio iónico es altamente dependiente del contenido de agua y ya que el agua y el metanol son miscibles, es difícil bloquear la absorción del metanol (y eventualmente que se mueva a través de) en una membrana hidratada.

Polímeros sulfonados alternativos al Nafión®

El poliestireno sulfonado entrecruzado fue una de las primeras membranas de intercambio protónico basadas en hidrocarburos en emplearse, estas se usaron en el proyecto espacial Gemini, sin embargo se degradaban por las especies oxidantes generadas durante el funcionamiento de la celda de combustible tales como el peróxido y los radicales hidroxilo.

Las membranas basadas en hidrocarburos presentan algunas ventajas sobre las membranas perfluoradas. Son más baratas, son comercialmente disponibles y su estructura permite la introducción de sitios polares¹³.

Para mejorar la estabilidad de estas membranas a altas temperaturas se puede incorporar hidrocarburos aromáticos en el esqueleto del polímero¹³. Los anillos aromáticos ofrecen la posibilidad de realizar en ellos reacciones de sustitución electrófila aromática y en ciertos casos reacciones de sustitución nucleofílica aromática, además de proporcionar rigidez, lo cual proporciona estabilidad mecánica y térmica. Debido a esto se han preparado diferentes polímeros tales como, poli(éter sulfonas), poli(éter cetonas) y poliimididas para utilizarse en celdas de combustible. Las policetonas y las polisulfonas son termoplásticos de alto desempeño que poseen excelentes propiedades térmicas, mecánicas y químicas. Los derivados sulfonados de estos polímeros se pueden obtener fácilmente a partir de los polímeros prístinos. La desventaja de estos polímeros sulfonados es que se deshidratan y por consiguiente su conductividad disminuye a bajas humedades relativas y cuando la temperatura excede los 80 °C.

Comúnmente, las celdas de combustible de membrana de electrolito polimérico operan a temperaturas menores a 100 °C, desafortunadamente la conductividad del Nafión® cae dramáticamente a temperaturas mayores a 100°C y bajas humedades relativas, porque por

arriba de esta temperatura el desempeño electroquímico del Nafión[®] disminuye. Por lo que se han estudiado diferentes tipos de polímeros no fluorados alternativos al Nafión[®]. Uno de los más prometedores está representado por la poli(éter éter cetona) (PEEK), la cual muestra, en su forma sulfonada (SPEEK) desempeños comparables al Nafión[®] en términos de conductividad protónica, propiedades térmicas y químicas, así como menor permeabilidad al metanol y costo. Se han empleado diferentes métodos para producir membranas a partir de PEEK: a) Sulfonación electrofílica de PEEK, b) mezclas de SPEEK y polímeros no funcionalizados, c) SPEEK y poliéter imina dopada con ácidos inorgánicos, etc.

Actualmente la compañía Victrex es el principal productor de la PEEK y su sulfonación comúnmente se lleva a cabo mediante la introducción directa del grupo sulfónico en el esqueleto del polímero o mediante la polimerización de los monómeros sulfonados. La elección de la PEEK en vez de los polímeros perfluorados es debido principalmente a su costo y estabilidad. Los grupos sulfónicos forman agregados los cuales producen canales que a su vez crean un dominio hidrofílico. Cuando el polímero sulfonado están completamente hidratado, los acarreadores de protones forman capas de carga mediante la disociación de los grupos funcionales ácidos y de esta manera ocurre la conductividad protónica asistida por agua.

Varios estudios han confirmado que las membranas de SPEEK pueden durar lo suficiente en la celda de combustible y tienen una vida media de 3000 h. Al mismo tiempo, las propiedades mecánicas de la SPEEK tienden a deteriorarse progresivamente a medida que se incrementa el grado de sulfonación, lo cual afecta la estabilidad a largo plazo de las membranas de SPEEK altamente sulfonadas, debido al radical hidroxilo que inicia la degradación. Por otro lado, las membranas de SPEEK con grado de sulfonación bajos tienen buena estabilidad térmica, pero no la suficiente conductividad protónica para ser empleadas en PEMFC.

Para solucionar este problema, la SPEEK se utiliza como el componente mayoritario en mezclas para la producción de membranas. El contenido de SPEEK que parece más apropiado en las mezclas se encuentra en el rango de 50 a 80 %, algunas de estas membranas tienen alta conductividad protónica y al mismo tiempo muestran buenas propiedades térmicas y mecánicas. Sin embargo, muchas variables afectan los desempeños de las membranas basadas en SPEEK y mezclas de ésta, únicamente logrando una buena combinación será posible obtener buenas membranas para aplicaciones en PEMFC y DMFC alternativas al Nafión[®].

Síntesis de SPEEK

Las propiedades mecánicas de la PEEK son afectadas por varias variables tales como el peso molecular, composición del polímero, etc. Mientras que las características de la membrana dependen de la estructura del polímero, los solventes con los cuales se prepara, la uniformidad, etc., pero el parámetro más importante que afecta el comportamiento de la SPEEK es el proceso de sulfonación, el cual se puede llevar a cabo empleando diferentes técnicas cada una con sus ventajas y desventajas.

Los polímeros de SPEEK pueden prepararse mediante una reacción de sulfonación empleando ácido sulfúrico o ácido clorosulfónico. Cuando se emplea ácido sulfúrico entre

un 95–98 % de pureza se evita la degradación y entrecruzamiento del polímero, que ocurren cuando se utiliza ácido sulfúrico al 100% o ácido clorosulfónico. El entrecruzamiento probablemente involucra la formación de grupos sulfona, por lo que cuando se usa ácido sulfúrico el cual contiene un pequeño porcentaje de agua es posible eliminar el intermediario aril piro-sulfato requerido para la formación del grupo sulfona.

La sulfonación de la PEEK también se puede llevar a cabo introduciendo directamente el grupo sulfónico en el esqueleto del polímero^{14,15} mediante la modificación o polimerización de los monómeros sulfonados^{16,17}.

Sin embargo, sin importar la forma en la que se realice la sulfonación de la PEEK, el grado de sulfonación puede afectar diversos parámetros, tales como, la temperatura de transición vítrea, la toma de agua, capacidad de intercambio iónico y conductividad protónica. La sulfonación reduce la cristalinidad del polímero y en consecuencia afecta la solubilidad del polímero.

Permeabilidad al metanol

La diferencia en el valor de la permeabilidad al metanol de las membranas de SPEEK y Nafión[®] se puede explicar mediante el análisis de sus microestructuras. Un polímero perfluorosulfónico como el Nafión[®] combina en una sola macromolécula la alta hidrofobicidad del esqueleto perfluorado con la alta hidrofiliidad de los grupos sulfónicos.

En presencia de agua, esta diferencia provoca un aumento en la separación de las regiones hidrofóbicas/hidrofílicas. Los grupos sulfónicos se agregan para formar un dominio hidrofílico bien conectado, el cuál es responsable del transporte del agua y de los protones, así como también de otras pequeñas moléculas polares tales como el metanol. El dominio hidrofóbico le da estabilidad al polímero y previene que este se disuelva en el agua. La situación es un poco distinta para la SPEEK, ya que hay una menor diferencia de entre los dominios hidrofóbico/hidrofílico (el esqueleto es menos hidrofílico y el grupo sulfónico es menos ácido, por lo que es menos polar) y menor flexibilidad en el esqueleto del polímero⁴. En otras palabras, la separación de los dominios hidrofílicos/hidrofóbicos en la SPEEK es menor y por esta razón su permeabilidad al metanol es menor. Como se esquematiza en la figura 5.1, los canales llenos de agua en la SPEEK son más angostos que los del Nafión[®].

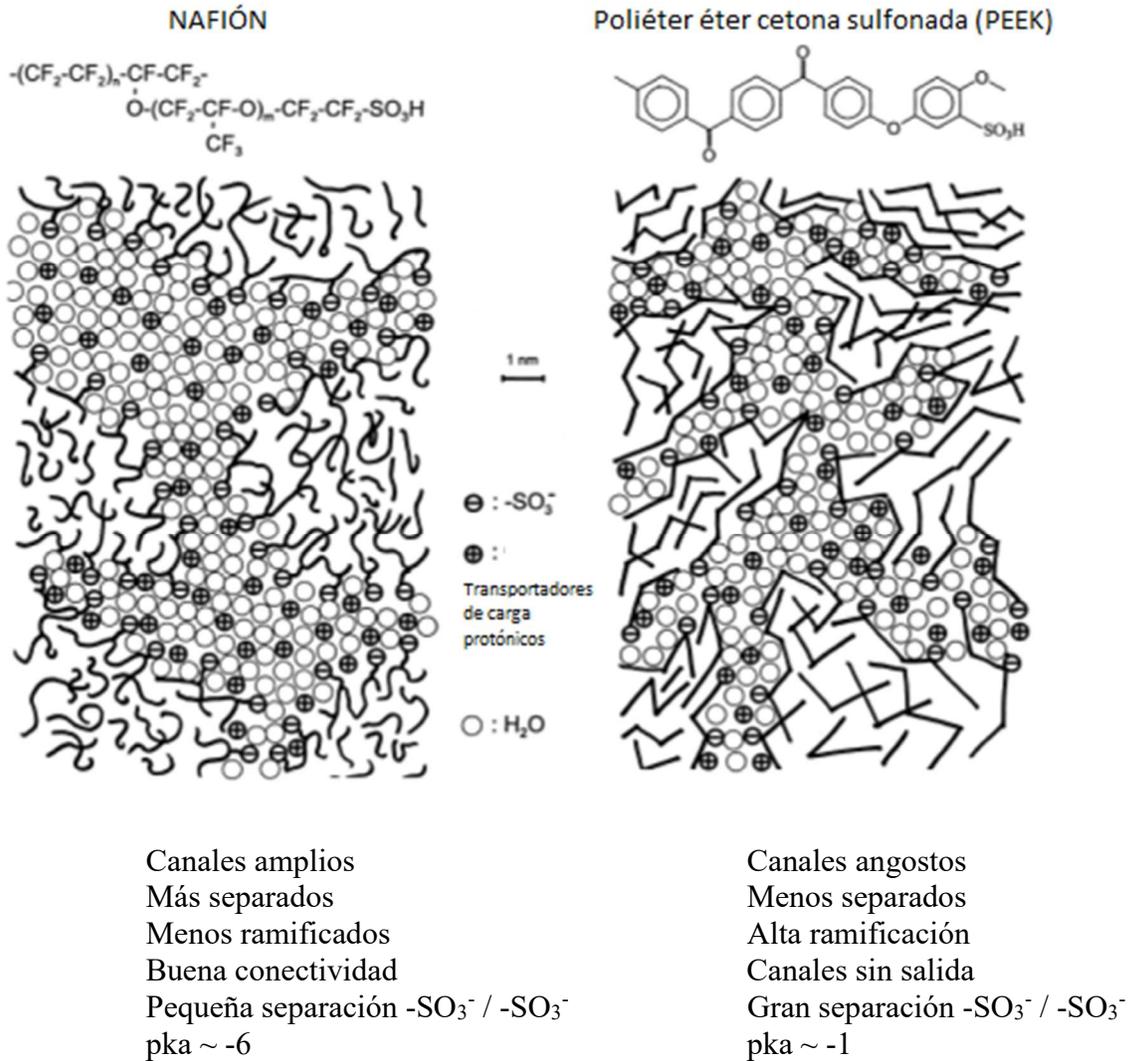


Figura 5.1. Representación esquemática de las microestructuras del Nafión® y la SPEEK, mostrando una comparación en términos de la separación de las fases hidrofóbica/hidrofílica⁴.

Es bien conocido que los sistemas basados en poli(aril éter éter cetonas), tales como SPEEK, la ausencia de una separación significativa en los dominios hidrofílicos/hidrofóbicos da como resultado canales muy angostos y pobremente conectados y una larga separación entre los grupos sulfónicos. Como consecuencia de esto, la deshidratación ocasiona una disminución en la conductividad. Se han propuesto varios enfoques para lograr un balance entre los componentes hidrofílicos/hidrofóbicos, entre estos se encuentran la mezcla de SPEEK con compuesto inorgánicos, el dopado ácido o básico y la asociación con otros polímeros.

Un método interesante para mejorar el desempeño de las membranas de SPEEK es preparar membranas entrecruzadas mediante la mezcla de polímeros ionoméricos con diferentes propiedades mecánicas. La técnica del mezclado toma ventaja de la combinación de las características positivas de cada componente con un procedimiento simple. Si uno de los componentes provoca una disminución de la separación promedio entre los grupos sulfónicos, se esperarían mejores propiedades electroquímicas. La proximidad de los grupos

sulfónicos podría dar como resultado membranas con una conductividad significativa incluso en condiciones anhidras, donde se considera un mecanismo no vehicular como responsable de la transferencia protónica, de un sitio donador a un sitio aceptor, sin la asistencia de moléculas de agua que actúen como acarreadores.

Mecanismos de conductividad protónica en las membranas de intercambio protónico

Cuando se evalúan membranas con potencial aplicación en celdas de combustible, la conductividad protónica es por lo general la primera característica en ser considerada. El transporte de los protones en una membrana hidratada se describe mediante dos mecanismos; el mecanismo de Grotthus o de salto protónico y el mecanismo del vehículo^{18,19}.

En el mecanismo de Grotthus los protones saltan de un sitio iónico (SO_3^- o H_3O^+) a otro a través de la membrana. En el mecanismo del vehículo el protón hidratado (H_3O^+) difunde a través de los canales que hay entre las cadenas del polímero que permiten la transferencia de los protones hidratados a través de la membrana.

La prevalencia de uno u otro mecanismo depende del nivel de hidratación de la membrana. El agua es necesaria para la disociación de los protones (H^+) de los grupos sulfónicos y para proveer una red para la conductividad protónica.

Materiales híbridos

Como se mencionó anteriormente, se necesita un alto grado de sulfonación para que los polímeros basados en hidrocarburos sulfonados tengan conductividades superiores a la conductividad del Nafión®. Sin embargo, un alto grado de sulfonación provoca un excesivo hinchamiento de la membrana, lo cual disminuye su estabilidad mecánica y la durabilidad. La mayoría de las membranas basadas en hidrocarburos sulfonados tienen una menor estabilidad química comparada con la del Nafión®. Por lo que, para solucionar estos problemas es necesario emplear materiales híbridos para desarrollar membranas con mejores propiedades fisicoquímicas que puedan emplearse en celdas de combustible. Los materiales híbridos tienen una combinación única de propiedades inorgánicas y orgánicas. Estos materiales podrían mejorar la estabilidad química, mecánica y la conductividad protónica a altas temperaturas. Una de las ventajas de los materiales híbridos es la disponibilidad de diversos materiales y los numerosos métodos de modificación. Se han empleado diferentes materiales tales como: ácidos, silicio, metales, arcillas y mezclas con otro polímero^{8,20,21}.

La adición de partículas inorgánicas a un polímero orgánico conductor puede mejorar algunas de sus características. Cuando se agregan partículas inorgánicas hidrofílicas a un polímero orgánico, la capacidad de retención de agua puede incrementarse significativamente, en otros casos también se mejora las propiedades mecánicas y térmicas. Se ha observado que agregar óxidos metálicos tales como silicio, zirconio o titanio mejoran la retención de agua en las membranas a altas temperaturas²².

6. METODOLOGÍA

Resumen esquemático de la metodología

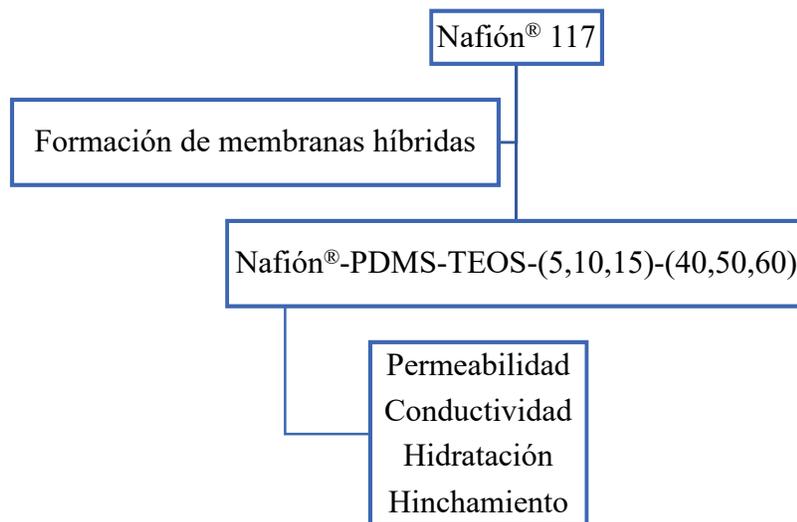


Figura 6.1. Metodología empleada para la preparación y evaluación de las membranas de membranas híbridas de Nafion® 117.

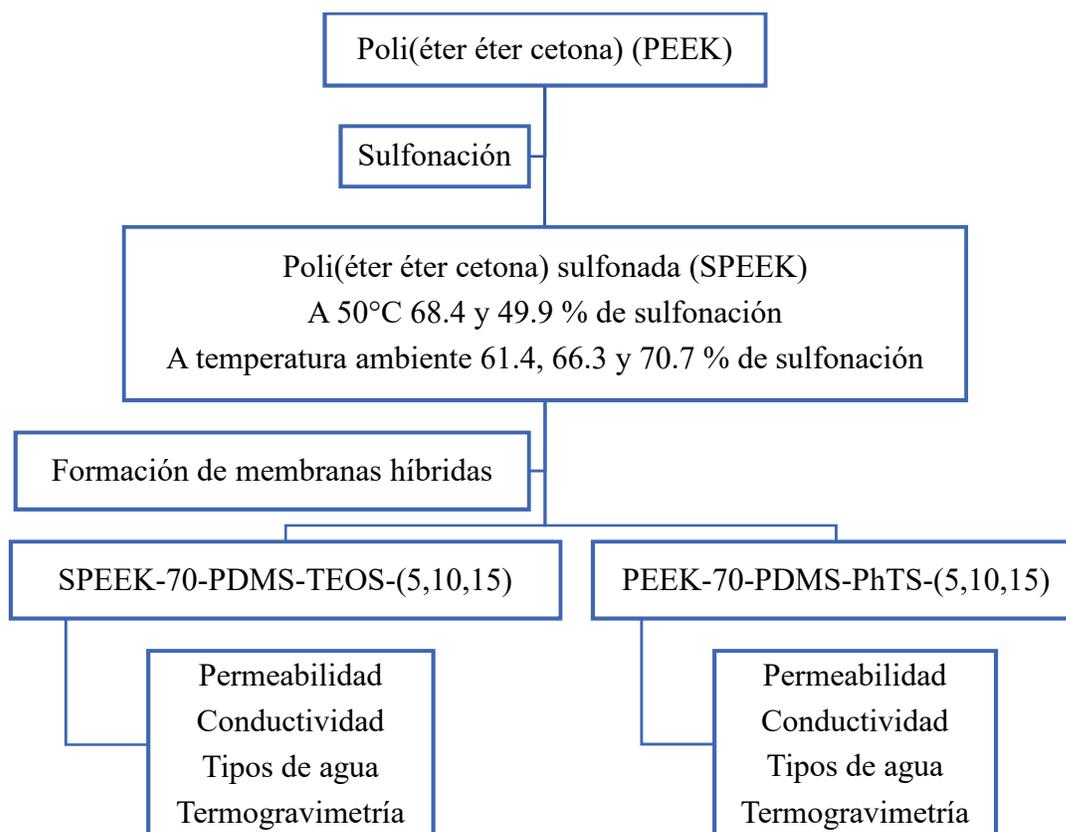


Figura 6.2. Metodología empleada para la preparación y evaluación de membranas híbridas de SPEEK.

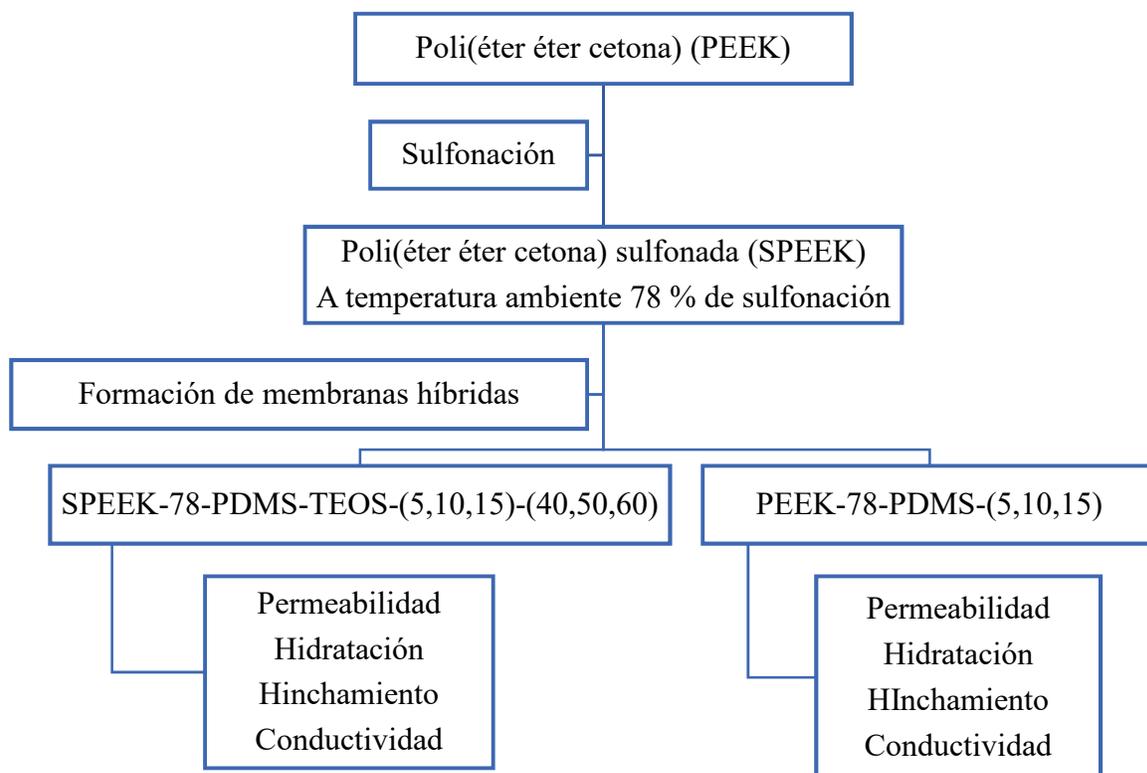


Figura 6.3. Metodología empleada para la preparación y evaluación de membranas híbridas de SPEEK

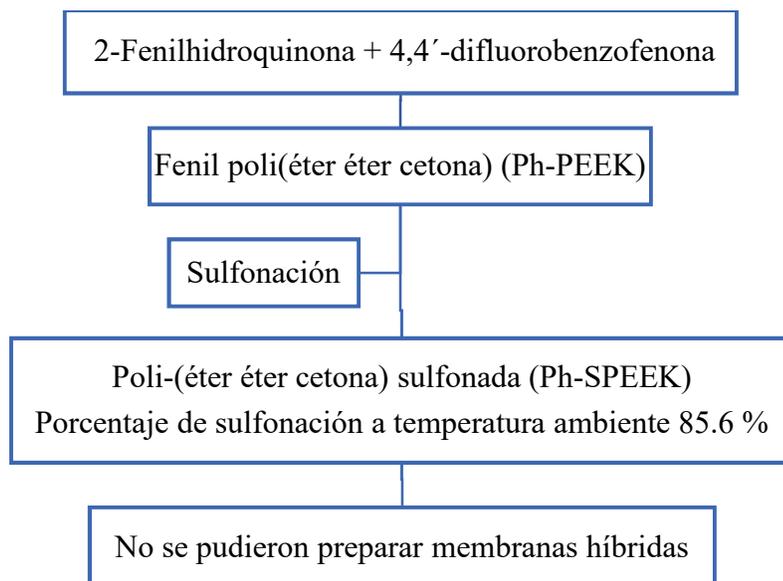


Figura 6.4. Metodología empleada para la preparación de membranas híbridas de Ph-SPEEK

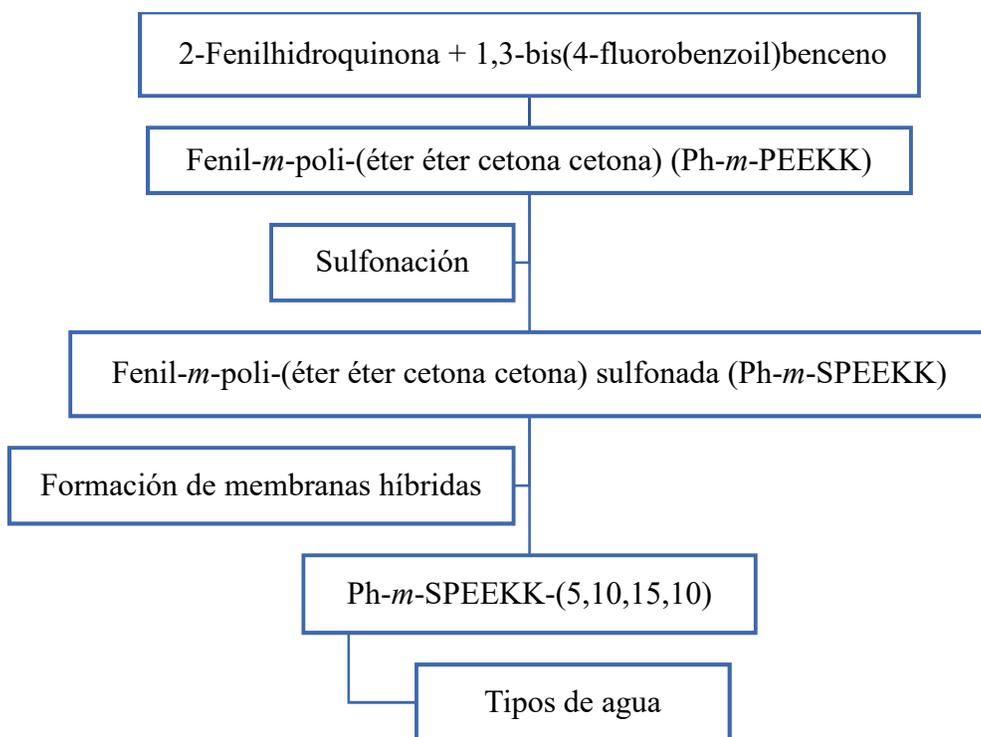


Figura 6.5. Metodología empleada para la preparación y evaluación de membranas híbridas de Ph-*m*-SPEEKK

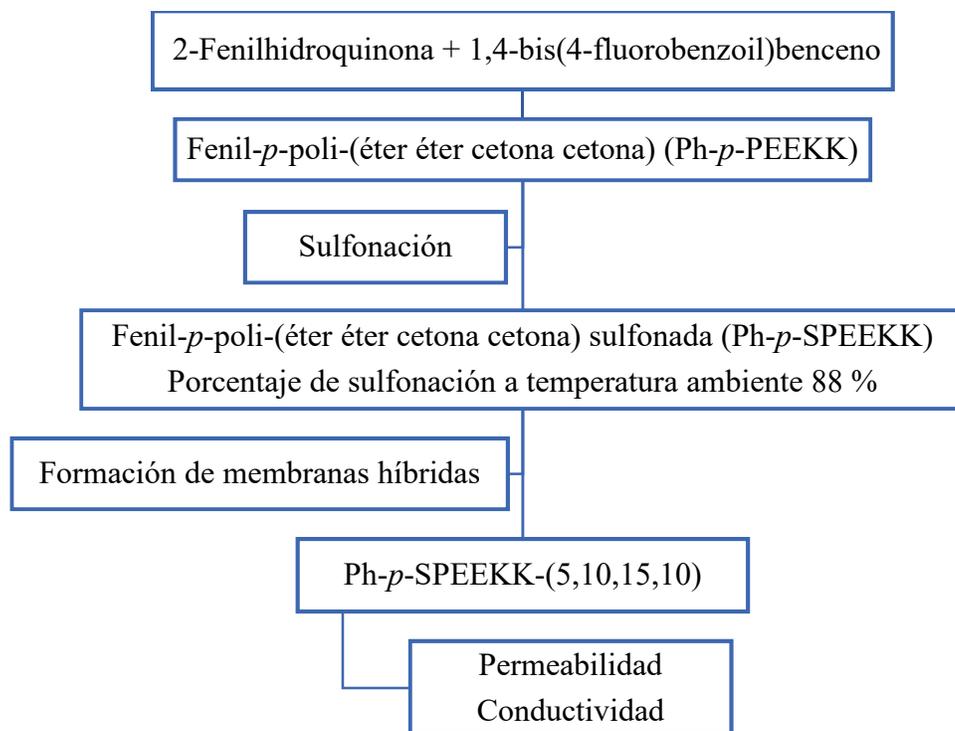


Figura 6.6. Metodología empleada para la preparación y evaluación de membranas híbridas de Ph-*p*-SPEEKK

6.1. Síntesis de los polímeros prístinos

6.1.1. Síntesis de la fenil poli (éter éter cetona) (Ph-PEEK)

La síntesis de la poli(éter éter cetona) se realizó tomando como base el procedimiento reportado por Liu, B. y col.²³

En un matraz de 500 mL de 3 bocas equipado con un agitador magnético, una trampa de Dean-Stark y bajo atmósfera inerte se agregaron alrededor de 13 g de 2-fenil-hidroquinona (0.07 mol), 15 g de 4,4'-difluorobenzofenona (0.07 mol), 12 g de K₂CO₃ anhidro (0.09 mol), 200 mL de DMAc y 150 mL de tolueno. El sistema se colocó a reflujo durante 7 h, se eliminó el tolueno y se adicionaron 100 mL de DMAc. Finalmente, la mezcla de reacción se calentó durante 48 h a 140 °C. El producto se aisló precipitándolo en etanol y para purificarlo se colocó a reflujo varias veces en una mezcla de agua etanol.

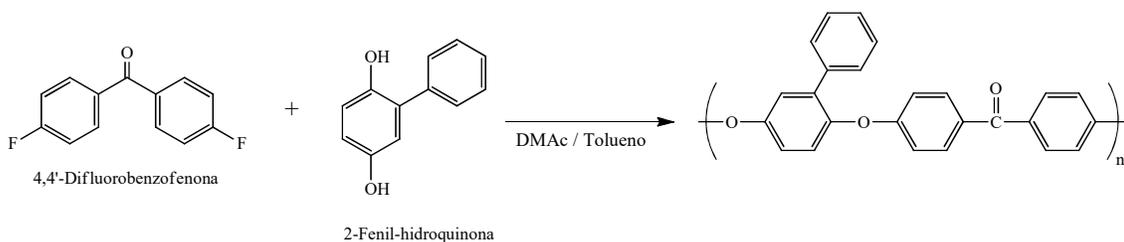


Figura 6.7. Síntesis de la fenil poli(éter éter cetona)

6.1.2. Síntesis de la fenil-*m*-poli(éter éter cetona cetona) (Ph-*m*-PEEKK)

En un matraz de 500 mL de 3 bocas equipado con un agitador magnético, una trampa de Dean-Stark y bajo atmósfera inerte se agregaron alrededor de 10 g de 2-fenil-hidroquinona (0.06 mol), 19 g de 1,3-bis(4-fluorobenzoil)benceno (0.06 mol), 11 g de K₂CO₃ anhidro (0.08 mol), 200 mL de DMAc y 150 mL de tolueno. El sistema se colocó a reflujo durante el tiempo indicado en la tabla 6.1, se eliminó el tolueno y se adicionaron 100 mL de DMAc. Finalmente, la mezcla de reacción se calentó a 140 °C durante el tiempo que se indica en la tabla 6.1. El producto se aisló precipitándolo en etanol y para purificarlo se colocó a reflujo varias veces en una mezcla de agua etanol.

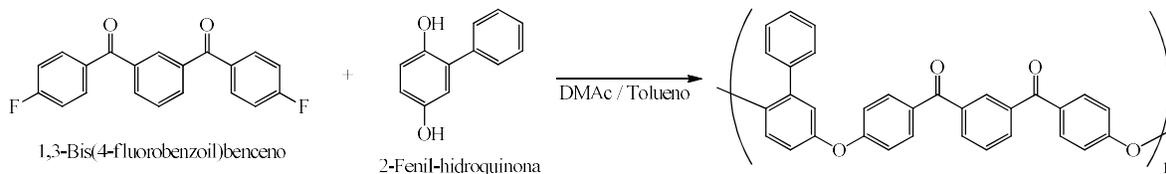


Figura 6.8. Síntesis de la fenil poli(éter éter cetona)

Tabla 6.1. Tiempo de calentamiento utilizado para la síntesis de fenil poli(éter éter cetona cetona) (Ph-PEEKK)

| Síntesis | Tiempo de calentamiento a reflujo (h) | Tiempo de calentamiento a 140 °C (h) |
|----------|---------------------------------------|--------------------------------------|
| 1 | 7 | 48 |
| 2 | 7.5 | 21.5 |

6.1.3. Síntesis de la fenil-*p*-poli(éter éter cetona cetona) (Ph-*p*-PEEKK)

En un matraz de 1 L de 3 bocas equipado con un agitador magnético, una trampa de Dean-Stark y bajo atmósfera inerte se agregaron 23.013g de 2-fenil-hidroquinona (0.12 mol), 39.069 g de 1,4-bis(4-fluorobenzoil)benceno (0.12 mol), 21.810 g de K₂CO₃ anhidro (0.16 mol), 250 mL de DMAc y 250 mL de tolueno. El sistema se colocó a reflujo durante 3 h, se eliminó el tolueno y se adicionaron 250 mL de DMAc. Finalmente, la mezcla de reacción se calentó a 150 °C durante 8 h. El producto se aisló precipitándolo en etanol y para purificarlo se colocó a reflujo varias veces en una mezcla de agua etanol.

6.2. Sulfonación de los polímeros prístinos

6.2.1. Sulfonación de la poli(éter éter cetona)

6.2.1.1. Influencia del tiempo de reacción en el porcentaje de azufre en la reacción de sulfonación de la poli(éter éter cetona) a una temperatura de 50 °C

Se estudió la influencia del tiempo de reacción en el porcentaje de azufre en la reacción de sulfonación de la poli(éter éter cetona), a 50°C y, con el fin de conocer el tiempo necesario para obtener el grado de sulfonación más alto posible sin que el polímero absorbiera demasiada agua ya que disminuiría sus posibles aplicaciones como membrana intercambiadora de protones.

En un matraz de bola de 500 mL se agregaron 250 mL de ácido sulfúrico (grado reactivo 97.4 %, Productos Químicos Monterrey) y 7.0159 g de PEEK (Polysciences), se agitó durante 24 h a temperatura ambiente y después se calentó a 50 °C durante 12 h. Se tomó una muestra de la reacción a las 18 h y una vez que se incrementó la temperatura las muestras se tomaron cada 60 min durante las primeras 12 h. El polímero sulfonado se purificó agregándolo a una mezcla de hielo agua, se agitó con una varilla de vidrio y se filtró. Finalmente se lavó con agua destilada hasta alcanzar un pH neutro. El porcentaje de azufre se determinó mediante análisis elemental.

6.2.1.2 Influencia del tiempo de reacción en el porcentaje de azufre en la reacción de sulfonación de la poli(éter éter cetona) a temperatura ambiente

En un matraz de bola de 500 mL se agregaron 250 mL de ácido sulfúrico (grado reactivo 97.4 %, Productos Químicos Monterrey) y 8.3344 g de PEEK (Polysciences), se agitó durante 93 h.

De igual manera que en caso anterior, se tomó una muestra de la reacción a las 24 h y después a intervalos diferentes de tiempo durante 93 h. Para aislar el polímero sulfonado se utilizó el procedimiento descrito anteriormente. El porcentaje de azufre se determinó mediante análisis elemental.

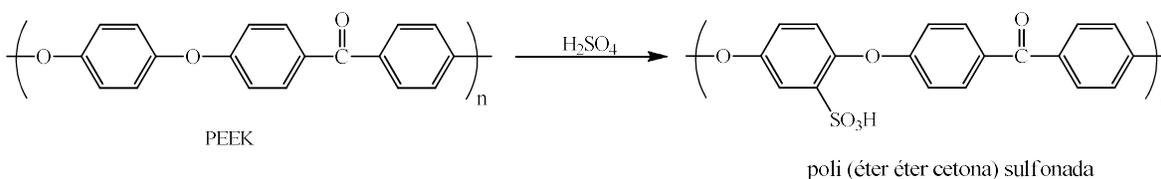


Figura 6.9. Reacción de sulfonación de la poli(éter éter cetona)

6.2.2. Influencia del tiempo de reacción en el porcentaje de azufre en la reacción de sulfonación de la fenil poli(éter éter cetona), Ph-SPEEK a temperatura ambiente

Se estudió la influencia del tiempo de reacción en el porcentaje de azufre para la reacción de sulfonación de la Ph-PEEK.

En un matraz de bola de 250 mL se agregaron 150 mL de ácido sulfúrico (J. T. Baker), 5 g de Ph-PEEK y se agitó durante 5 h a temperatura ambiente. Cada hora se tomó una muestra de la reacción, se agregó a una mezcla de hielo agua, se agitó con una varilla de vidrio y se filtró. Finalmente se lavó con agua destilada hasta alcanzar un pH neutro. Se determinó el porcentaje de azufre mediante análisis elemental

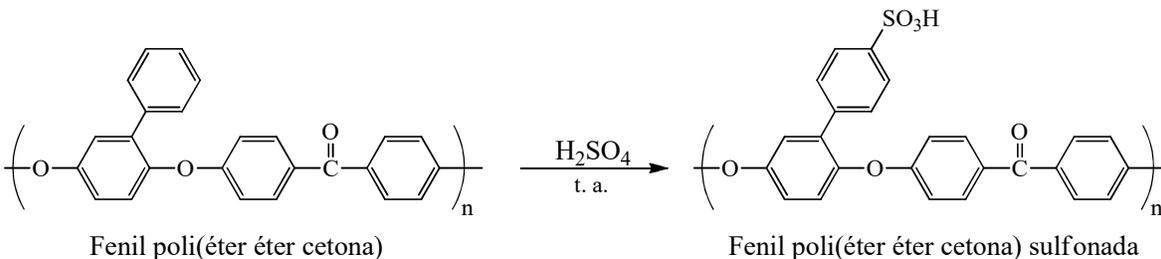


Figura 6.10. Reacción de sulfonación de la fenil poli(éter éter cetona)

6.2.3. Influencia del tiempo de reacción en el porcentaje de azufre en la reacción de sulfonación de la fenil-*m*-poli(éter éter cetona cetona) (Ph-*m*-PEEKK) a temperatura ambiente

Se estudió la influencia del tiempo de reacción en el porcentaje de azufre para la reacción de sulfonación de la Ph-*m*-PEEKK, la cual se llevó a cabo mediante el siguiente procedimiento.

En un matraz de bola de 250 mL se agregaron 150 mL de ácido sulfúrico (J. T. Baker), 5 g de Ph-*m*-PEEKK y se agitó durante 5 horas a temperatura ambiente. Se tomó una muestra después de una hora y no fue posible asilar algún sólido, por lo que se decidió solo analizar el producto al término de las 5 horas.

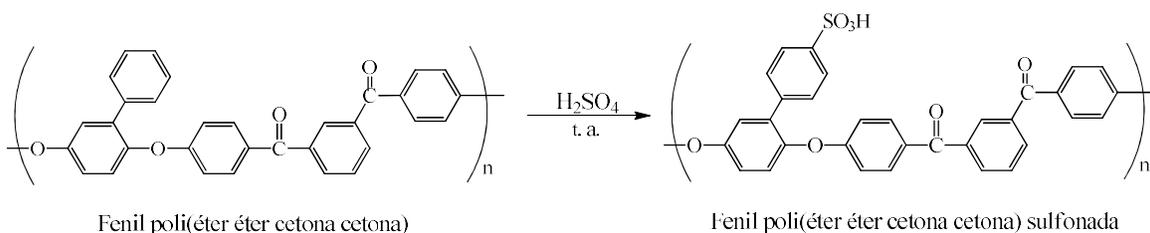


Figura 6.11. Reacción de sulfonación de la fenil-*m*-poli(éter éter cetona cetona)

6.2.4. Influencia del tiempo de reacción en el porcentaje de azufre en la reacción de sulfonación de la fenil-*p*-poli(éter éter cetona cetona) (Ph-*p*-PEEKK) a temperatura ambiente

En un matraz de bola de 250 mL se agregaron 50 mL de ácido sulfúrico y alrededor de 1 g de Ph-*p*-PEEKK, se agitó durante 24 horas a temperatura ambiente. Se tomaron muestras de la reacción a diferentes tiempos, se agregaron lentamente a un vaso de precipitados que contenía una mezcla de hielo agua, se agitaron con una varilla de vidrio y se filtraron a vacío para aislar el polímero sulfonado. Finalmente, se lavaron con agua destilada hasta alcanzar un pH neutro.

6.3. Determinación de la concentración del ácido sulfúrico

La determinación de la concentración del ácido sulfúrico se llevó a cabo mediante su titulación con hidróxido de sodio mediante la siguiente técnica: se tomaron 2 mL de H₂SO₄ concentrado y se adicionaron a un matraz aforado de 100 mL, de esta disolución se tomaron 5 mL y se agregaron a un matraz Erlenmeyer que contenía 10 mL de agua destilada y fenolftaleína. Se valoró con NaOH 0.177 M

6.4. Caracterización de los polímeros

Para determinar la capacidad de intercambio protónico (CIP) y el grado de sulfonación (%GS), se realizó el análisis elemental o la titulación ácido/base de los grupos sulfónicos y mediante espectroscopía FTIR-ATR se estudió la estructura del polímero.

6.4.1. Análisis elemental

El porcentaje de azufre en el polímero sulfonado se determinó empleando un analizador LECO CHNS-932. Este porcentaje se usó para calcular la capacidad de intercambio protónico (CIP) utilizando la fórmula (1).

$$CIP (meq/g) = \frac{\% \text{ de azufre} * 10}{32} \quad (1)$$

Una vez calculado la CIP es posible determinar el porcentaje de sulfonación mediante la fórmula (2).

$$\% GS = \frac{M_{non} * CIP}{1000 - [M_s * CIP]} \quad (2)$$

Donde M_{non} es la masa molar del monómero no sulfonado y M_s es la masa molar del grupo sulfónico.

6.4.2. Titulación de los grupos sulfónicos

Para determinar la capacidad de intercambio protónico del polímero mediante titulación ácido/base, se agregó alrededor de un gramo de éste a un matraz Erlenmeyer de 100 mL que contenía 30 mL de una disolución de cloruro de sodio 3 F, después de 24 h de agitación se separó el polímero de la disolución mediante filtración al vacío, y se tituló con hidróxido de sodio 0.05 F utilizando fenolftaleína como indicador. Finalmente se aplican las fórmulas (3) y (2) para conocer el CIP y el porcentaje de sulfonación.

$$CIP (meq/g) = \frac{M_{NaOH} V_{NaOH}}{W_{Polímero}} \quad (3)$$

6.4.3. Espectroscopia FTIR-ATR

La espectroscopía de infrarrojo se realizó empleando un espectrómetro Perkin Elmer Spectrum GX mediante reflectancia total atenuada (ATR, DuraSampl IR II de SensIR Technologies) en un intervalo de 4000 a 580 cm^{-1} y analizados mediante software comercial.

6.5. Preparación de las membranas híbridas

6.5.1. Síntesis de la red inorgánica-orgánica

6.5.1.1. Polidimetilsiloxano (PDMS) entrecruzado con tetraetilortosilicato (TEOS). Método de Huang.

La preparación se llevó a cabo según lo reportado por Huang²⁴ empleando la composición óptima. En un matraz de bola se agregaron 1 g de polidimetilsiloxano (PDMS), 990 μL de 2-propanol, 240 μL de THF, 550 μL de TEOS, 80 μL de agua y 25 μL de HCl al 37 %. Esta mezcla se calentó a 80 °C durante 25 minutos. En adelante a esta red inorgánica-orgánica se le llamará con las siglas PDMS-TEOS. Por lo que las membranas híbridas se nombraran dando primero el nombre del polímero, después el nombre de la red inorgánica-orgánica, posteriormente el porcentaje empleado de esta red y finalmente en algunos casos se dará el porcentaje empleado de entrecruzante. Por ejemplo, si se está trabajando con Nafion[®] como polímero base y se emplea esta red en un 5 %, la membrana se llamará Nafion[®] 117 PDMS-TEOS-5.

6.5.1.2. Polidimetilsiloxano (PDMS) entrecruzado con feniltrimetoxisilano (PhTS). Método de Huang.

De manera similar a la técnica del apartado anterior en un matraz de bola se agregaron 1 g de PDMS, 940 μL de 2-propanol, 240 μL de THF, 480 μL de feniltrimetoxisilano, 80 μL de agua y 25 μL de HCl al 37 %. Esta mezcla se calentó a 80 °C durante 30 minutos. En adelante a esta red orgánica-inorgánica se le llamará con las siglas PDMS-PhTS, por lo que las membranas híbridas se nombraran dando primero el nombre del polímero, después el nombre de la red orgánica-inorgánica, posteriormente el porcentaje empleado de esta red y finalmente en algunos casos se dará el porcentaje empleado de entrecruzante. Por ejemplo, si se está trabajando con Nafion[®] como polímero base y se emplea esta red en un 5 %, la membrana se llamará Nafion[®] 117 PDMS-PhTS-5

6.5.1.3. Polidimetilsiloxano (PDMS) entrecruzado con 3 porcentajes diferentes de TEOS

La preparación se llevó a cabo según lo reportado por Huang²⁴ pero cambiando la proporción empleada de TEOS, utilizando un 40, 50 y 60 % en peso de éste con respecto al polidimetilsiloxano (PDMS). Para esto en un matraz de bola se agregaron 1 g de PDMS, 2-propanol, THF, agua, HCl y TEOS en volúmenes que se muestran en la Tabla 6.2.

Tabla 6.2. Volúmenes empleados en la síntesis de la red inorgánica-orgánica

| | 40 % | 50 % | 60 % |
|------------|--------------|------|------|
| Reactivo | Volumen (µL) | | |
| 2-Propanol | 914 | 993 | 1072 |
| THF | 228 | 248 | 268 |
| Agua | 69 | 86 | 104 |
| HCl | 18 | 22 | 26 |
| TEOS | 437 | 547 | 656 |

En este caso las membranas híbridas se nombrarán dando primero el nombre del polímero, después el nombre de la red inorgánica-orgánica, posteriormente el porcentaje empleado de esta red y finalmente se dará el porcentaje empleado de entrecruzante. Por ejemplo, si se está trabajando con Nafión[®] como polímero base y se emplea esta red en un 5 % y la cantidad de TEOS empleada como entrecruzante es del 50 % la membrana se denominará Nafión[®] 117 PDMS-TEOS-5-50

6.5.2. Preparación de membranas híbridas de Nafión[®] 117 y mezcla de polisiloxanos

Las membranas se prepararon agregando 225.9 mg de solución de Nafión[®] 117 a un vaso de teflón y la cantidad necesaria de la red inorgánica-orgánica, se agitó durante una hora y se adicionó a una caja Petri de teflón, el disolvente se dejó evaporar a temperatura ambiente.

6.5.3. Preparación de membranas híbridas de SPEEK y de Ph-*p*-SPEEKK con una mezcla de polisiloxanos

Las membranas híbridas se prepararon disolviendo alrededor de 600 mg del polímero en 10 mL de dimetilsulfóxido a temperatura ambiente y una cantidad necesaria de la red inorgánica-orgánica en diferentes porcentajes en peso con respecto al polímero. Se agitó durante dos horas, se vertió en una caja Petri de vidrio y el disolvente se evaporó a 60 °C.

6.6. Caracterización de las membranas

6.6.1. Conductividad protónica de las membranas

La conductividad protónica fue determinada por impedancia de corriente alterna utilizando un analizador de impedancia Solartron 1260 en dos modalidades diferentes. Los datos experimentales fueron adquiridos y analizados usando los softwares Zplot y Zview.

6.6.1.1. Determinación de la conductividad empleando el sistema Membrane Test System-740 (MTS-740)

La conductividad protónica de las membranas se determinó empleando el sistema MTS-740 (Membrane Test System-740), el cual permite realizar mediciones bajo temperatura y presión controladas, acoplado al equipo Solartron SI 1260. Las mediciones se realizaron a circuito abierto aplicando un pequeño voltaje alternante de 10 mV y variando la frecuencia desde 1 hasta 10^6 Hz. Las membranas se comprimieron entre las capas difusoras de gas se fijaron a los electrodos de platino con tinta de carbono conductora. La fuerza de compresión empleada fue de 2.1 MPa. El procedimiento típico para una temperatura de 30 y 80 °C, y un porcentaje de humedad relativa de 45 a 95, consiste en precondicionar la muestra a una humedad relativa de 90 % durante 120 minutos, seguida del decremento en etapas del 10 % de humedad relativa, acondicionamiento de 30 minutos seguido de obtención del espectro de impedancia electroquímica en cada paso. La conductividad específica se obtuvo a partir de la ecuación (4), donde L es el espesor de la membrana, A es el área de los electrodos y R la resistencia.

$$\sigma = \frac{L}{RA} \quad (4)$$

6.6.2. Contenido de agua

6.6.2.1. Agua absorbida

Para calcular el porcentaje de agua absorbida se secó la membrana a 80 °C hasta alcanzar un peso constante, determinando así el peso de la membrana seca, posteriormente se sumergió en agua destilada a temperatura ambiente durante 24 horas, se eliminó el exceso de agua de la superficie y se pesó, el porcentaje de agua absorbida se determinó empleando la siguiente fórmula⁵:

$$\%_{\text{Agua}} = \frac{W_h - W_s}{W_s} \times 100 \quad (5)$$

Donde W_h es el peso de la membrana húmeda y W_s es el peso de la membrana seca.

6.6.2.2. Agua congelable (agua libre) y no congelable (agua enlazada)

La técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC) fue utilizada para detectar el estado y cantidad de agua absorbida en las membranas prístinas e híbridas. Las medidas termogravimétricas se realizaron en un equipo TGA/SDTA 851e, Mettler Toledo, en un intervalo de temperaturas de 25 a 700 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min bajo atmósfera de nitrógeno en celdas de platino que conteniendo aproximadamente 10 mg de muestra.

En las membranas, a partir de las mediciones de las transiciones de fusión en la calorimetría diferencial de barrido (DSC, por sus siglas en inglés), se determinaron dos tipos de agua, la congelable y la no congelable. Las muestras se enfriaron a -40 °C durante 3 minutos y después se calentó de -40 a 250 °C a una velocidad de 5 °C/min. Para calcular la cantidad de agua congelable en las muestras se integró el área bajo la curva del pico endotérmico de fusión (Q) y se dividió entre la entalpía de fusión del agua pura. Se asume que la entalpía de fusión de este tipo de agua confinada en el polímero es la misma que la del agua de bulto ($\Delta H = 334 \text{ J/g}$). La masa del agua congelable se obtiene a partir de la ecuación (6)

$$W = \frac{Q}{\Delta H} \quad (6)$$

La cantidad de agua no congelable se calculó a partir de la diferencia entre el contenido de agua total y el agua congelable.

6.6.2.3. Porcentaje de hinchamiento

Para calcular el porcentaje de hinchamiento se secó la membrana a 80 °C hasta peso constante y se midió su diámetro. Después se sumergió durante 24 h en agua destilada y se midió nuevamente el diámetro, el porcentaje de hinchamiento se calculó con la siguiente fórmula²⁵:

$$\% \text{ de hinchamiento} = \frac{I_{wet} - I_{dry}}{I_{dry}} \times 100 \quad (7)$$

Donde I_{wet} es el diámetro de la membrana húmeda y I_{dry} es el diámetro de la membrana seca.

6.6.3. Permeabilidad a metanol y etanol

6.6.3.1. Determinación de la concentración de MeOH y EtOH mediante índice de refracción

Para determinar la permeabilidad del metanol se empleó una celda de difusión (figura 6.6) la cual consta de dos compartimentos entre los cuales se coloca la membrana a estudiar. En el compartimento de alimentación se agregó una disolución de metanol o etanol al 10 % v/v y

en el compartimento de recuperación agua destilada, ambos se mantuvieron bajo agitación constante durante todo el experimento.

Se tomaron alícuotas de 0.5 mL del compartimento de recuperación y se midió el índice de refracción empleando un refractómetro Abbemat 350 (Anton Parr) con cinco cifras decimales. La determinación se llevó a cabo mediante calibración directa.

La permeabilidad de las membranas se calculó empleado la siguiente fórmula²⁶:

$$P = \frac{m \times V \times L}{A \times C} = \frac{(\text{mol}/\text{cm}^3 \text{s})(\text{cm}^3)(\text{cm})}{(\text{cm}^2)(\text{mol}/\text{cm}^3)} = \frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \quad (8)$$

donde:

m = la pendiente de la parte lineal de la gráfica de transporte

V = el volumen del compartimento de alimentación

L = el grosor de la membrana

A = el área de membrana expuesta a la solución entre los dos compartimentos

C = la concentración en el compartimento de alimentación



Figura 6.12. Celda de difusión empleada para realizar los experimentos de transporte de MeOH y EtOH

Para la obtención de la curva de calibración de MeOH, primeramente, fue necesario establecer los intervalos de trabajo de la técnica para lo cual se utilizaron soluciones patrón en un intervalo de concentraciones de 10^{-4} a 10^{-1} . Se preparó una disolución de 0.0988 M de

MeOH agregando un volumen de 2 mL de MeOH a un matraz aforado de 500 mL y aforando con agua destilada. De esta disolución se tomó una alícuota de 5 mL y se agregó a un matraz de 50 mL. Finalmente, de la última disolución se tomaron alícuotas para preparar las disoluciones restantes.

Se midieron los índices de refracción de diferentes disoluciones de MeOH, y como se puede observar en la tabla 6.3, solo la disolución 0.0988 M dio una respuesta, las demás disoluciones no presentaron un cambio en el índice de refracción con respecto al del agua.

Tabla 6.3. Concentraciones de MeOH en agua y su índice de refracción

| Concentración (M) | Índice de refracción |
|-----------------------|----------------------|
| 0.0988 | 1.33306 |
| 9.88×10^{-3} | 1.33300 |
| 1.98×10^{-4} | 1.33300 |
| 3.94×10^{-4} | 1.33300 |
| 4.94×10^{-4} | 1.33300 |
| 5.93×10^{-4} | 1.33300 |
| 7.90×10^{-4} | 1.33300 |
| 9.88×10^{-4} | 1.33300 |

Debido a lo anterior se decidió hacer la curva de calibración en el intervalo de 0.1 M a 1 M, las concentraciones empleadas se muestran en la tabla 6.4. En la figura 6.7. se observa una relación lineal entre el índice de refracción y la concentración de MeOH en este intervalo de concentraciones.

Tabla 6.4. Índice de refracción para diferentes concentraciones de MeOH

| Concentración (M) | Índice refracción |
|-------------------|-------------------|
| 0.09 | 1.33306 |
| 0.25 | 1.33316 |
| 0.37 | 1.33323 |
| 0.49 | 1.33332 |
| 0.62 | 1.33340 |
| 0.74 | 1.33348 |
| 0.99 | 1.33365 |
| 1.23 | 1.33384 |

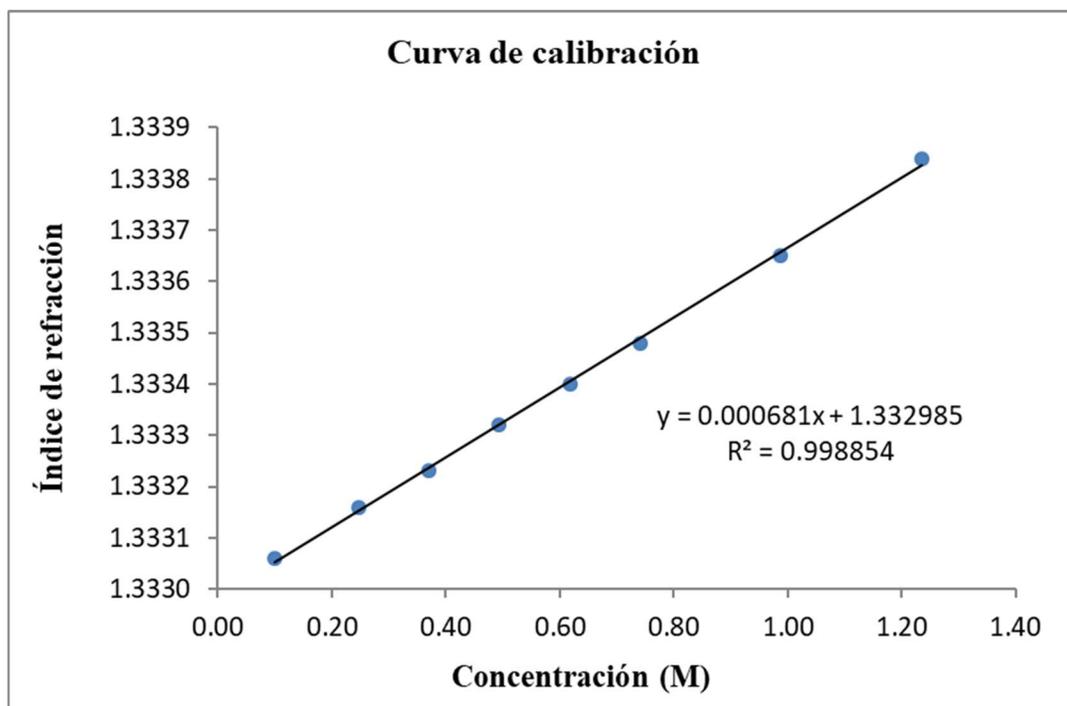


Figura 6.13. Curva de calibración para MeOH de 0.09 a 1.13 M

Adicionalmente, se realizó un experimento para evaluar la posibilidad de ampliar el intervalo de trabajo hasta una concentración de 2.5 M, ya que ésta será la concentración inicial de la solución de alimentación en los experimentos de transporte de metanol. Para ello, se preparó una disolución de MeOH 2.5 M, agregando un volumen de 10 mL de MeOH a un matraz aforado de 100 mL y aforando con agua destilada. De esta disolución se tomaron alícuotas para preparar las disoluciones necesarias para la curva de calibración y se obtuvieron los índices de refracción. Los resultados se presentan en la tabla 6.5 y en la figura 6.8.

Tabla 6.5. Índice de refracción de soluciones de metanol en agua a diversas concentraciones

| Concentración (M) | Índice de refracción |
|-------------------|----------------------|
| 0.09 | 1.33305 |
| 0.25 | 1.33314 |
| 0.49 | 1.33331 |
| 0.74 | 1.33346 |
| 0.99 | 1.33363 |
| 1.23 | 1.33381 |
| 1.48 | 1.33398 |
| 1.98 | 1.33341 |
| 2.47 | 1.33480 |

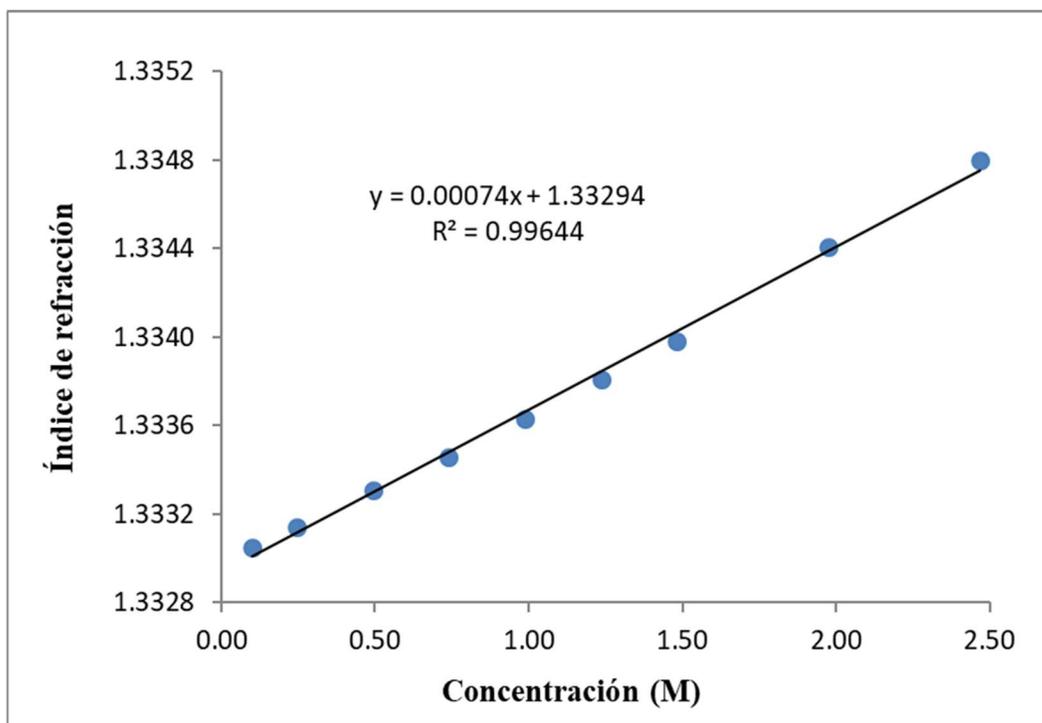


Figura 6.14. Curva de calibración para MeOH de 0.9 a 2.47 M

En la figura 6.8. se muestra que existe una relación lineal entre el índice de refracción y la concentración de MeOH en el intervalo de concentraciones de 0.1 M hasta 2.5 M

Dado que la celda de combustible también puede emplear otros alcoholes además del metanol, se estudió la respuesta de la concentración de EtOH con respecto al índice de refracción (tabla 6.6). El transporte de etanol a través de las membranas no fue considerado en este trabajo.

Tabla 6.6. Índice de refracción de soluciones de etanol en agua a diversas concentraciones

| Concentración (M) | Índice de refracción |
|-------------------|----------------------|
| 0.098 | 1.33317 |
| 0.245 | 1.33344 |
| 0.491 | 1.33392 |
| 0.736 | 1.33444 |
| 0.981 | 1.33493 |
| 1.226 | 1.33548 |
| 1.472 | 1.33596 |
| 1.962 | 1.33713 |
| 2.453 | 1.33822 |

El gráfico de ambas curvas de calibración (MeOH y EtOH), figura 6.9., pone en evidencia que la técnica es más sensible para el EtOH. Para la curva de calibración de EtOH se obtuvo un límite de detección (LOD) de 0.08 M y un límite de cuantificación (LOQ) de 0.28 M y para la curva de calibración de MeOH se obtuvo un LOD de 0.16 M y un LQD de 0.56 M. Este método presenta grandes ventajas en comparación con otros como son, cromatografía de gases²⁷ y resonancia magnética nuclear²⁸ (RMN), ya que la medición de índice de refracción es un proceso sencillo que no requiere de reactivos costosos ni de capacitación especial en su uso, ni del empleo de soluciones de alcohol de concentraciones demasiado altas en la fase de alimentación.

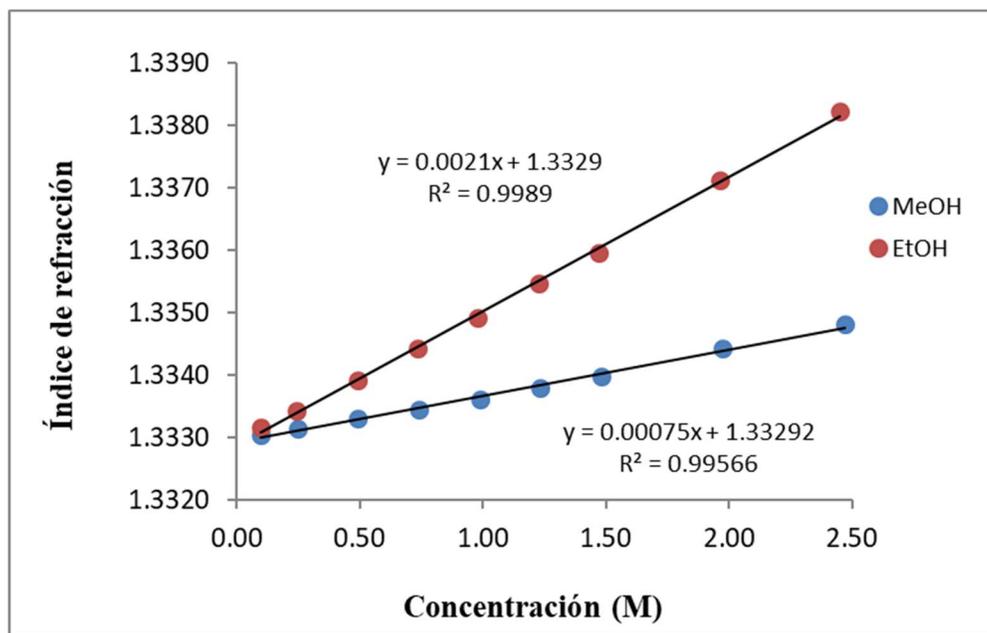


Figura 6.15. Curvas de calibración para EtOH y MeOH

7. RESULTADOS

7.1. Nafión® 115 y 117

7.1.1. Permeabilidad de membranas de Nafión® 117 y 115

Se midieron las permeabilidades de las membranas comerciales de Nafión® 117 y Nafión® 115. En las tablas 7.1 y 7.2 se muestran los tiempos a los cuales se tomaron las muestras y el índice de refracción de cada una, así como la concentración determinada en la fase de recobro. La figura 7.1. muestra la concentración de MeOH en la fase de recobro en función del tiempo para la membrana de Nafión® 117. Las figuras 7.2 y 7.3. muestran la parte lineal de la gráfica de la concentración de MeOH en las fases de recobro en función del tiempo para las membranas de Nafión® 117 y Nafión® 115, respectivamente.

Tabla 7.1. Tiempo de muestreo, índice de refracción y concentración de MeOH para Nafión® 117

| Tiempo (h) | Tiempo (s) | IR | Concentración (M) | Concentración (mol/cm ³) |
|------------|------------|---------|-------------------|--------------------------------------|
| 2 | 7200 | 1.33319 | 0.30 | 3.0x10 ⁻⁴ |
| 4 | 14400 | 1.33331 | 0.48 | 1.4 x10 ⁻⁴ |
| 6 | 21600 | 1.33341 | 0.62 | 6.2 x10 ⁻⁴ |
| 8 | 28800 | 1.33350 | 0.76 | 7.6 x10 ⁻⁴ |
| 9 | 32400 | 1.33354 | 0.82 | 8.2 x10 ⁻⁴ |
| 24 | 86400 | 1.33372 | 1.08 | 1.08 x10 ⁻³ |
| 31 | 111600 | 1.33374 | 1.11 | 1.11 x10 ⁻³ |

Tabla 7.2. Tiempo de muestreo, índice de refracción y concentración de la alícuota para Nafión® 115

| Tiempo (h) | Tiempo (s) | IR | Concentración (M) | Concentración (mol/cm ³) |
|------------|------------|---------|-------------------|--------------------------------------|
| 1 | 3600 | 1.33306 | 0.11 | 1.1x10 ⁻⁴ |
| 2 | 7200 | 1.33313 | 0.21 | 2.1 x10 ⁻⁴ |
| 3 | 10800 | 1.33317 | 0.27 | 2.7 x10 ⁻⁴ |
| 4 | 14400 | 1.33322 | 0.35 | 3.5 x10 ⁻⁴ |
| 5 | 18000 | 1.33327 | 0.42 | 4.2 x10 ⁻⁴ |
| 6 | 21600 | 1.33332 | 0.49 | 4.9 x10 ⁻⁴ |
| 7 | 25200 | 1.33336 | 0.55 | 5.5 x10 ⁻⁴ |
| 8 | 28800 | 1.33340 | 0.61 | 6.1 x10 ⁻⁴ |

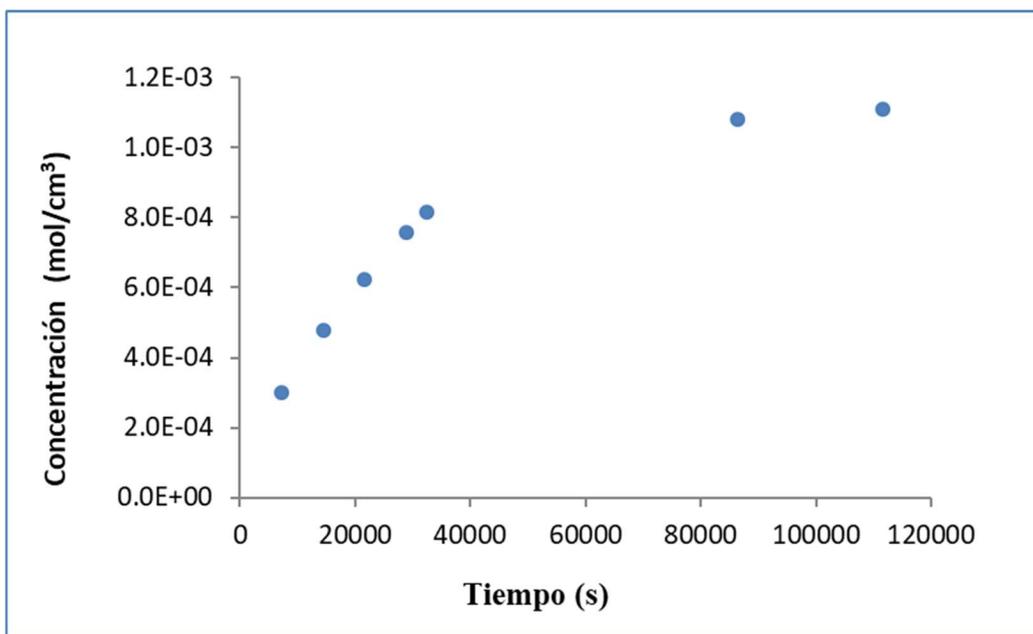


Figura 7.1. Concentración de MeOH en la fase de recobro en función del tiempo para la membrana de Nafión® 117

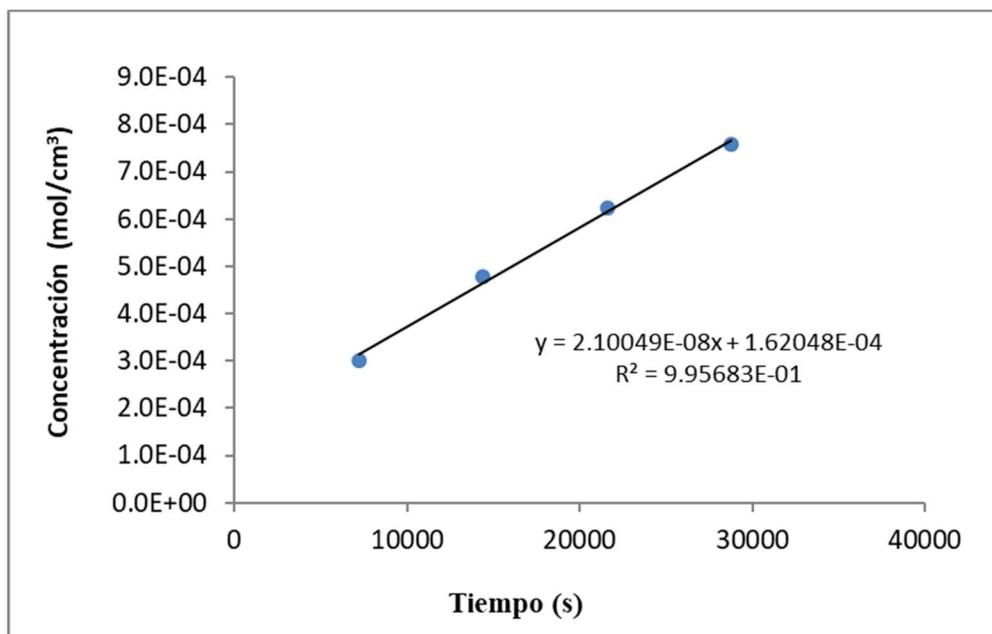


Figura 7.2. Parte lineal de la gráfica de la concentración de MeOH en la fase de recobro en función del tiempo para la membrana de Nafión® 117

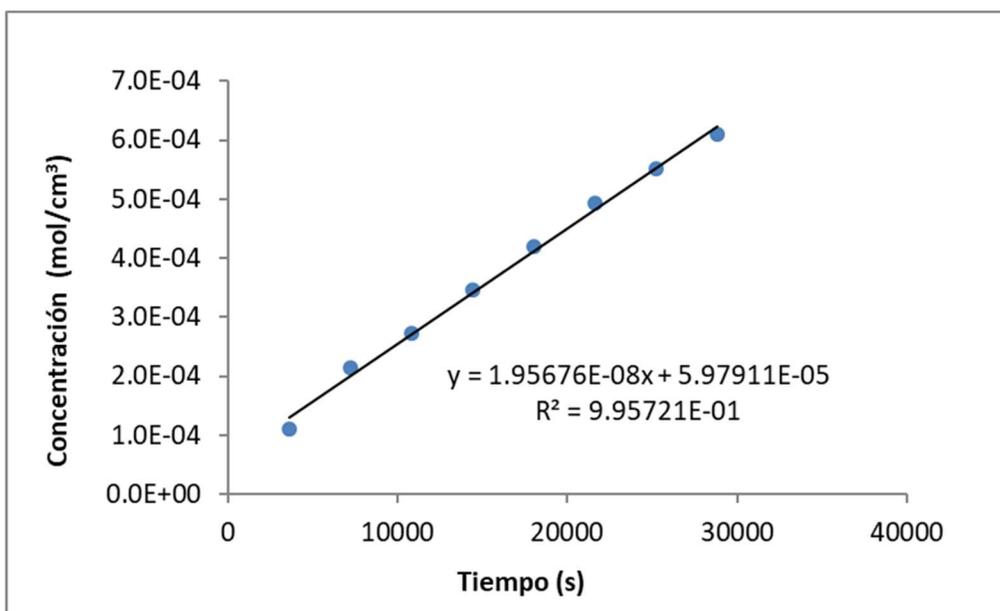


Figura 7.3. Parte lineal de la gráfica de la concentración de MeOH en la fase de recobro para la membrana de Nafión® 115

Las permeabilidades se calcularon a partir de estas gráficas presentadas en las figs. 7.2 y 7.3., encontrándose valores de $1.50 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ para Nafión® 117 y de $1.39 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ para Nafión® 115. Para Nafión® 117, J. Kim et. al.³, reportan un valor de $2.6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$, pero no se especifica la temperatura a la cual se determinó este valor, aunque todo su trabajo se realizó a temperatura ambiente. Por otra parte, G. Zhang et. al.²⁹ reportan a 25°C un valor de $2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$. Por consiguiente, el valor encontrado es comparable con el reportado por otros autores. Ver tabla 7.3 para otros valores reportados en este polímero.

En el caso del Nafion®117 se ha reportado que tiene una microestructura heterogénea con dominios ricos en iones polares separados de una matriz dieléctrica no polar^{30,31}. Se ha propuesto que los dominios ricos en iones están interconectados en el Nafion® y que los iones migran a través de estos dominios que también son hinchados por agua. Recientemente, se ha presentado evidencia que moléculas polares pequeñas como metanol, también permean a través de estas regiones hidrofílicas³².

Tabla 7.3. Tabla comparativa de valores de capacidad de intercambio iónico (CIP), conductividad protónica, permeabilidad a metanol y sorción de agua reportados para membranas de Nafion®117 y SPEEK con diferentes grados de sulfonación

| GS (%) | CIP (mmol/g) | Conductividad Protónica (S/cm) | Permeabilidad Metanol (cm ² /s) | Sorción de agua (%) | Referencia |
|-------------------|--------------|--|--|----------------------------|--------------|
| Nafion®117 | | | | | |
| | ----- | 7.6 × 10 ⁻² a 25 °C 14.6 × 10 ⁻² a 80°C | 10 × 10 ⁻⁷ a 30 °C | 18 a 25 °C 27.5 a 80 °C | [33] |
| | ----- | 8.56 × 10 ⁻² a 100% HR | ----- | ----- | [34] |
| | ----- | ----- | 20 × 10 ⁻⁷ a 25°C | ----- | [29] |
| | | | 26 × 10 ⁻⁷ a 25° | | [3] |
| | ----- | 3.8 × 10 ⁻² a 30 °C 8.2 × 10 ⁻² a 80 °C | 15 × 10 ⁻⁷ a 25°C | 26 a 25°C | Este trabajo |
| | | | | | |
| | | | | | |
| SPEEK | | | | | |
| | | | | | |
| 85 | 2.25 | ~10 ⁻³ | ----- | 62.1 | [36] |
| 80 | 2.21 | 3 × 10 ⁻³ | 8.00 × 10 ⁻⁸ | 60.0 | [35] |
| 78 | 2.21 | 6.7 × 10 ⁻³ a 22 °C | 10.6 × 10 ⁻⁷ | | [37] |
| 78 | ----- | 8.2 × 10 ⁻³ a 30 °C | ----- | 60 | [38] |
| 73 | ----- | 5.6 × 10 ^{-3b} a 25 °C | ----- | 19 | [39] |
| 70 | ----- | 5.0 × 10 ⁻³ a 25 °C | ----- | 29.5 | [40] |
| 70 | 2.05 | 2.8 × 10 ⁻² a 30 °C 95% HR | 5.8 × 10 ⁻⁷ | 45 | Este trabajo |
| 66 | | 1.996 × 10 ⁻² a 25 °C | 6.04 × 10 ⁻⁷ | | [7] |
| 56 | | 1.06 × 10 ⁻² a 25 °C | 5.93 × 10 ⁻⁷ | | [7] |

7.2. Membranas híbridas de Nafion® 117-PDMS con TEOS o PTMS

7.2.1. Caracterización mediante FTIR

Las membranas híbridas de Nafion® 117 se caracterizaron mediante espectroscopia de infrarrojo. En la figura 7.4. inciso (a) se muestra el espectro del Nafion® 117. Se observan bandas de absorción en 1211 cm⁻¹ v_{as} CF₂, 1151cm⁻¹ v_s CF₂, 1056 cm⁻¹v_s S-O, 982 cm⁻¹v_s C-F, 970 cm⁻¹ v_s C-O-C y 624 cm⁻¹ δ_{as} C-F.

En la figura 7.4. inciso (b) se presenta el espectro de una membrana híbrida de Nafion® 117 con un 5% de mezcla inorgánica-orgánica PDMS-feniltrimetoxisilano. Se puede ver la aparición de nuevas bandas de absorción en 1255, 843 y 801 cm^{-1} debidas a los enlaces Si-C; las bandas de absorción de los enlaces Si-O-Si (1100-1000 cm^{-1}) se encuentran traslapadas con las de los enlaces C-F.

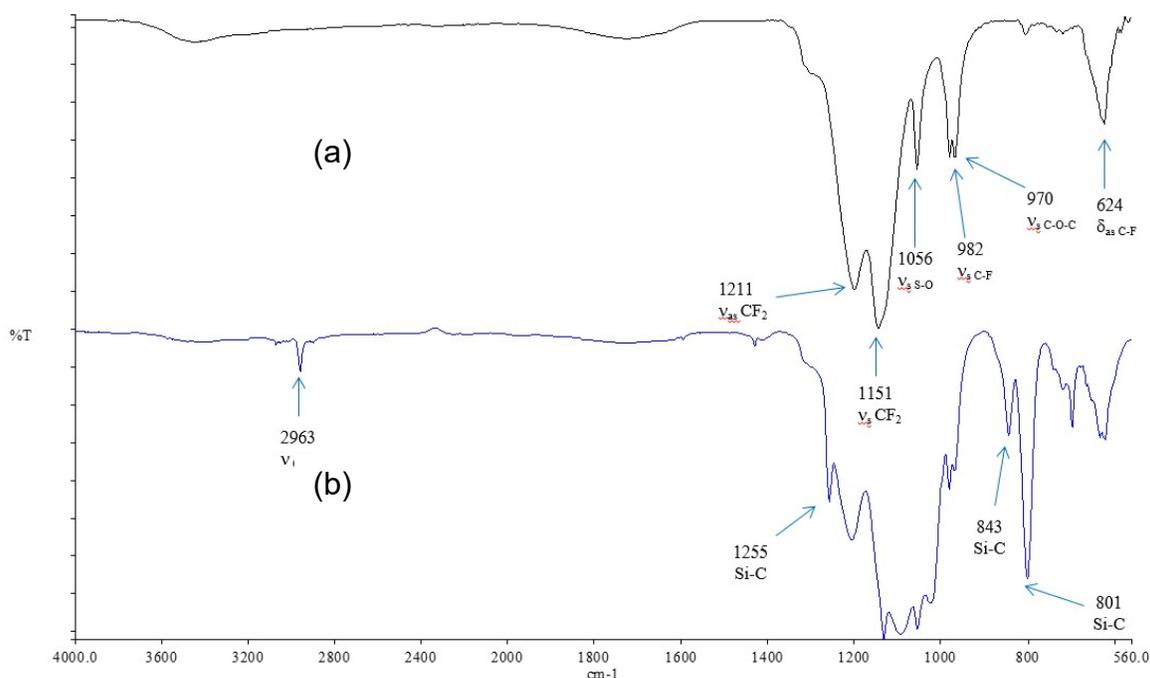


Figura 7.4. (a) Espectro de infrarrojo de la membrana de Nafion® 117 y (b) de la membrana híbrida de Nafion® 117 con un 5% de mezcla inorgánica-orgánica PDMS-PTMS

Los espectros de IR de las mezclas inorgánica-orgánica a base de PDMS + TEOS y PDMS + PTMS se encuentran reportados en la tesis de maestría de Alejandro Gutiérrez Sánchez⁴¹. Asimismo, se incluyen los espectros del precursor (PDMS) y de los entrecruzantes puros (TEOS, PTMS)

7.2.2. Conductividad de las membranas híbridas de Nafion® 117 PDMS-TEOS

En las figuras 7.5 a 7.7. se presentan los valores de conductividad de membranas híbridas de Nafion® preparadas con el precursor PDMS y diferentes porcentajes de TEOS empleado como entrecruzante obtenidas a temperaturas fijas de 30°C y 80°C para un intervalo de humedad relativa de 45 a 90 %. Las gráficas se obtuvieron mediante el procedimiento descrito en el apartado 6.6.1.1. De acuerdo con lo señalado en este apartado, las membranas Nafion® 117 PDMS-TEOS-(5,10,15)-40 corresponden a membranas con Nafion® 117 como

polímero base + PDMS-TEOS como fase inorgánica-orgánica preparada con 40% de entrecruzante (TEOS) + 5, 10 o 15 % de fase inorgánica-orgánica.

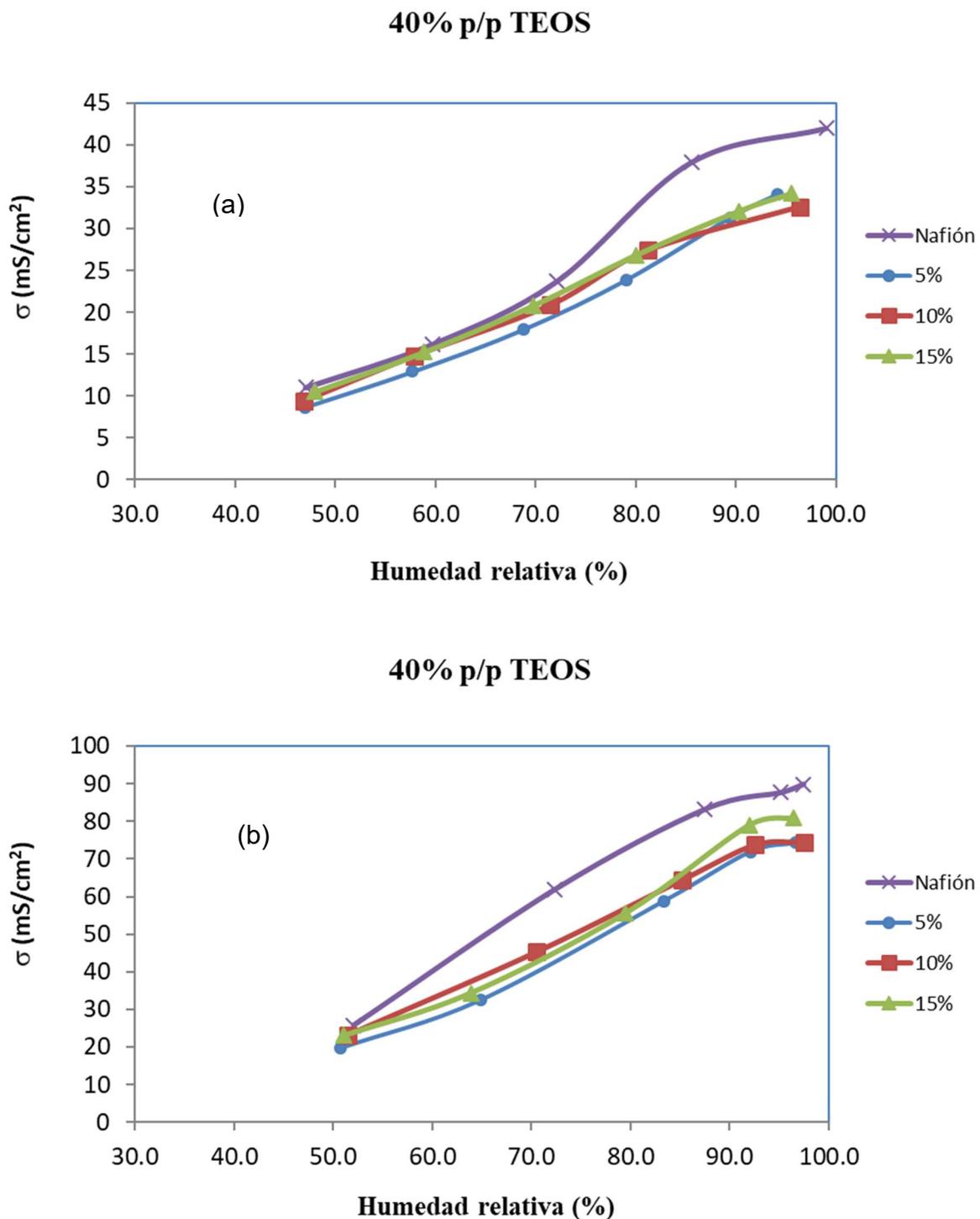


Figura 7.5. Conductividad protónica de las membranas híbridas de Nafion[®] 117 PDMS-TEOS-(10,15,20)-40 a 30 °C (a) y 80 °C (b)

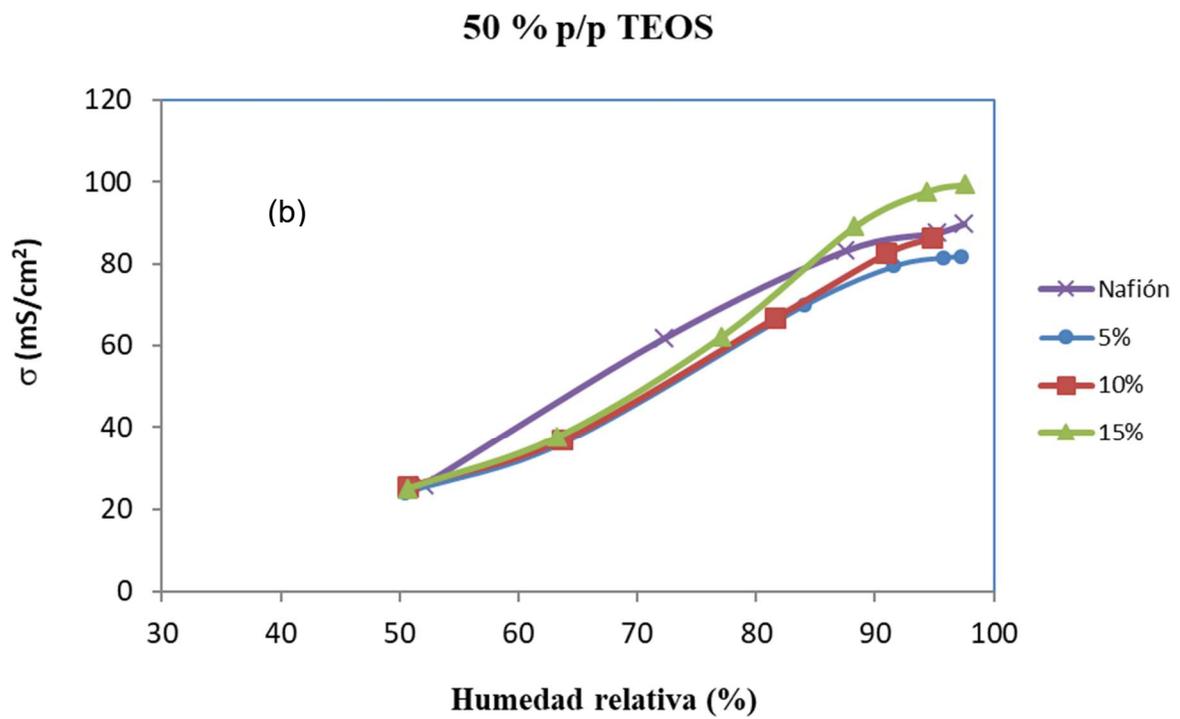
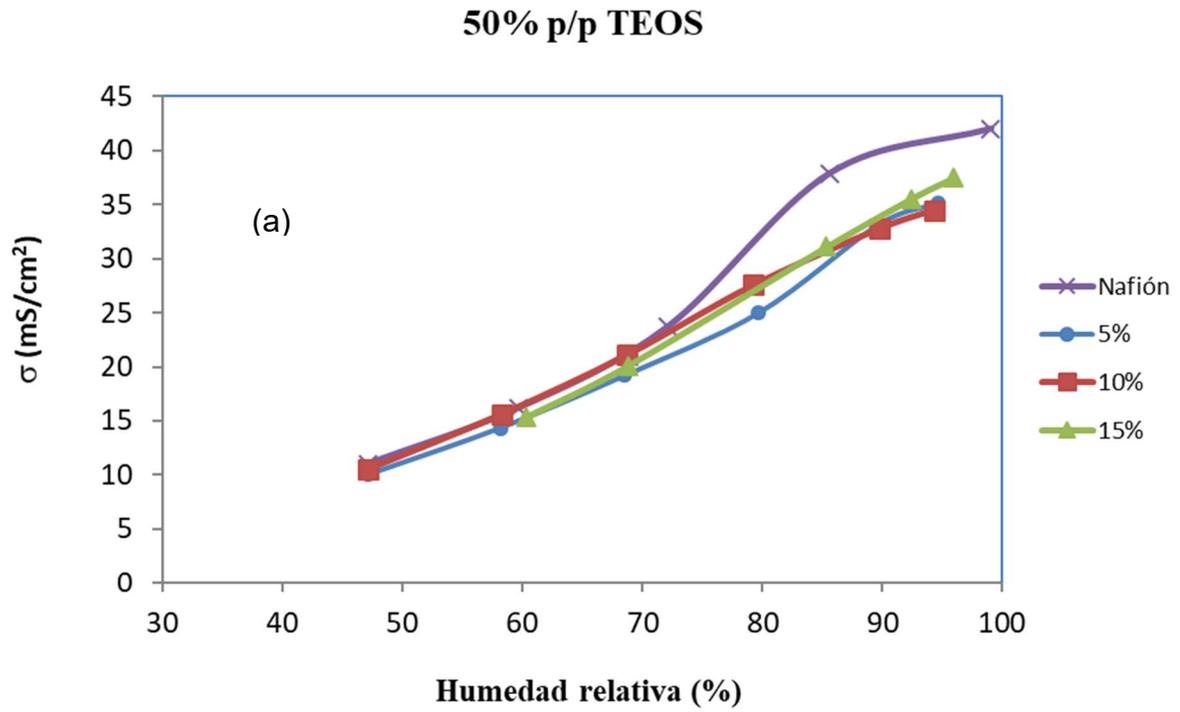


Figura 7.6. Conductividad protónica de las membranas híbridas de Nafion® 117 PDMS-TEOS-(10,15,20)-50 a 30 °C (a) y 80 °C (b)

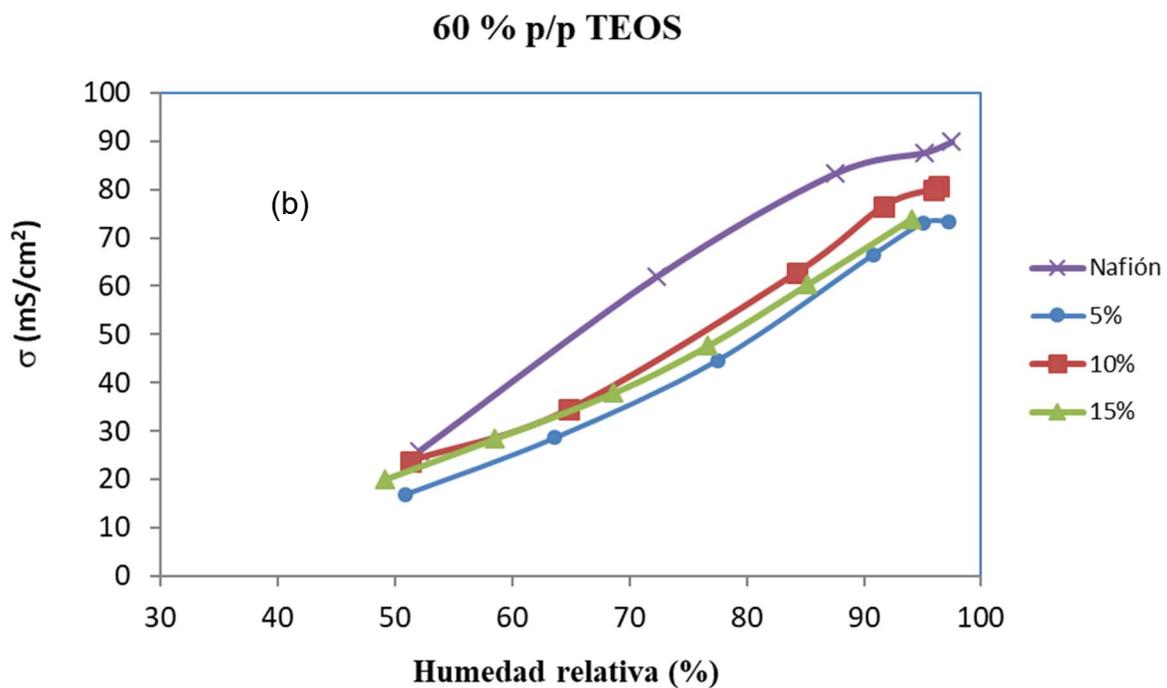
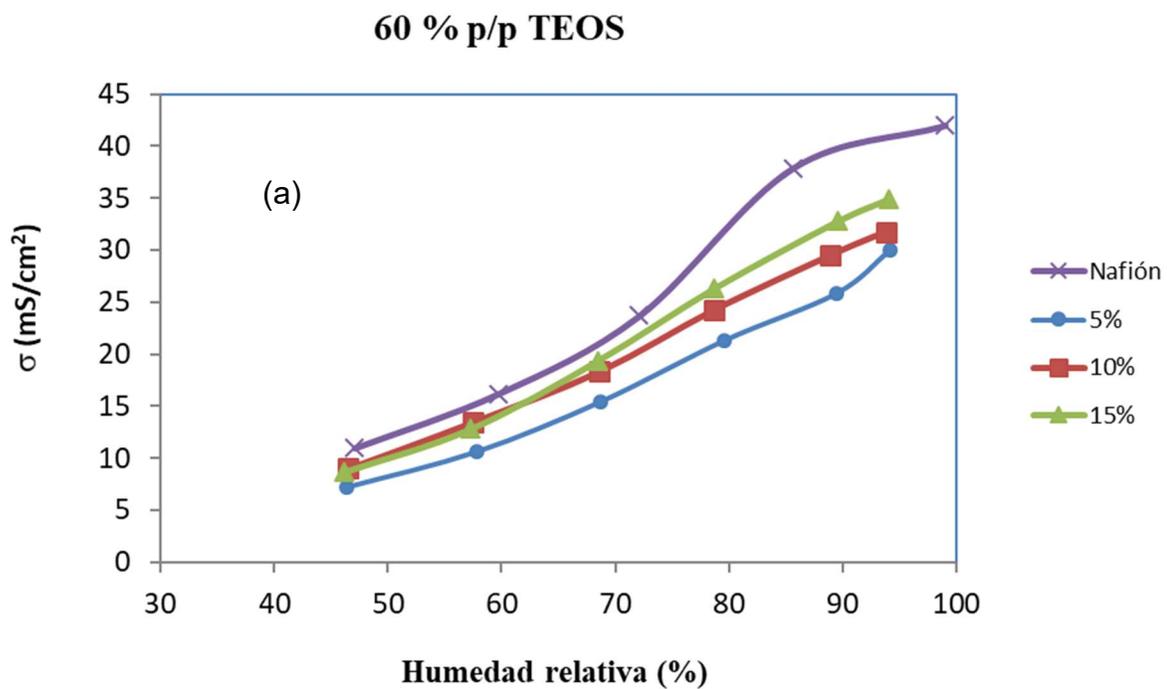


Figura 7.7. Conductividad protónica de las membranas híbridas de Nafion[®] 117 PDMS-TEOS-(10,15,20)-60 a 30 °C (a) y 80 °C (b)

La conductividad de las membranas de Nafion[®] 117 PDMS-TEOS-(5,10,15)-40 a 30 °C y a 80 °C es similar independientemente del contenido de PDMS-TEOS agregado, como se

muestra en las figuras 7.5 (a) y 7.5 (b). Sin embargo, las conductividades a 80 °C siempre son superiores a las obtenidas a 30 °C como es de esperarse. Las conductividades de las membranas híbridas son menores a la de la membrana de Nafión[®] 117.

Las membranas híbridas de Nafión[®] 117 PDMS-TEOS-(5,10,15)-50 a 30 °C tienen una conductividad similar entre ellas y menores a la conductividad del Nafión[®] (figura 7.6 (a)). Sin embargo, a 80 °C las conductividades de las membranas híbridas aumentan ligeramente a medida que la cantidad de PDMS-TEOS aumenta para humedades relativas menores al 75%. A partir de este valor, la membrana híbrida de Nafión[®] 117 PDMS-TEOS-15-50 tiene una conductividad mayor que la membrana de Nafión[®] 117 (figura 7.6 (b)).

En las membranas híbridas de Nafión[®] 117 PDMS-TEOS-(5,10,15)-60, a 30 °C, hay un aumento en la conductividad a medida que aumenta el porcentaje de PDMS-TEOS (figura 7.7 (a)); a 80 °C las membranas Nafión[®] 117 PDMS-TEOS-5-60 y Nafión[®] 117 PDMS-TEOS-15-60 tienen conductividades similares, pero la membrana Nafión[®] 117 PDMS-TEOS-10-60 tiene una conductividad mayor (figura 7.7 (b)). Sin embargo, ninguna de estas membranas presenta una conductividad superior a la membrana de Nafión[®] 117.

Para comparar el efecto de la cantidad de entrecruzante en la conductividad de membranas híbridas de Nafión[®] a 30 °C y 80 °C, preparadas con un mismo porcentaje de la red inorgánica-orgánica se presentan las figuras 7.8 a 7.10.

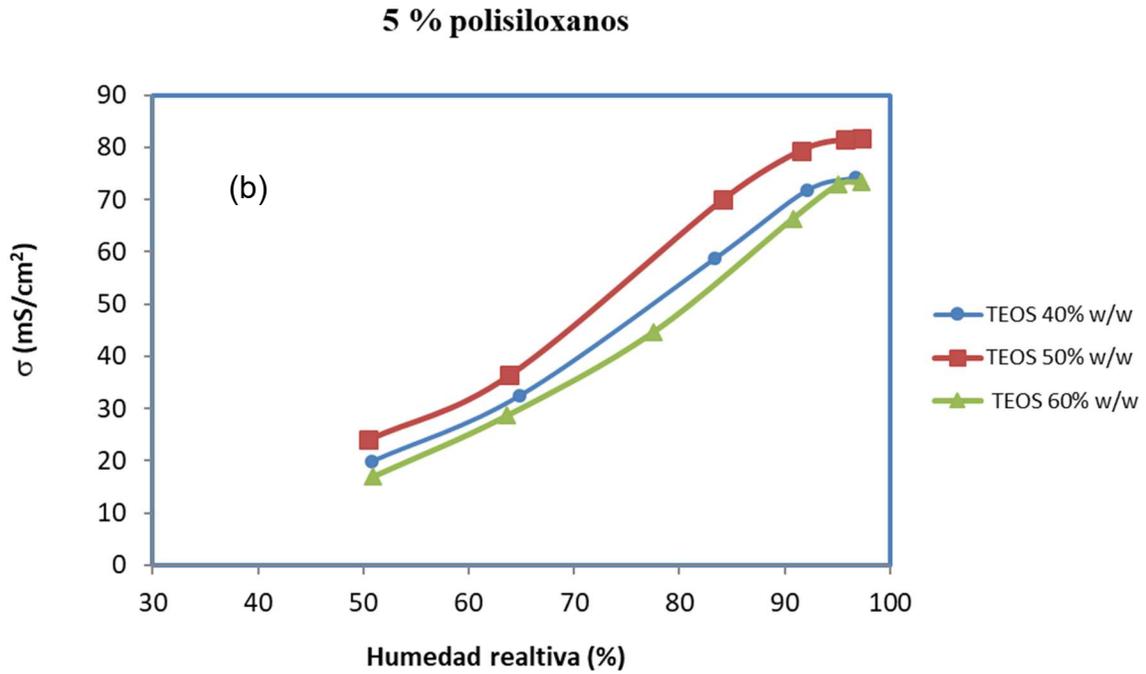
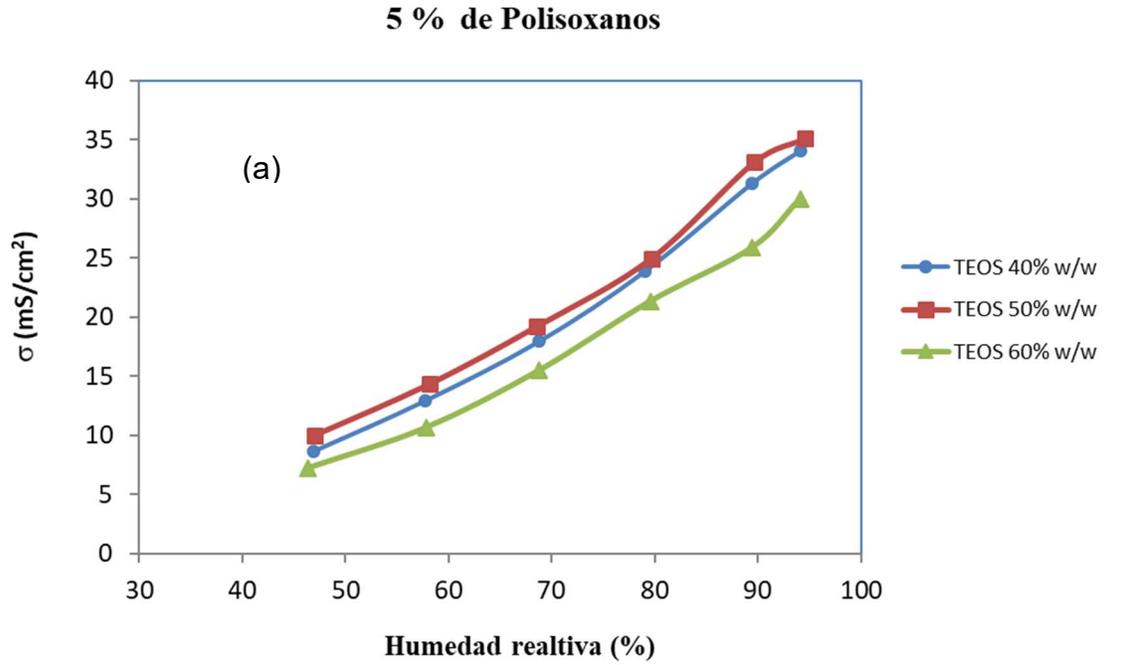
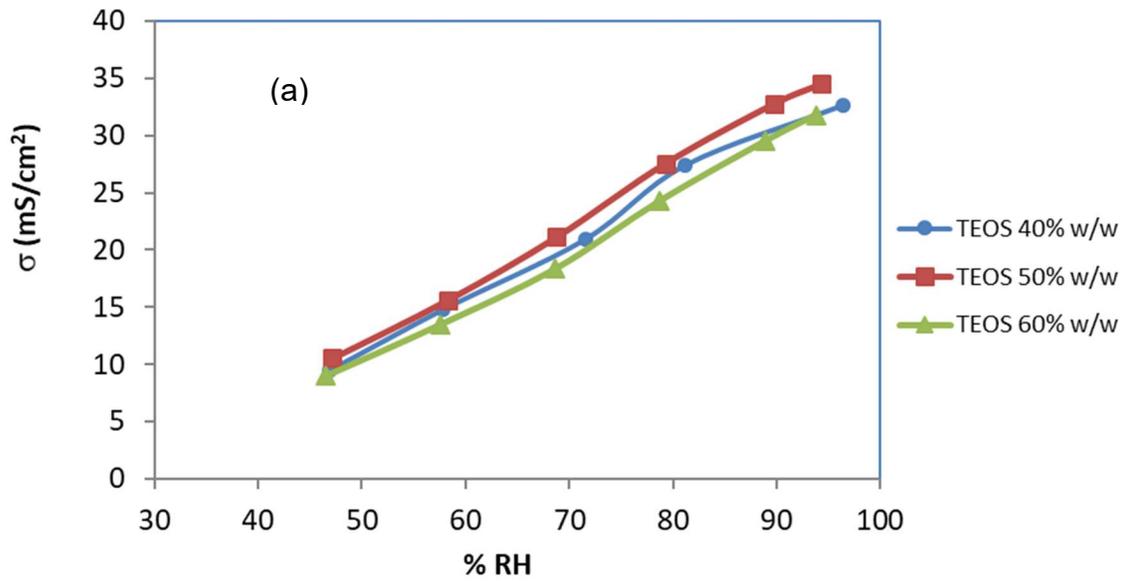


Figura 7.8 Conductividad protónica de las membranas híbridas de Nafión[®] 117 con un 5 % de polisiloxanos a 30 °C (a) y 80 °C (b)

10 % de Polisiloxanos



10 % de Polisiloxanos

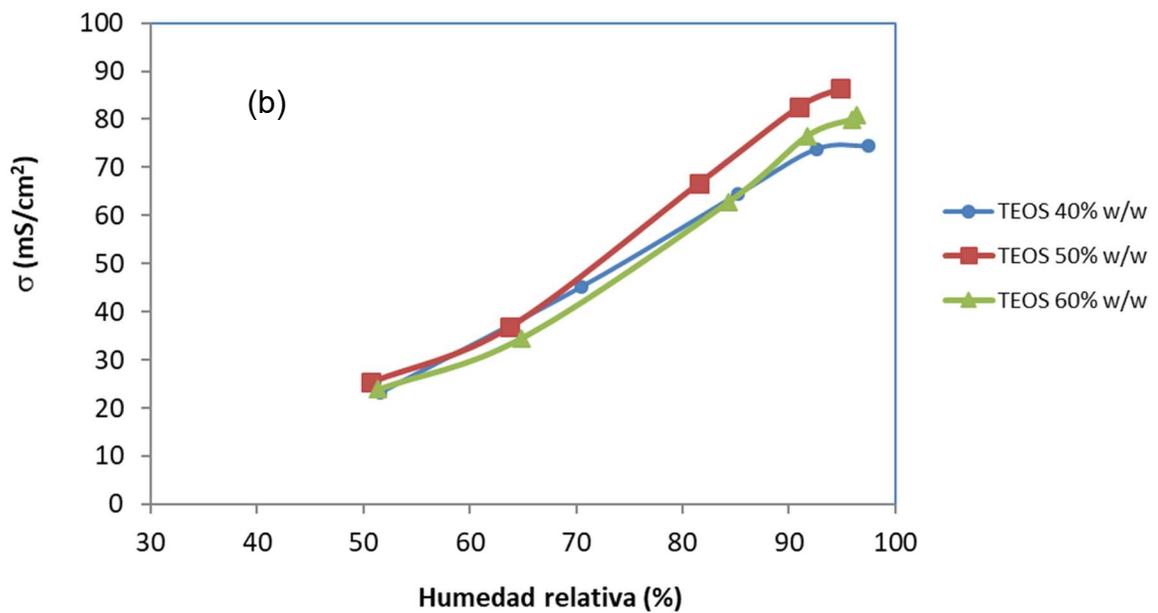
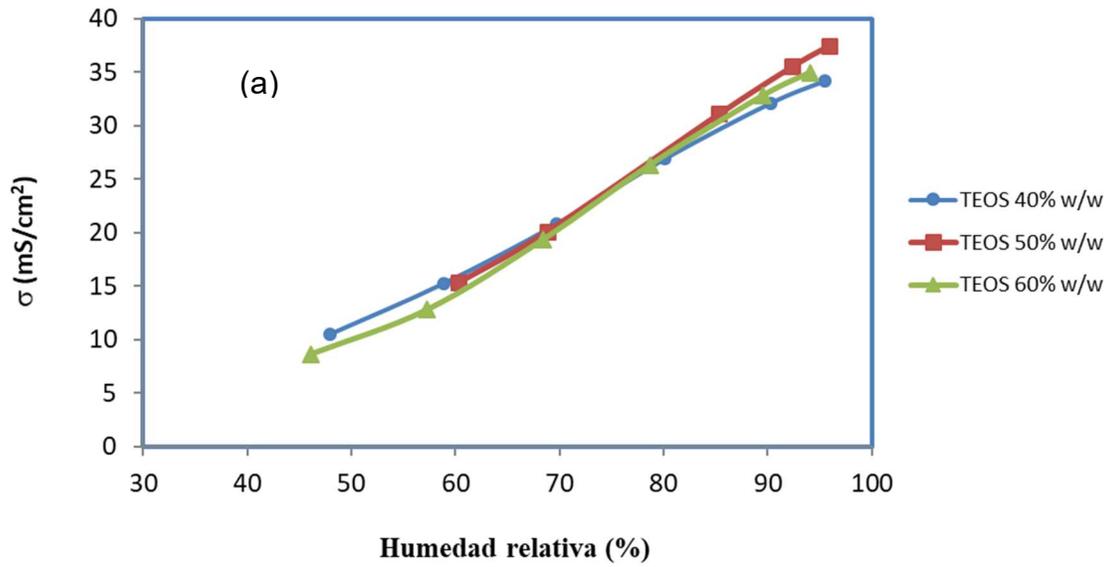


Fig. 7.9 Conductividad protónica de las membranas híbridas de Nafión[®] 117 PDMS-TEOS-10-(40,50,60) a 30 °C (a) y 80 °C (b)

15 % Polisiloxanos



15 % de Polisiloxanos

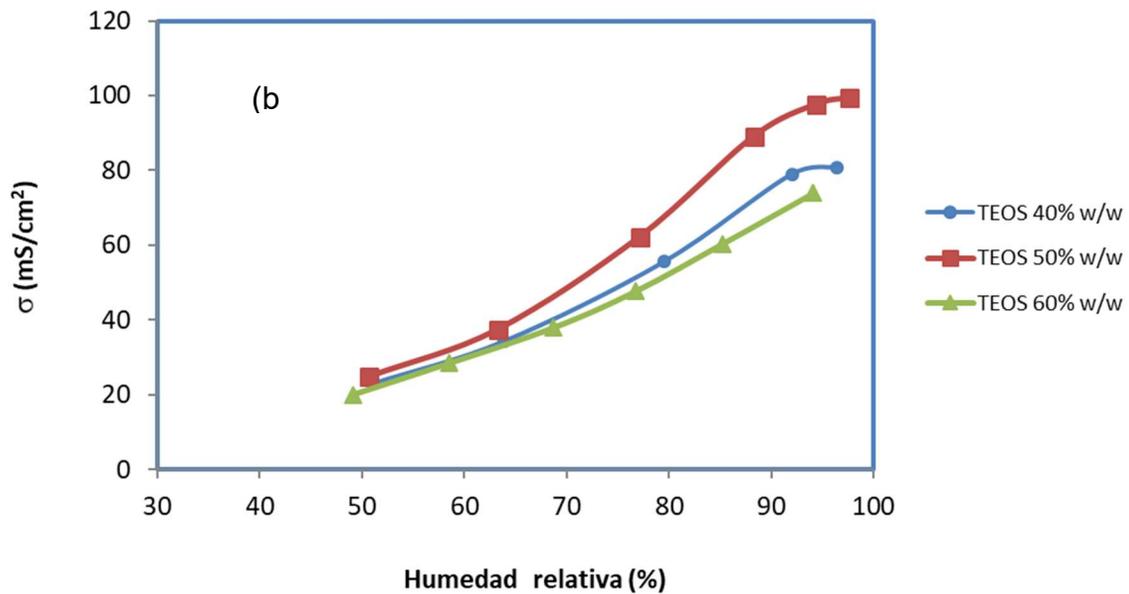


Figura 7.10 Conductividad protónica de las membranas híbridas de Nafión[®] 117 PDMS-TEOS-15-(40,50,60) a 30 °C (a) y 80 °C (b)

La membrana Nafión® 117 PDMS-TEOS-5-50 tiene la mayor conductividad, tanto a 30 °C como a 80 °C, y la de menor conductividad es la membrana Nafión® 117 PDMS-TEOS-5-60 (figuras 7.8 a y 7.8 b).

Con respecto a las membranas Nafión® 117 PDMS-TEOS-10-(40,50,60), la que tiene la mayor conductividad a ambas temperaturas fue la membrana Nafión® 117 PDMS-TEOS-10-50.

Las membranas Nafión® 117 PDMS-TEOS-15-(40,50,60) tienen una conductividad similar a 30 °C, siendo un poco mayor la conductividad de la membrana Nafión® 117 PDMS-TEOS-15-50 a altas HR (figura 7.10(a)). A 80 °C, aunque se observa una mayor diferencia, la membrana Nafión® 117 PDMS-TEOS-15-50 continúa siendo la que tiene una mayor conductividad y la menor conductividad la presenta la membrana Nafión® 117 PDMS-TEOS-15-60 (figura 7.10 (b)).

7.2.3. Permeabilidad de las membranas de híbridas de Nafión® 117 PDMS-TEOS

En la tabla 7.4. se presentan los valores de permeabilidad a metanol obtenidos para membranas híbridas de Nafión® 117 + PDMS-TEOS a temperatura ambiente de acuerdo con el procedimiento descrito en el apartado 6.5.1.1. empleando una solución 2 M de MeOH. También se incluyen los valores obtenidos para una membrana comercial de Nafión® 117.

Tabla 7.4. Valores de permeabilidad para la membrana de Nafión® 117 comercial y membranas híbridas Nafión® + PDMS-TEOS a temperatura ambiente

| % Polisiloxanos | Permeabilidad al MeOH del Nafión PDMS-TEOS (cm ² /s) |
|-----------------|---|
| 0 % | 15.0 x 10 ⁻⁷ ± 0.50 x 10 ⁻⁷ |
| 5 % | 7.60 x 10 ⁻⁷ ± 0.08 x 10 ⁻⁷ |
| 10 % | 10.2 x 10 ⁻⁷ ± 0.15 x 10 ⁻⁷ |
| 20 % | 10.8 x 10 ⁻⁷ ± 0.14 x 10 ⁻⁷ |
| 30 % | 11.8 x 10 ⁻⁷ ± 0.41 x 10 ⁻⁷ |

Las membranas híbridas de Nafión® 117 PDMS- TEOS, tienen una menor permeabilidad al MeOH con respecto a la membrana de Nafión® 117, encontrándose la menor permeabilidad cuando se adiciona un 5 % de PDMS-TEOS. La permeabilidad del metanol que, reportada a 25°C para Nafión® es de 2×10⁻⁶ cm²/s²⁹ o 2.6 ×10⁻⁶ cm²/s³ en un principio disminuye y luego aumenta ligeramente a medida que se adiciona mayor cantidad de polisiloxanos. De una manera simple se podría pensar que la menor permeabilidad con respecto al Nafión® 117 puede deberse a que la estructura de PDMS-TEOS bloquea los canales hidrofílicos. Sin embargo, la poca variabilidad en el incremento de la permeabilidad de las membranas híbridas con el incremento de la fase de polisiloxanos hace pensar que se puede estar presentando un fenómeno más complejo relacionado con una correlación entre el contenido de polisiloxanos/morfología de las membranas y el mecanismo de transporte. Puede suceder

que las membranas híbridas sean un medio más homogéneo para el transporte de metanol comparado con la membrana prístina, o bien, que la presencia de la fase inorgánica-orgánica modifique la separación de las fases hidrofóbica-hidrofílica, es decir, el tamaño y distribución de los clusters iónicos y los canales de interconexión. Un sistema bien conectado de canales estrechos debe permitir una baja permeación del disolvente y un coeficiente electroosmótico de arrastre bajo junto con una alta movilidad de los acarreadores protónicos. Dado que los canales estrechos implican la ausencia de una separación significativa hidrofílica/hidrofóbica, la estabilidad morfológica se debe de alcanzar por medio de un entrecruzamiento⁵, lo cual es el caso de las membranas híbridas. A medida que se incrementa el contenido de la fase inorgánica-orgánica, se debe de incrementar la separación hidrofílica/hidrofóbica, tal como sucede en el Nafión[®] y, por tanto, incrementar la permeabilidad de MeOH. Dado que los canales estrechos implican la ausencia de una separación significativa hidrofílica/hidrofóbica, la estabilidad morfológica se debe de alcanzar por medio de un entrecruzamiento⁵, lo cual es el caso de las membranas híbridas. A medida que se incrementa el contenido de la fase inorgánica-orgánica, se debe de incrementar la separación hidrofílica/hidrofóbica, tal como sucede en el Nafión[®] y, por tanto, incrementar la permeabilidad de MeOH.

7.2.4. Porcentaje de hidratación de las membranas de híbridas de Nafión[®] 117 PDMS-TEOS, con diferentes porcentajes de TEOS empleados en la reacción de entrecruzamiento

La adición de diferentes porcentajes de PDMS-TEOS al Nafión[®] 117 modifica ligeramente el porcentaje de agua absorbida en las membranas híbridas (Tabla 7.5), con respecto al Nafión[®] 117 la cual es de 26.00 ± 1.06 .

Tabla 7.5. Porcentaje de hidratación de las membranas híbridas de Nafión[®] 117 PDMS-TEOS el cual se obtuvo al entrecruzar el PDMS con diferentes porcentajes en peso de TEOS con respecto a este

| Porcentaje de hidratación | | | |
|---------------------------|--|------------------|------------------|
| | Porcentaje en peso de TEOS empleado en la reacción de entrecruzamiento | | |
| Porcentaje de PDMS-TEOS | 40 | 50 | 60 |
| 0 % | 26.00 ± 1.06 . | | |
| 5 % | 25.41 ± 0.68 | 23.73 ± 0.17 | 26.46 ± 0.42 |
| 10 % | $24.87 \pm .018$ | 24.48 ± 0.18 | 25.91 ± 0.08 |
| 15 % | 25.14 ± 0.33 | 24.65 ± 0.17 | 25.87 ± 0.34 |

De los resultados se puede concluir que, a temperatura ambiente, las membranas híbridas con menor contenido de fase inorgánica-orgánica y con menor proporción del entrecruzante TEOS presentan una ligera disminución respecto a la membrana de Nafión[®]. Para membranas con un porcentaje del 60 % de TEOS como entrecruzante los valores tienden a

aumentar y ser similares a los del Nafión®. En este caso se vuelve a poner en evidencia el efecto del incremento en la separación de los dominios hidrofílico/hidrofóbicos.

7.2.5. Porcentaje de hinchamiento de las membranas híbridas de Nafión® 117 PDMS-TEOS, con diferentes porcentajes de TEOS empleados en la reacción de entrecruzamiento

En la tabla 7.6 se observa que el porcentaje hinchamiento de las membranas híbridas de Nafión® 117 PDMS-TEOS no se modifica con respecto al del Nafión® 117 (8.14 ± 1.64).

Tabla 7.6. Porcentaje de hinchamiento de las membranas híbridas de Nafión® 117 PDMS-TEOS el cual se obtuvo al entrecruzar el PDMS con diferentes porcentajes en peso de TEOS con respecto a este

| Porcentaje de hinchamiento | | | |
|----------------------------|--|-----------------|-----------------|
| | Porcentaje en peso de TEOS empleado en la reacción de entrecruzamiento | | |
| Porcentaje de PDMS-TEOS | 40 | 50 | 60 |
| 5 | 8.25 ± 1.80 | 8.10 ± 1.70 | 8.14 ± 1.16 |
| 10 | 8.45 ± 1.85 | 8.54 ± 1.72 | 8.67 ± 1.47 |
| 15 | 8.25 ± 1.80 | 8.45 ± 1.85 | 8.31 ± 1.23 |

Al igual que en el caso anterior no se presentan diferencias significativas en el comportamiento de las diversas membranas híbridas.

7.3. SPEEK

7.3.1. Sulfonación de la PEEK

El grado de sulfonación (GS) o capacidad de intercambio iónico (CIP) es un parámetro clave de las membranas intercambiadoras de protones que puede determinar la conductividad protónica, estabilidad dimensional en agua o metanol, las propiedades mecánicas y otras propiedades. Las técnicas usadas implican el control de tiempo y/o temperatura. El GS aumenta con el tiempo de reacción hasta cierto punto. En algunos casos un GS alto no se alcanza en un tiempo corto debido a la baja reactividad de los materiales de inicio. Por tanto, se usan agentes sulfonantes más fuertes y mayor tiempo de reacción. Para la sulfonación de la PEEK se ensayaron diferentes procedimientos, cuyos resultados se presentan a continuación.

7.3.1.1. Sulfonación de la PEEK a dos diferentes tiempos de reacción a una temperatura de 50 °C

Se realizó la reacción de sulfonación de la PEEK a dos diferentes tiempos de reacción a una temperatura de 50 °C, obteniéndose los resultados que se presentan en la tabla 7.7. Asimismo, se determinó la capacidad de intercambio iónico mediante análisis elemental. Los resultados se muestran en la tabla 7.7.

Tabla 7.7. Porcentajes de sulfonación de la poli(éter éter cetona) determinados mediante análisis elemental

| Tiempo de reacción (min) | % S (Análisis elemental) | CIP Análisis elemental (meq/g) | Porcentaje de sulfonación (% GS) |
|--------------------------|--------------------------|--------------------------------|----------------------------------|
| 240 | 6.35 ± 0.1 | 1.98 | 68.37 |
| 210 | 4.86 ± 0.2 | 1.52 | 49.88 |

7.3.1.2. Sulfonación de la PEEK a temperatura ambiente a tres diferentes tiempos de reacción

Empleando el procedimiento descrito en el apartado 6.2.1.1. se obtuvieron muestras de SPEEK con 3 grados de sulfonación. El grado de sulfonación y la CIP se determinaron a partir de los resultados de análisis elemental de azufre, los cuales se muestran en la tabla 7.8

Tabla 7.8. Características de las muestras de SPEEK obtenidas (n = 3).

| Tiempo de reacción (h) | % S | CIP | Grado de sulfonación (%) |
|------------------------|-------------|-------------|--------------------------|
| 31 | 5.82 ± 0.19 | 1.82 ± 0.06 | 61.4 ± 2.36 |
| 31.5 | 6.21 ± 0.22 | 1.94 ± 0.07 | 66.29 ± 2.76 |
| 32 | 6.55 ± 0.21 | 2.05 ± 0.07 | 70.7 ± 2.70 |

En la figura 7.11 se muestra la variación del porcentaje de azufre en función del tiempo de reacción a 50 °C y a temperatura ambiente, y como es de esperarse la reacción de sulfonación se lleva a cabo más rápidamente a una temperatura de 50 °C. Sin embargo, en este último caso fue más difícil controlar la reproducibilidad de sulfonación, por lo que se determinó realizar la reacción a temperatura ambiente para los experimentos siguientes.

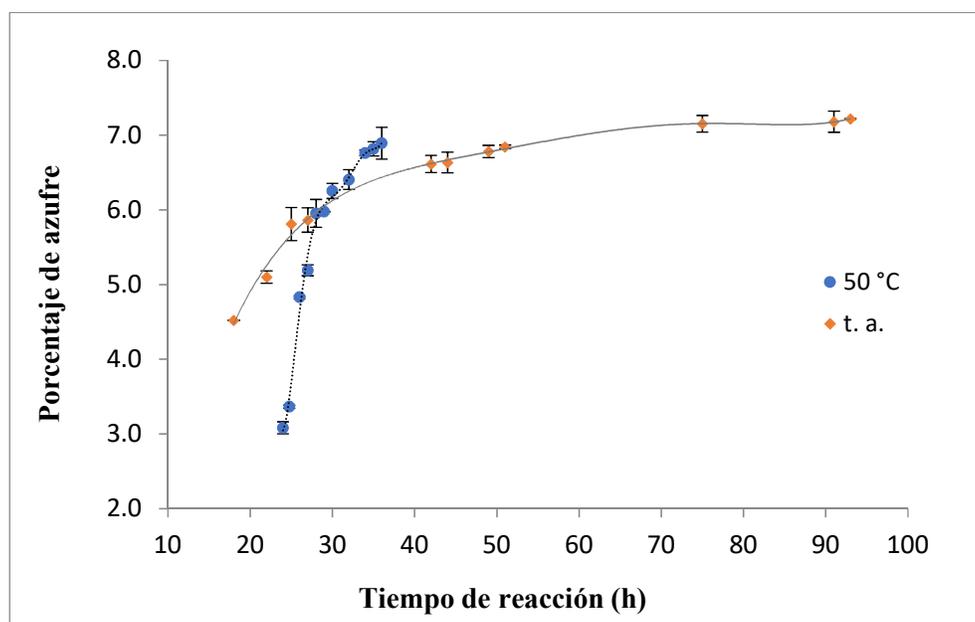


Figura 7.11. Porcentaje de azufre en función del tiempo de reacción, a 50 °C y a temperatura ambiente.

Los materiales con alto grado de sulfonación $> 70\%$ GS muestran una mayor hidrofiliidad que, consecuentemente, conduce a una alta interacción con el agua y, por tanto, a una membrana con propiedades mecánicas deficientes que impide el uso de estos materiales para la obtención de membranas homogéneas mecánicamente resistentes⁴². Contrariamente, los materiales con menor grado de sulfonación se caracterizan por presentar una conductividad protónica menor. Asumiendo que las SPEEK se comportan de manera análoga al poliestireno sulfonado, sería posible establecer que, a bajos grados de sulfonación, los dominios ricos en iones existen como islas sin conexión entre ellas y, por tanto, la conducción o permeabilidad a metanol no puede ocurrir. A medida que el polímero prístino está más y más sulfonado, el número y/o el tamaño de estos dominios aumenta, de tal forma que llegan a interconectarse, lo cual se propone suceda cuando se alcance un umbral de percolación. En este trabajo de tesis, debido a que uno de los objetivos es evaluar el efecto de la introducción de la fase inorgánica-orgánica en las características del desempeño de una membrana híbrida de SPEEK, se empleó el polímero con GS de 70.7 % para la preparación de las membranas híbridas y su caracterización.

7.3.1.3. Caracterización estructural SPEEK

Los espectros de FTIR del polímero prístino y del polímero sulfonado se presentan en la figura 7.12.

Las vibraciones características de la PEEK se encuentran en 1649 cm^{-1} $\nu_{\text{C=O}}$, 1595 y 1488 cm^{-1} $\nu_{\text{C=C}}$, 1221 cm^{-1} $\nu_{\text{as C-O}}$, 1011 cm^{-1} $\nu_{\text{s C-O}}$ y 927 cm^{-1} $\nu_{\text{s pH-(C=O)-Ph}}$. Todas estas bandas tienen un desplazamiento a menores frecuencias para el caso de la poliéter éter cetona sulfonada debido a la presencia del grupo sulfónico el cual está caracterizado principalmente

por dos bandas en el intervalo de 1190 a 1170 cm^{-1} . Los estiramientos simétricos y asimétricos de los grupos SO_3H y SO_3^- están enmascarados por la fuerte vibración de deformación en el plano C-H de los grupos aromáticos.

Las absorciones en 1250, 1079 y 1022 cm^{-1} , que aparecen posteriores a la sulfonación, se asignaron a los grupos ácido sulfónico en la SPEEK. La aparición de una banda ancha alrededor de 3392 cm^{-1} se debe a la vibración O-H de los grupos sulfónicos que interactúan con moléculas de agua y las nuevas absorciones a 1250, 1080 y 1022 cm^{-1} , las cuales aparecen después de la sulfonación, se asignaron a los grupos sulfónicos según lo reportado por Park J-S. y col⁴².

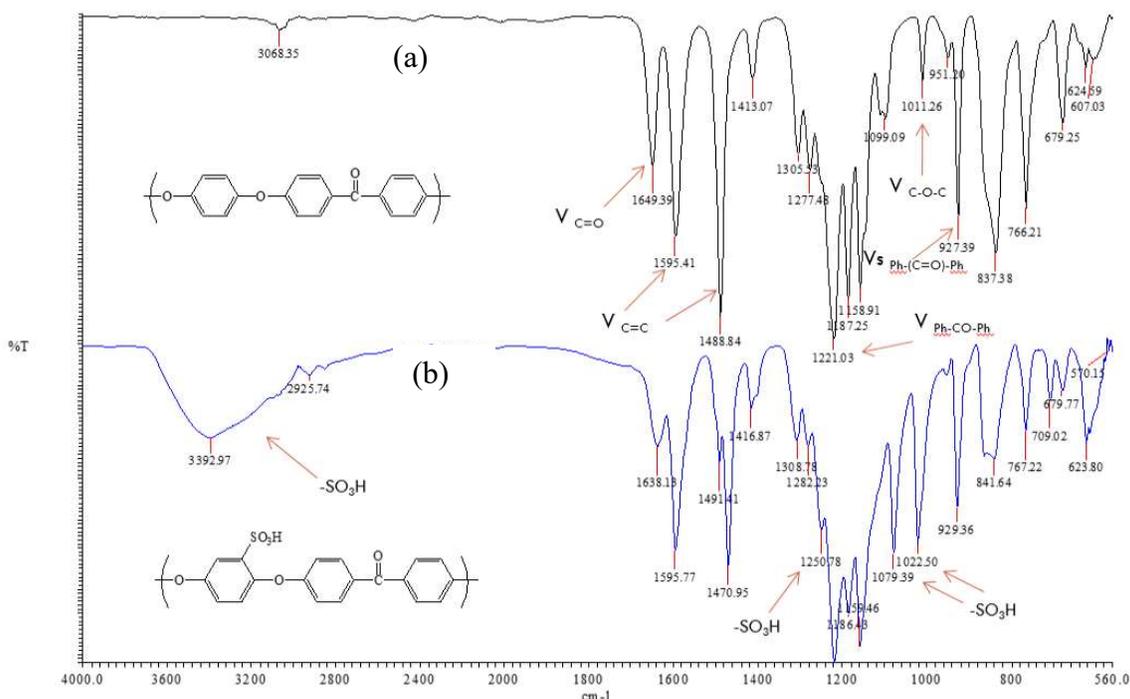


Figura 7.12 Espectro de infrarrojo de la poli(éter éter cetona) (a) y poli(éter éter cetona)sulfonada (b)

7.3.1.4. Caracterización estructural SPEEK-PDMS-PhTS

Las membranas de híbridas de SPEEK y mezcla de polisiloxanos (feniltrimetoxisilano) se caracterizaron utilizando espectroscopia de infrarrojo, en la figura 7.13 inciso (a) se presenta el espectro de la membrana de SPEEK, sus bandas de absorción principales se encuentran en 1638 cm^{-1} $\text{v}_{\text{C=O}}$, 1221 cm^{-1} vas C-O , 1022 cm^{-1} vs C-O y 927 cm^{-1} vs Ph-(C=O)-Ph . Cuando se preparan membranas híbridas (inciso b) se observa la aparición de bandas de absorción en 1092 debida al enlace Si-O-Si y en 801 cm^{-1} debida al enlace Si-C.

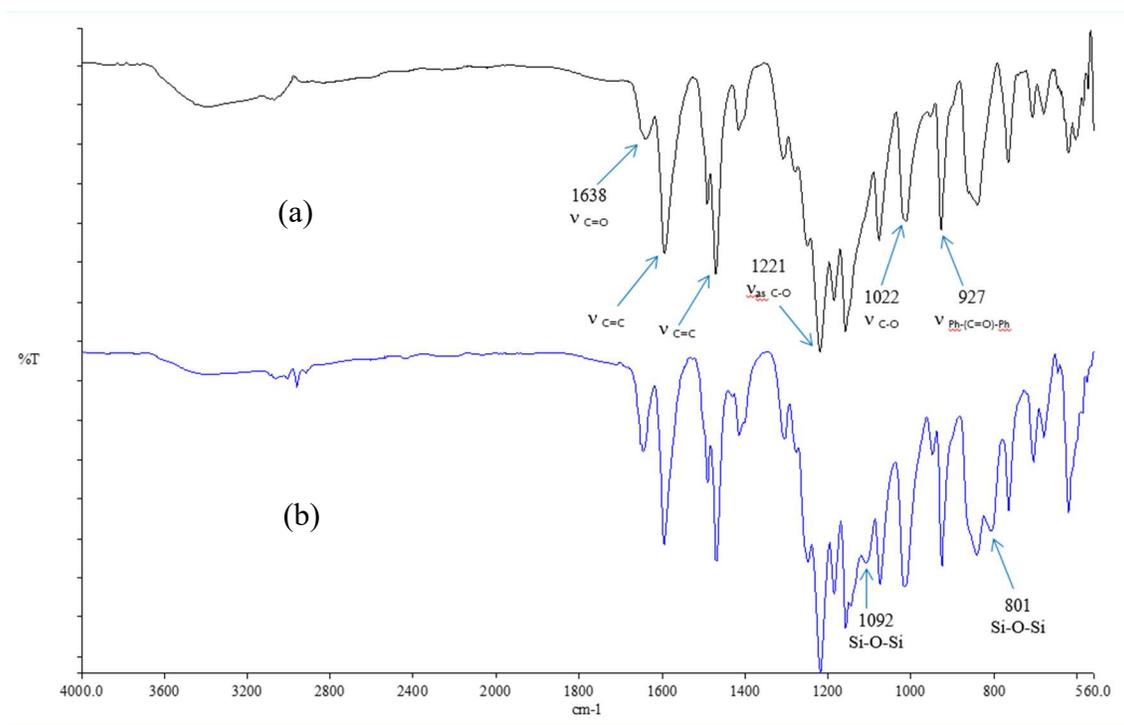


Figura 7.13. Espectro de infrarrojo de la membrana de SPEEK (a) y de la membrana híbrida de SPEEK más mezcla de polisiloxanos (feniltrimetoxisilano) (b)

7.3.2. Membranas híbridas de membranas híbridas de SPEEK-70-PDMS-TEOS-(5,10,15) y SPEEK-70-PDMS-PhTS-(5,10,15)

7.3.2.1. Permeabilidad al metanol

Los valores de permeabilidad de las membranas híbridas de SPEEK (70 % GS) se presentan en la tabla 7.9.

Tabla 7.9. Valores de permeabilidad a MeOH para las membranas híbridas de SPEEK-70-PDMS-TEOS y SPEEK-70-PDMS-PhTS a temperatura ambiente

| Membrana | Permeabilidad (cm ² /s) x 10 ⁻⁷ |
|-------------------------|---|
| Nafión [®] 117 | 15.0 ± 0.50 |
| SPEEK | 5.58 ± 0.17 |
| SPEEK/TEOS/5 | 5.67 ± 0.13 |
| SPEEK/PhTS/5 | 6.10 ± 0.12 |
| SPEEK/TEOS/10 | 5.73 ± 0.11 |
| SPEEK/PhTS/10 | 6.52 ± 0.18 |
| SPEEK/TEOS/15 | 7.56 ± 0.14 |
| SPEEK/PhTS/15 | 7.69 ± 0.18 |
| SPEEK/TEOS/20 | 7.74 ± 0.15 |
| SPEEK/PhTS/20 | 8.36 ± 0.06 |

Si se comparan los valores de permeabilidad para la membrana comercial de Nafión® 117 y de las membranas híbridas de Nafión®-PDMS-TEOS (tabla 7.4) con las membranas SPEEK e híbridas de SPEEK (tabla 7.9) se observa en todos los casos que la permeabilidad al metanol es mayor para la membrana de Nafión®. Lin, H.D. et al.⁴³ reportan un valor de permeabilidad para una membrana de SPEEK (GS 47 %) de 1.45×10^{-7} a temperatura ambiente. Se sabe que a menor grado de sulfonación menor permeabilidad al MeOH. Por otra parte, se observa que la adición de la fase inorgánica-orgánica a las membranas de Nafión® disminuye la permeabilidad del MeOH cuando hay poca fase de silanos y después se incrementa. De manera análoga, cuando se agregan los polisiloxanos a la membrana de SPEEK se observa que se produce un incremento de la permeabilidad a medida que se aumenta el contenido de ésta tanto para el entrecruzante TEOS como para el PhTS, siendo el incremento mayor para este último. Este incremento en la permeabilidad se puede deber a que la fase de polisiloxanos tiene características hidrofóbicas, y, por tanto, tiende a favorecer el transporte de metanol.

La influencia del grado de sulfonación en la conductividad y permeabilidad a metanol se puede explicar de acuerdo con lo siguiente. A medida que más grupos sulfónico se adicionan a la cadena del polímero, las diferencias del dominio hidrofóbico/hidrofílico se vuelven mayores, por tanto, creando canales más grandes con menos terminales muertas y menor separación $\text{SO}_3^-/\text{SO}_3^-$. Esto hace que el agua de hidratación esté más interconectada y promueve la conductividad protónica. Sin embargo, esto mismo hace que la permeabilidad al metanol se incremente. Por otra parte, lo contrario sucede con el Nafión®. Mas aun la SPEEK posee una separación $\text{SO}_3^-/\text{SO}_3^-$ más grande, por tanto, en el estado hidratado el agua absorbida en la SPEEK está menos interconectada resultando en una menor conductividad y permeabilidad. En el Nafión® se tiene la presencia de dominios hidrofóbicos/hidrofílicos, particularmente cuando esta hidratado. Cuando está hidratado solo el dominio hidrofílico de la nanoestructura es responsable del transporte de los protones y del agua, mientras que el dominio hidrofóbico le confiere al polímero con estabilidad morfológica y evita que se disuelva en agua. Como resultado la toma de agua del Nafión® 117 es muy alta. Estos dominios hidrofílicos interconectados en las membranas de Nafión® 117, no solo permiten el paso de protones y agua sino también de moléculas más pequeñas como el MeOH. En las SPEEK debido a que la separación de los dominios hidrofóbicos/hidrofílicos es menos pronunciada, entonces la diferencia entre los dominios es menor, el esqueleto es menos hidrofóbico, y el grupo sulfónico menos ácido. La SPEEK es menos polar, su conductividad menor y la flexibilidad del esqueleto del polímero menor. Para mejorar la conductividad se debe incrementar el GS. Sin embargo, esto hace que la permeabilidad también se incremente y se presenten problemas de inestabilidad microestructural.

7.3.2.2. Agua sorbida

En la tabla 7.10 se puede observar que la cantidad total de agua absorbida, al igual que en el caso de las membranas de Nafión® 117 e híbridas, para las membranas híbridas de SPEEK permanece prácticamente sin cambio a medida que se incrementa la fase inorgánica-orgánica PDMS-TEOS. Sin embargo, se aprecian los siguientes cambios: 1) una disminución de las membranas híbridas con respecto a la membrana del polímero prístino y 2) para las membranas híbridas de SPEEK-PDMS-PhTS las membranas preparadas con 5% de esta fase presentan un mayor porcentaje de agua absorbida, el cual disminuye para un 10 y posteriormente se incrementa para las cantidades mayores de 15 y 20%. Zhang, Y., et al.²⁹

reportan para una membrana de SPEEK valores de $32.6 \pm 0.4\%$ para un grado de sulfonación de 59 % a 25 °C, por tanto, el valor encontrado en este trabajo de 45.29% para un 70% de GS puede considerarse aceptable. Ver tabla 7.3 para otros valores reportados en este polímero.

Tabla 7.10. Absorción de agua de las membranas híbridas de SPEEK a temperatura ambiente

| Membrana | % agua absorbida |
|---------------|------------------|
| Nafión® 117 | 25.00 ± 1.86 |
| SPEEK | 45.26 ± 1.03 |
| SPEEK/TEOS/5 | 41.95 ± 1.67 |
| SPEEK/PhTS/5 | 43.37 ± 2.99 |
| SPEEK/TEOS/10 | 40.49 ± 0.04 |
| SPEEK/PhTS/10 | 37.68 ± 0.17 |
| SPEEK/TEOS/15 | 40.78 ± 1.53 |
| SPEEK/PhTS/15 | 39.99 ± 0.79 |
| SPEEK/TEOS/20 | 41.13 ± 1.95 |
| SPEEK/PhTS/20 | 40.51 ± 0.90 |

7.3.2.3. Conductividad Protónica

Las conductividades protónicas de las membranas preparadas se determinaron a partir de los datos obtenidos de mediciones de espectroscopia de impedancia electroquímica de CA en el intervalo de 40-95% HR. Los resultados para la membrana de SPEEK, membranas híbridas de SPEEK y membrana de Nafión® 117 a 30 y 80°C se presentan en las figuras 7.14 y 7.15, respectivamente.

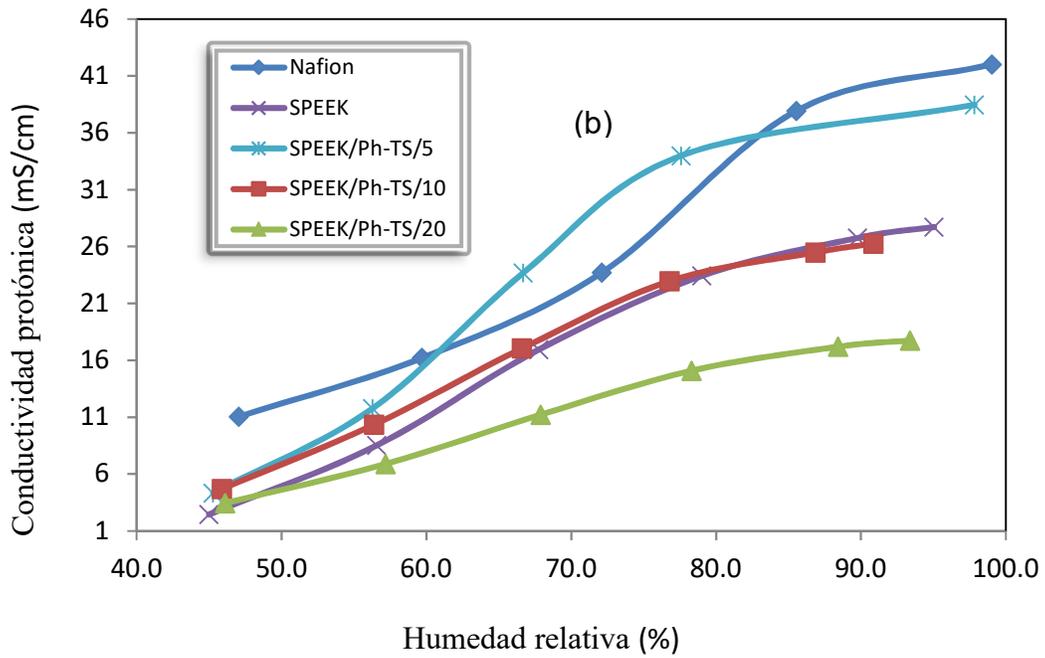
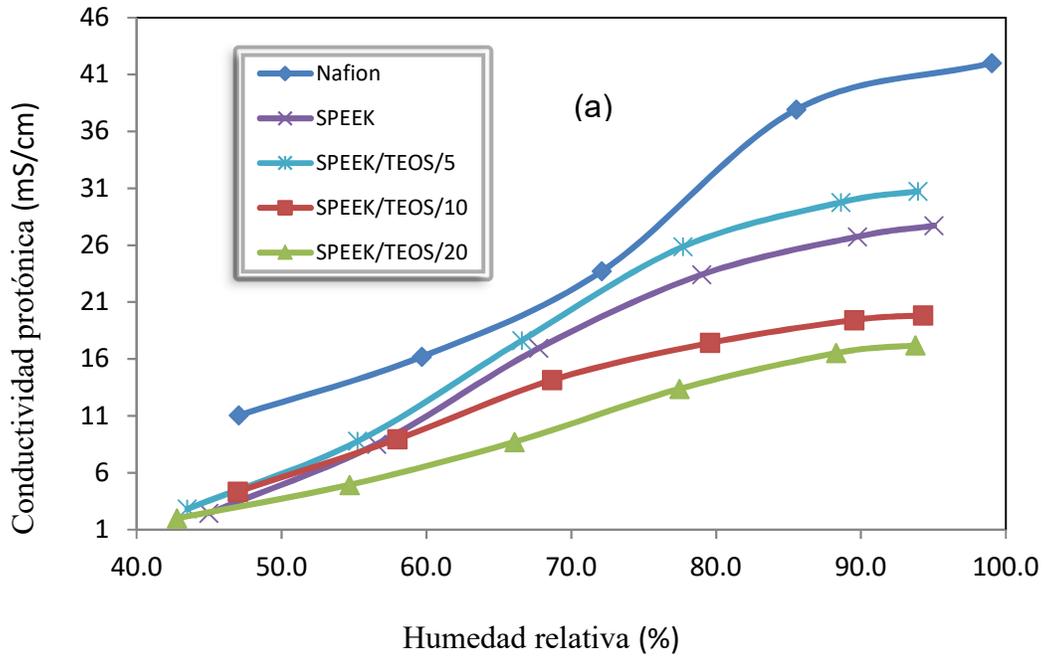


Figura 7.14. Conductividad protónica a 30 °C de las membranas híbridas: a) SPEEK-70-PDMS-TEOS-(5,10,20) y b) SPEEK-70-PDMS-PhTS-(5,10,20)

Las membranas SPEEK-70-PDMS-TEOS-(5,10,20) a una temperatura de 30 °C presentan una disminución en la conductividad a medida que se aumenta el porcentaje de PDMS-TEOS adicionado, excepto para la membrana SPEEK-70-PDMS-TEOS-5, la cual presenta un ligero aumento en la conductividad con respecto a la membrana SPEEK. Sin embargo, a esta temperatura ninguna tiene una conductividad mayor al Nafión® 117 (fig. 7.14a). El aumento en la conductividad de esta membrana híbrida puede deberse a que haya un aumento del tamaño de los canales de la membrana, sin embargo, una gran cantidad de PDMS-TEOS puede provocar el efecto contrario ya que bloquean los canales de ésta.

Las membranas SPEEK-70-PDMS-PhTS-(5,10,20) presentan un comportamiento similar a las membranas SPEEK-70-PDMS-TEOS-(5,10,20), se observa una disminución a medida que aumenta la cantidad de PDMS-PhTS, pero la membrana SPEEK-70-PDMS-PhTS-5 tiene la conductividad más alta de todas las membranas híbridas (fig. 7.14b). El efecto producido en la conductividad debido a la adición de PDMS-PhTS se puede explicar de la misma manera que en el caso anterior.

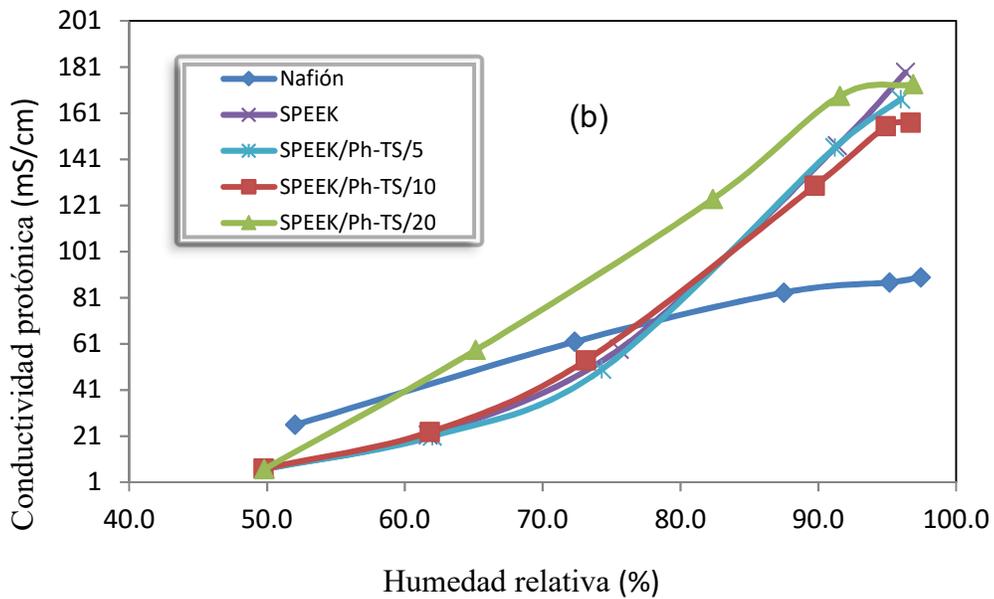
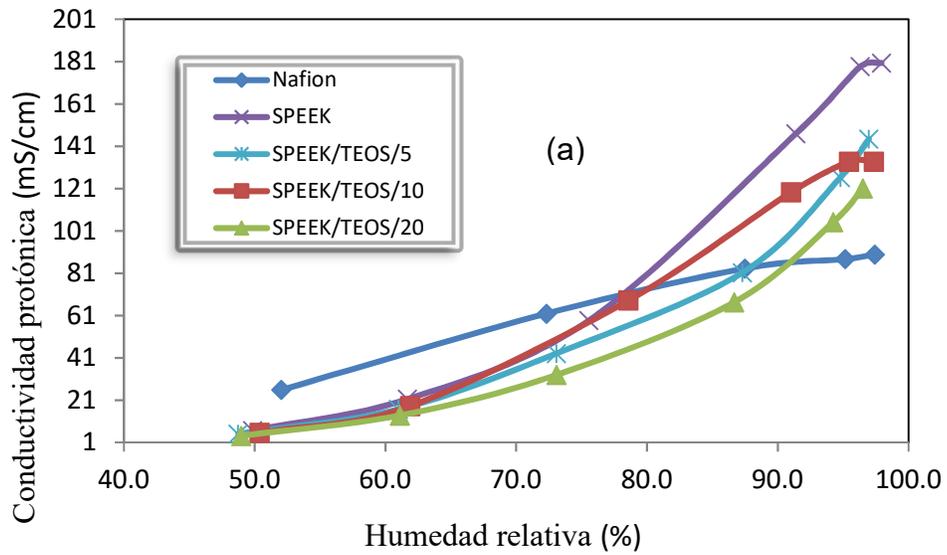


Figura 7.15. Conductividad protónica a 80 °C de las membranas híbridas: a) SPEEK-70-PDMS-TEOS-(5,10,20) y b) SPEEK-70-PDMS-PhTS-(5,10,20)

A 80 °C la conductividad de las membranas SPEEK-70-PDMS-TEOS-(5,10,20) son menores que las conductividades de las membranas SPEEK-70-PDMS-PhTS-(5,10,20).

Las membranas SPEEK-70-PDMS-PhTS-(5, 10) presentan un comportamiento similar a la membrana de SPEEK a humedades relativas 50 a 75%, sin embargo, la membrana SPEEK-70-PDMS-PhTS-20 tiene una mayor conductividad en todo el intervalo de humedades

relativas e incluso presenta una mayor conductividad que el Nafión® en un intervalo de 60 hasta 90% de humedad relativa (fig. 7.15b).

RESUMIENDO:

A ambas temperaturas y bajo condiciones de humedad relativa variables, la conductividad protónica de todas las muestras se incrementó al aumentar la humedad. A 30 °C la membrana de Nafión® presenta mayor conductividad que la membrana de SPEEK pero menor que las membranas SPEEK-70-PDMS-TEOS-(10,20) en todo el intervalo de humedades relativas. En el caso de usar el PhTS como entrecruzante se observa lo mismo excepto que la membrana SPEEK-70-PDMS-PhTS-(5) presenta una mayor conductividad que el Nafión® a partir de 60% de HR.

A 80 °C la conductividad protónica de las membranas híbridas de SPEEK fue mayor que la de Nafión® 117 por arriba de 90 % de HR para SPEEK-70-PDMS-TEOS-(20) (fig. 7.15a) y desde 70 a 95 % de HR para SPEEK-70-PDMS-PhTS-(5,10) y desde 60% de HR para SPEEK-70-PDMS-PhTS-(20) (fig 7.15b). Por consiguiente, a 80°C el mejor desempeño de conductividad corresponde a las membranas SPEEK-70-PDMS-PhTS.

7.3.2.4. Tipos de agua

En DSC los diagramas de fusión de hielo se atribuyen al agua congelable o libre, por ejemplo, el agua enlazada congelable y el agua libre. Es así, que el agua libre en las membranas se puede estimar del perfil del termograma de DSC. Los picos endotérmicos corresponden al agua congelable y al agua enlazada congelable. La entalpia de fusión se obtiene a través de la integración y la normalización en unidad de J/g de membrana húmeda. Se considera el valor del calor latente del agua como 334 J/g para los cálculos.

Con base en este cálculo, el contenido de agua libre y agua enlazada no-congelable en las membranas híbridas de SPEEK se presentan en la tabla 7.11. En el caso de estas membranas se propone que el agua enlazada se debe al enlace de hidrógeno de $-SO_3H$ de la cadena polimérica.

La cantidad de PDMS-TEOS adicionada a las membranas de SPEEK-70-PDMS-TEOS-(5,10,15,20) parece no modificar la cantidad de agua total y el agua no congelable, sin embargo, hay una ligera disminución en el agua congelable (tabla 7.11)

Tabla 7.11 Porcentaje de agua total, congelable y no congelable de las membranas SPEEK-70-PDMS-TEOS-(5,10,15,20)

| % p/p de mezcla de polisiloxanos | % de agua total | % de agua congelable | % de agua no congelable |
|----------------------------------|-----------------|----------------------|-------------------------|
| 5 | 41.95 ± 1.67 | 4.59 ± 0.55 | 37.36 ± 0.55 |
| 10 | 40.49 ± 0.04 | 2.36 ± 0.78 | 38.13 ± 0.78 |
| 15 | 40.78 ± 1.53 | 2.69 ± 1.32 | 38.08 ± 1.32 |
| 20 | 41.13 ± 1.95 | 2.42 ± 1.50 | 38.71 ± 1.50 |

En las membranas de híbridas SPEEK-70-PDMS-PhTS-(5,10,20), hay una disminución en el agua no congelable y en el agua congelable a partir de la membrana SPEEK-70-PDMS-PhTS-10 (tabla 7.12).

Tabla 7.12. Porcentaje de agua total, congelable y no congelable de las membranas y SPEEK-70-PDMS-PhTS-(5,10,15,20)

| % p/p de mezcla de polisiloxanos | % de agua total | % de agua congelable | % de agua no congelable |
|----------------------------------|-----------------|----------------------|-------------------------|
| 5 | 43.37 ± 2.99 | 5.21 ± 0.42 | 38.16 ± 0.42 |
| 10 | 37.68 ± 0.17 | 3.60 ± 0.43 | 34.07 ± 0.43 |
| 15 | 39.99 ± 0.79 | 4.75 ± 0.94 | 35.24 ± 0.94 |
| 20 | 40.51 ± 0.90 | 4.67 ± 1.01 | 35.83 ± 1.01 |

De manera general, el agua sorbida en materiales poliméricos se puede clasificar en tres tipos diferentes. El primer tipo es el estado libre (también conocida como agua de bulto o congelable). Esta agua posee las mismas características físicas que el agua de bulto, incluyendo la entalpía de congelación del agua pura y la temperatura de congelación cercana a 0 °C⁴⁴. El segundo tipo de agua también se congela, pero a una temperatura menor y recibe el nombre de agua enlazada congelable. Puede originarse de clusters de agua impura, moléculas de agua confinadas en poros pequeños o por interacciones físicas con el esqueleto de la matriz polimérica. El tercer tipo es la llamada agua enlazada o no congelable. No se detecta ninguna transición de fase de este tipo mediante DSC. También se ha postulado que el agua enlazada puede provenir de enlaces de puentes de hidrógeno entre moléculas de agua y los grupos polares del polímero. En el caso de las membranas perfluorosulfónicas se ha establecido que el tipo de agua juega un papel importante en la conducción protónica. Gavach et al.⁴⁵ reportaron que el Nafión[®] presenta alta conductividad con altos contenidos de agua, esto es, a razones de H₂O/SO₃H mayores a 6. Saito et al.⁴⁶ mostraron que el contenido de agua y la razón de agua congelable/agua enlazada depende del catión del Nafión[®]. Kawahara et al.⁴⁷ mostraron la importancia de agua enlazada congelable en la conducción protónica de Nafión[®] a altas temperaturas, en tanto que el agua enlazada juega un papel importante a bajas temperaturas. Sin embargo, Saito et al.⁴⁶, y Chen y Kuo⁴⁸ encontraron mediante DSC que solo existen dos tipos de agua en el Nafión[®]. Se plantea que el agua enlazada no congelable se relaciona con las moléculas de la primera capa de hidratación y que se puede definir como fuertemente enlazada. Las moléculas de agua en capas más elevadas contribuyen al agua congelable. Mendoza Reyes et al.⁴⁹ reportaron para una membrana de Nafión[®] 117 preparada a partir del reactivo correspondiente un contenido de agua total de λ_t mol H₂O = mol SO₃H, λ_{libre} y $\lambda_{\text{enlazada}}$ de 12.0, 0.7 y 11.3, respectivamente. Otros valores reportados se presentan en la tabla 7.13.

Tabla 7.13. Tabla comparativa de valores de sorción de agua y tipos de agua para Nafión®.

| Membrana | Sorción de agua (% p/p) | Agua libre o congelable (% p/p) | Agua enlazada o no congelable (p/p) | Referencia |
|-------------|-------------------------|---------------------------------|-------------------------------------|------------|
| Nafión® 115 | 37.0 ± 3.3 | 8.44 | 28.56 | 51 |
| Nafión® 117 | ----- | 23 (HR 100%) | ----- | 52 |
| Nafión® 117 | 19.9 | 1.3 | 18.6 | 53 |

7.3.2.5. Análisis termogravimétrico

Debido a las condiciones severas de operación en la celda de combustible, la estabilidad térmica de las membranas es un factor importante en las celdas de combustible⁵³. Esta propiedad se determinó mediante análisis termogravimétrico (TGA, por sus siglas en inglés) Las figuras 7.16, 7.17, y 7.18, muestran las curvas termogravimétricas de las membranas de SPEEK, SPEEK-PDMS-TEOS y SPEEK-PDMS-PhTS. Estas curvas muestran tres principales pérdidas de peso⁵⁴. En el caso de la SPEEK-70, la primera pérdida de peso ocurre en un rango de una temperatura de 58 a 227°C que se atribuye a la pérdida de agua absorbida. La segunda región de 258-430 °C corresponde a la pérdida de los grupos sulfónicos (-SO₃H). La tercera pérdida corresponde a la degradación de la cadena principal del polímero y comprende de 483-589 °C. Cuando se agrega la fase de polisiloxanos no se observa una modificación en las temperaturas para cada una de estas pérdidas: para la fase PDMS de 58-227 °C, 260-410 °C y 476-588 °C, para la fase de PDMS-PhTS de 60-220 °C, 258-390 °C y 487-596 °C.

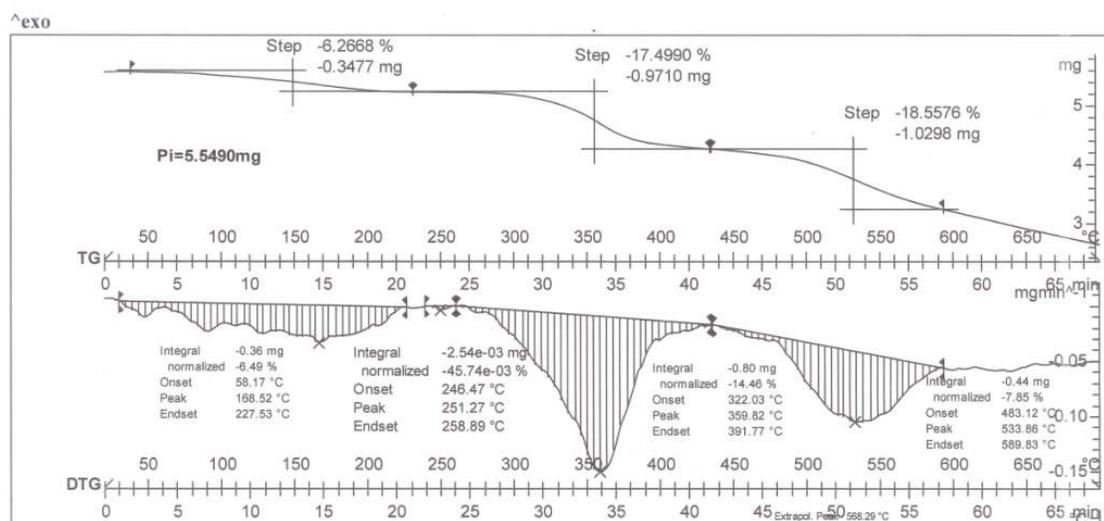


Figura 7.16. Curvas TG y DTG para la membrana de SPEEK-70

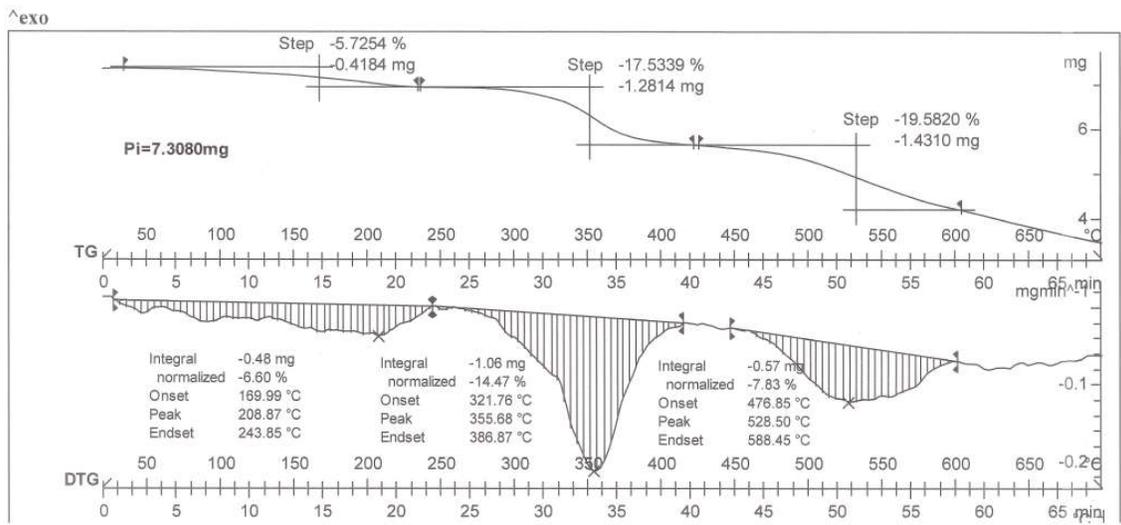


Figura 7.17. Curvas TG y DTG para la membrana híbrida de SPEEK y PDMS entrecruzado con TEOS

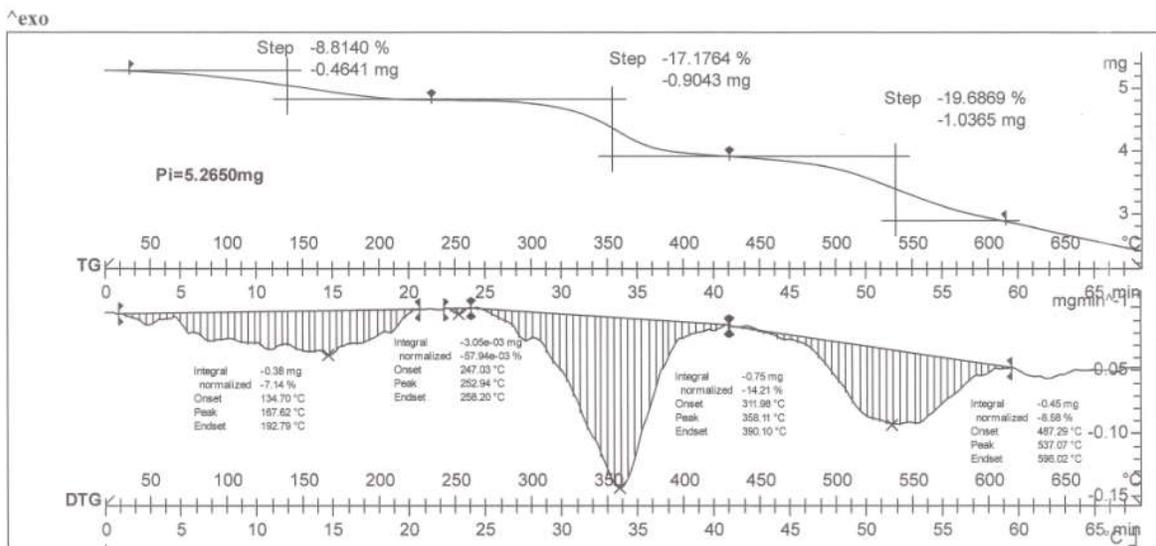


Figura 7.18. Curvas TG y DTG para la membrana híbrida de SPEEK y PDMS entrecruzado con PhTS

7.3.3. Membranas híbridas de SPEEK-78-PDMS-(5,10,15) y SPEEK-78-DMS-TEOS-(5,10,15)-(40,50,60)

Para estudiar el efecto de la naturaleza y cantidad de la fase inorgánica-orgánica en algunas de las propiedades fisicoquímicas (permeabilidad al metanol, absorción de agua y conductividad) se prepararon membranas híbridas de SPEEK empleando una fase de polisiloxanos de cadenas lineales (PDMS) y una fase de polisiloxanos de PDMS entrecruzados con TEOS (PDMS-TEOS). Los resultados se obtuvieron para una SPEEK de GS de 78 %

7.3.3.1. Permeabilidad al metanol de las membranas de SPEEK-78-PDMS-(5,10,15) y SPEEK-78-PDMS-TEOS-(5,10,15)-(40,50,60)

En la tabla 7.14 se presentan los valores de permeabilidad al metanol para las membranas híbridas de SPEEK-78-PDMS-(5,10,15) y SPEEK-78-PDMS-TEOS-(5,10,15)-(40,50,60), se observa claramente que la permeabilidad de las membranas SPEEK-PDMS-5 y SPEEK-PDMS-15 es mayor que la permeabilidad de las membranas híbridas con TEOS como entrecruzante. Esto se puede explicar con base en que la fase de polisiloxanos que contiene al precursor PDMS tiene naturaleza hidrofóbica, la cual favorece la solubilidad del MeOH y presenta una estructura de cadenas lineales. En presencia del entrecruzante TEOS, la permeabilidad disminuye ya que éste presenta una funcionalidad de 4 sitios de posible entrecruzamiento. Para este grado de sulfonación se puede concluir que la adición de la fase de polisiloxanos conteniendo únicamente PDMS no mejora la permeabilidad al metanol en comparación con el Nafión. Sin embargo, el efecto de la adición del agente entrecruzante TEOS reduce notablemente la permeabilidad respecto al Nafión®.

Tabla 7.14. Valores de permeabilidad al metanol para las membranas de híbridas de SPEEK-78-PDMS-(5,15) y SPEEK-78-PDMS-TEOS-(5,15)-(40,50,60)

| Permeabilidad (cm ² /s) | | | | |
|------------------------------------|--|------------------------|-------------------------|-------------------------|
| Porcentaje PDMS y PDMS-TEOS | Porcentaje en peso de TEOS empleado en la reacción de entrecruzamiento | | | |
| | 40 | 50 | 60 | PDMS |
| 5 | 12.4 x 10 ⁻⁷ | 9.2 x 10 ⁻⁷ | 10.8 x 10 ⁻⁷ | 22.8 x 10 ⁻⁷ |
| 10 | 10.7 x 10 ⁻⁷ | ND | ND | ND |
| 15 | 10.6 x 10 ⁻⁷ | ND | ND | 25x 10 ⁻⁷ |

* ND: Valores no determinados

7.3.3.2. Porcentaje de hidratación de las membranas de SPEEK-78-PDMS-(5,10,15) y SPEEK-78-PDMS-TEOS-(5,10,15)-(40,50,60)

En la tabla 7.15 se observa que el porcentaje de absorción de agua a temperatura ambiente de las membranas SPEEK-78-PDMS-(5,10,15) y SPEEK-78-PDMS-TEOS-(5,10,15)-(40,50,60) no se modifica sustancialmente entre ellas presentando un valor de aproximadamente 52%. Solamente cuando el contenido de la fase de silanos se incrementa

(SPEEK-78-PDMS-TEOS-(15)-(40, 50 y 60), el contenido de agua decae en un 1% aproximadamente, posiblemente debido a que se tiene un cierto grado de entrecruzamiento.

Tabla 7.15. Porcentaje de hidratación de las membranas SPEEK-78-PDMS-(5,10,15) y SPEEK-78-PDMS-TEOS-(5,10,15)-(40,50,60)

| Porcentaje de hidratación | | | | |
|-----------------------------|--|--------------|--------------|--------------|
| Porcentaje PDMS y PDMS-TEOS | Porcentaje en peso de TEOS empleado en la reacción de entrecruzamiento | | | PDMS |
| | 40 | 50 | 60 | |
| 5 | 52.68 ± 0.13 | 53.07 ± 0.20 | 51.88 ± 0.48 | 51.62 ± 0.55 |
| 10 | 52.59 ± 0.47 | 53.12 ± 0.07 | 51.72 ± 0.12 | 51.98 ± 0.26 |
| 15 | 51.93 ± 0.31 | 51.15 ± 0.37 | 51.06 ± 0.07 | 52.19 ± 0.22 |

7.3.3.3. Porcentaje de hinchamiento de las membranas de SPEEK-78-PDMS-(5,10,15) y SPEEK-78-PDMS-TEOS-(5,10,15)-(40,50,60)

En la tabla 7.16. se observa que el porcentaje hinchamiento de membranas SPEEK-78-PDMS-(5,10,15) y SPEEK-78-PDMS-TEOS-(5,10,15)-(40,50,60) permanece constante en un valor aproximado de 16%

Tabla 7.16. Porcentaje de hinchamiento de las membranas híbridas de SPEEK-78-PDMS-(5,10,15) y SPEEK-78-PDMS-TEOS-(5,10,15)-(40,50,60)

| Porcentaje de hinchamiento | | | | |
|-----------------------------|--|--------------|--------------|--------------|
| Porcentaje PDMS y PDMS-TEOS | Porcentaje en peso de TEOS empleado en la reacción de entrecruzamiento | | | PDMS |
| | 40 | 50 | 60 | |
| 5 | 17.83 ± 0.33 | 18.51 ± 1.33 | 16.23 ± 1.17 | 16.39 ± 1.93 |
| 10 | 16.90 ± 2.15 | 16.58 ± 2.66 | 16.44 ± 0.32 | 15.78 ± 0.81 |
| 15 | 17.88 ± 0.77 | 17.17 ± 2.37 | 17.91 ± 0.38 | 16.40 ± 1.30 |

Otro parámetro que tampoco cambia por la adición de la fase de polisiloxanos es el porcentaje hinchamiento, que para ambos grupos de membranas híbridas (SPEEK-78-PDMS-(5,10,15) y SPEEK-78-PDMS-TEOS-(5,10,15)-(40,50,60)) no se modifica considerablemente.

7.3.3.4. Conductividad de las membranas de SPEEK-78-PDMS-TEOS-(5,15)-(40,50,60) y SPEEK-78-PDMS-(5,10,15)

En las figuras 7.19. a 7.21. se presentan los valores de conductividad de membranas híbridas de SPEEK-78 preparadas con 5 y 15 % de matriz inorgánica-orgánica conteniendo el precursor PDMS con diferentes porcentajes de TEOS (40,50,60) empleado como entrecruzante obtenidas a temperaturas fijas de 30°C y 80°C para un intervalo de humedad relativa de 45 a 90 %.

Con respecto a la conductividad, la mayor parte de las membranas muestran una menor conductividad a valores bajos de HR. Las membranas que contienen la fase de polisiloxanos a base de PDMS-TEOS a 80°C presentan valores de conductividad superiores al Nafión[®] 117 cuando se trabaja a valores de HR por arriba de 75 %. Mientras que las membranas con la fase de polisiloxanos de PDMS presentan conductividades superiores a Nafión[®] 117 para valores de HR a partir de 70%. Siendo la membrana SPEEK-78-PDMS-15 la que tiene la mayor conductividad.

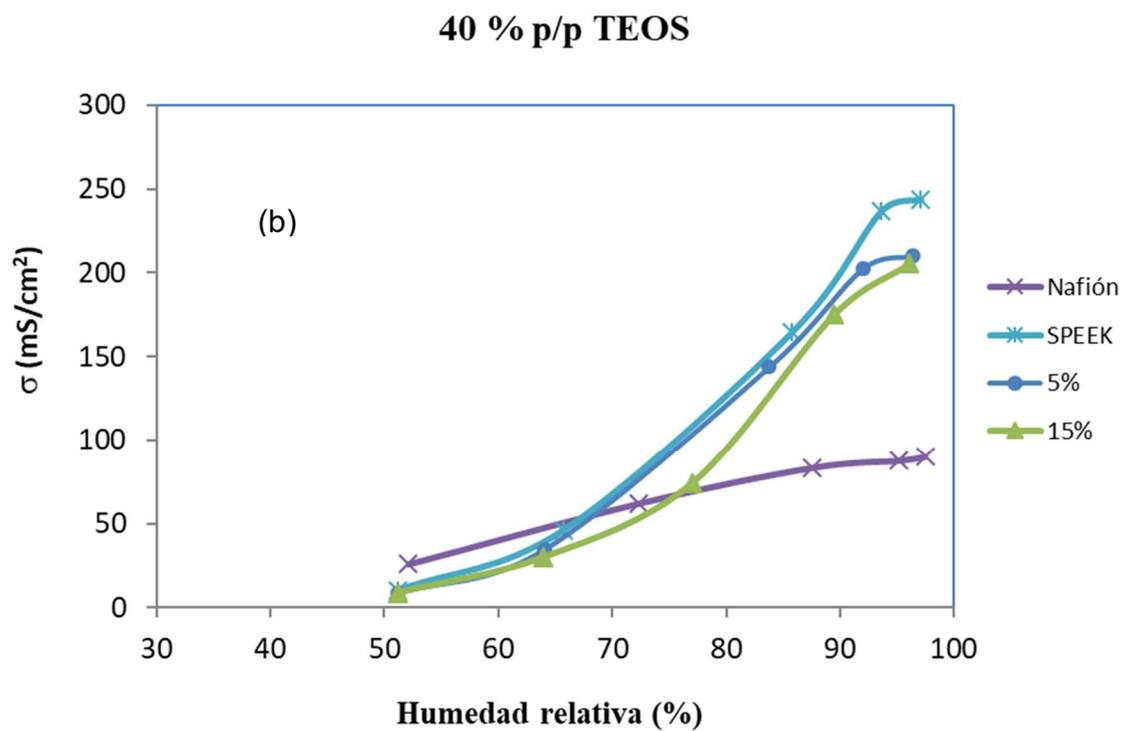
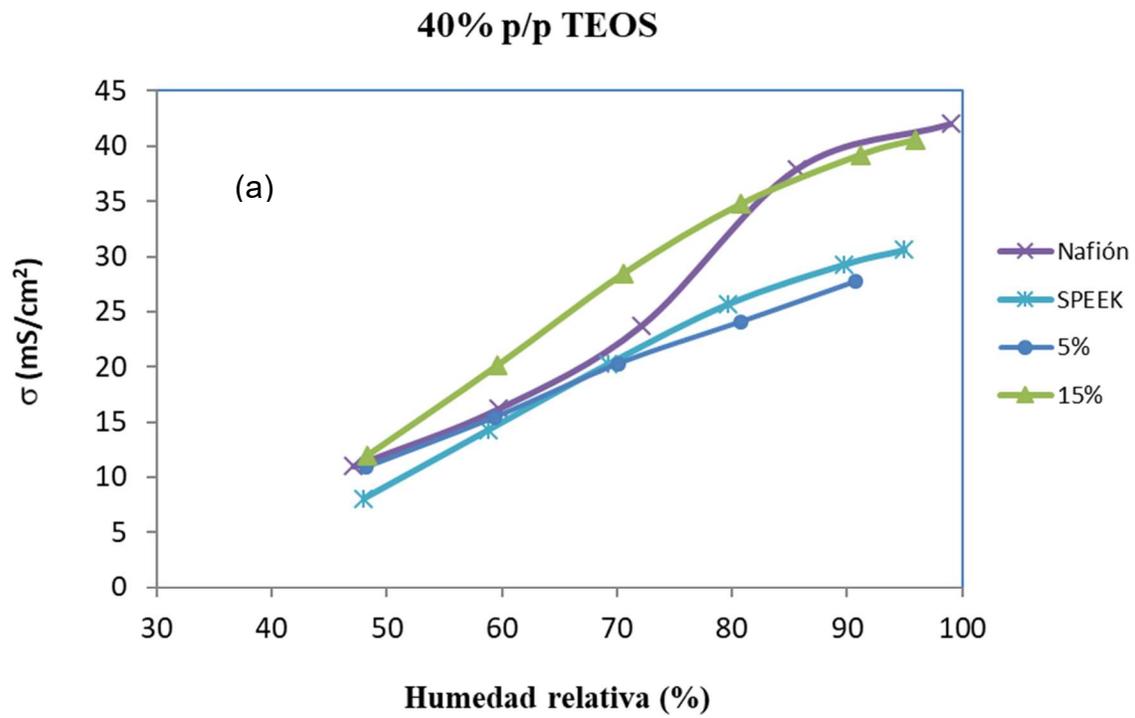
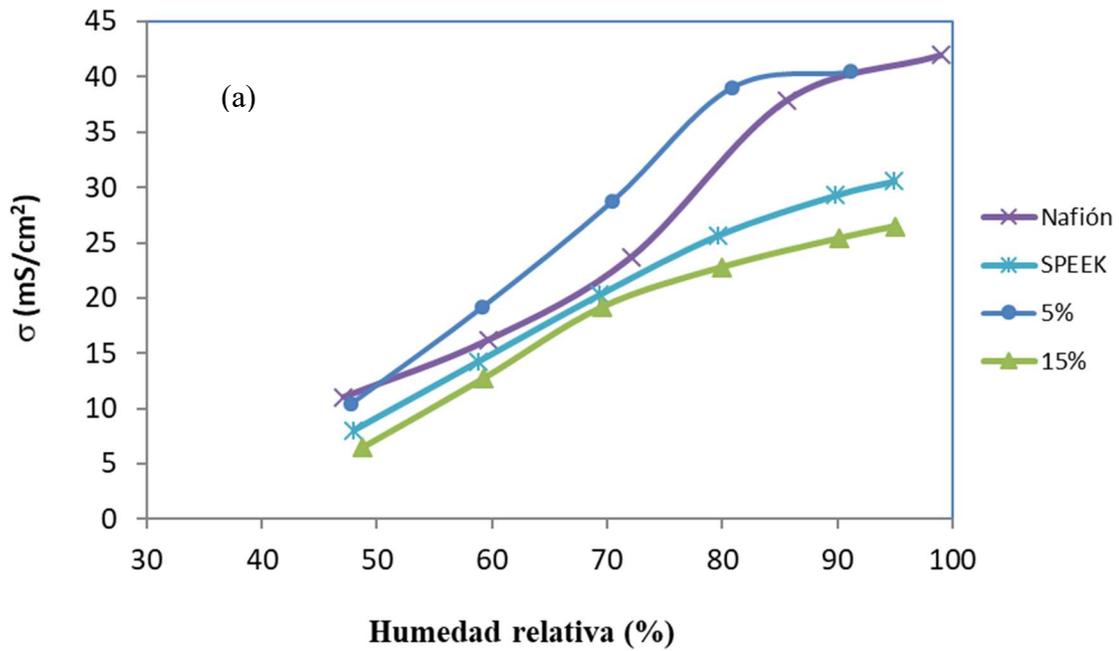


Figura 7.19. Conductividad protónica de las membranas SPEEK-78-PDMS-TEOS-(5,15)-40 a 30 (a) y 80 °C (b)

50% p/p TEOS



50 % p/p TEOS

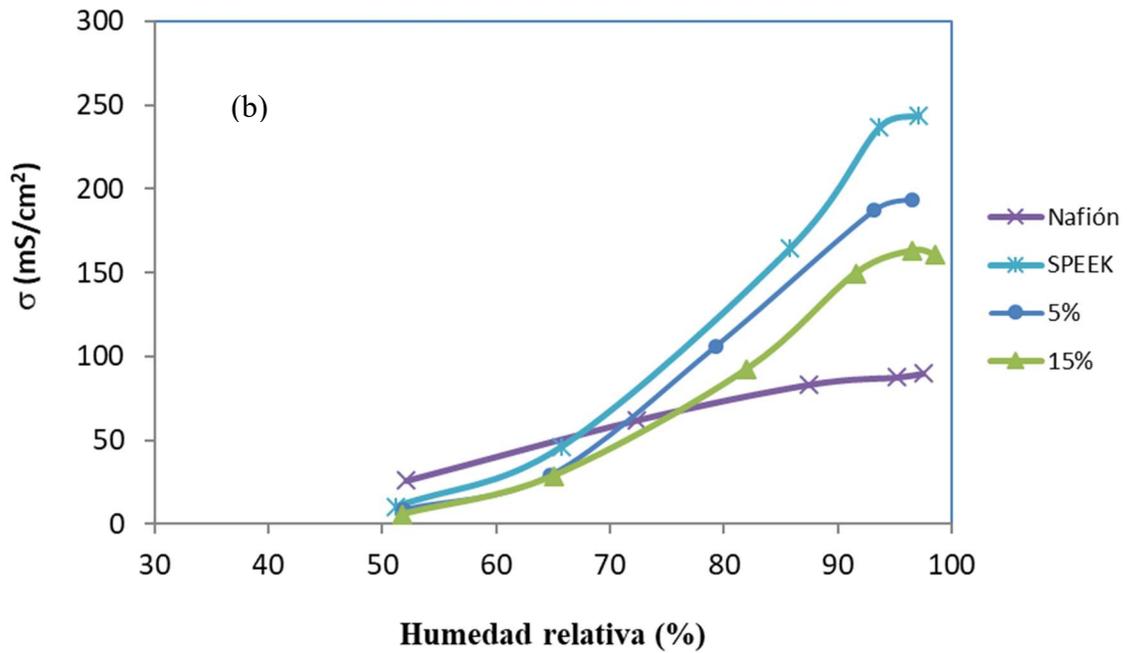
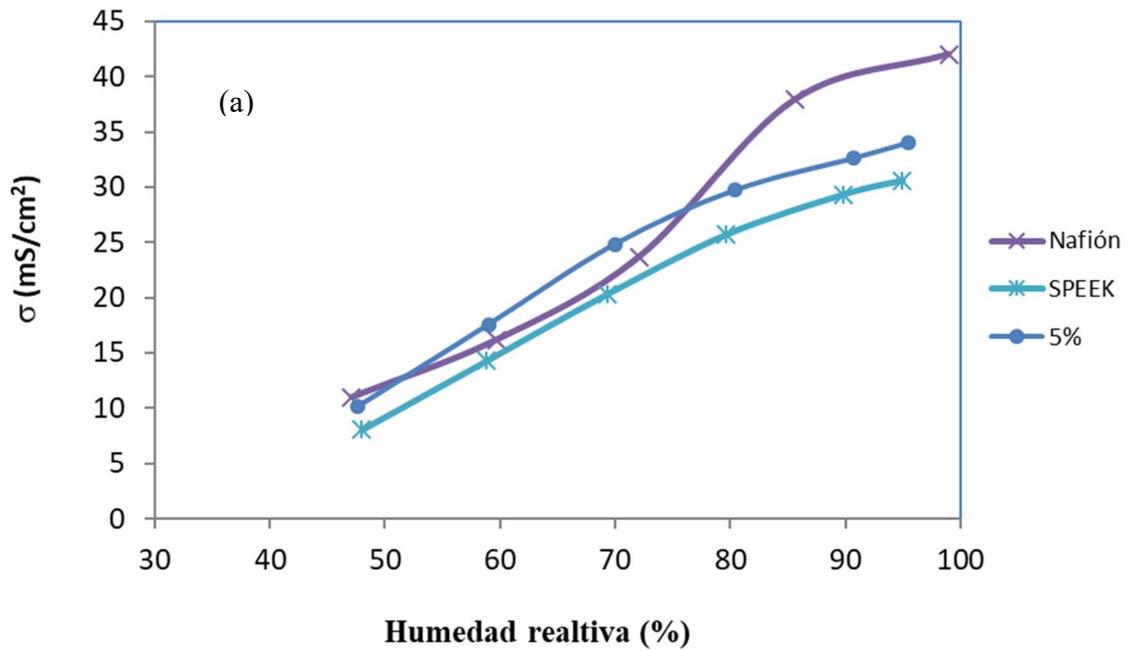


Figura 7.20. Conductividad protónica de las membranas SPEEK-78-PDMS-TEOS-(5,15)-50 a 30 (a) y 80 °C (b)

60% p/p TEOS



60 % p/p TEOS

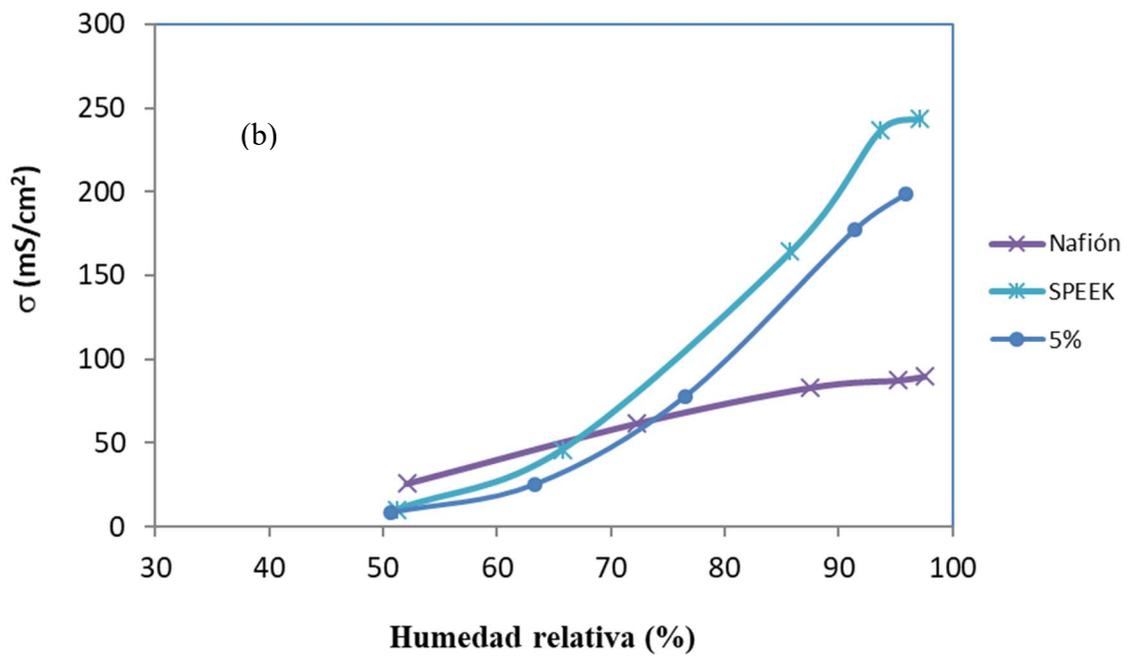


Figura 7.21. Conductividad protónica de la membrana SPEEK-78-PDMS-TEOS-5-60 a 30 °C (a) y 80 °C (b)

Membranas SPEEK-78-PDMS-TEOS-(5,15)-40

A 30°C la conductividad de la membrana SPEEK-PDMS-TEOS-15-40 es muy similar a la conductividad de la membrana de Nafión[®] 117, excepto a las humedades relativas de 60 y 70 % en la cual la conductividad de la membrana híbrida de SPEEK es mayor (fig. 7.19 (a)). La membrana SPEEK-78-PDMS-TEOS-5-40 presenta una conductividad igual a la conductividad del Nafión[®] 117 en el intervalo de HR de 50 y 70 % pero a mayores HR la membrana de Nafión[®] 117 tiene mayor conductividad que ésta. También se observa que la conductividad de esta membrana es similar a la de la membrana de SPEEK.

La conductividad de las membranas SPEEK-PDMS-TEOS-5-40 y SPEEK-PDMS-TEOS-15-40 a 80 °C es mayor que la conductividad de la membrana de Nafión[®] 117, a humedades relativas por arriba del 70 y 80 % respectivamente (fig. 7.19 (b)).

Membranas SPEEK-78-PDMS-TEOS-(5,15)-50

A 30°C la membrana SPEEK-78-PDMS-TEOS-5-50 tiene una conductividad muy similar a la membrana de Nafión[®] 117 en todo el intervalo de humedad relativa y la conductividad de la membrana SPEEK-78-PDMS-TEOS-15-50 tiene una conductividad menor que la membrana de Nafión[®] 117 en todo el intervalo de HR (fig. 7.20 (a)).

De la misma manera que para las membranas híbridas de SPEEK mostradas anteriormente, a una temperatura de 80 °C la conductividad de las membranas SPEEK-PDMS-TEOS-5-50 y SPEEK-PDMS-TEOS-15-50 tienen una mayor conductividad que la membrana de Nafión[®] 117 a humedades relativas por arriba del 70 y 80 % respectivamente (fig. 7.20 (b)).

Membranas SPEEK-78-PDMS-TEOS-5-60

A 30 °C la membrana SPEEK-PDMS-TEOS-5-60 tiene una conductividad comparable a la conductividad de la membrana de Nafión[®] 117 en un intervalo de humedad relativa del 50 a 70 %, por arriba de este intervalo la conductividad de la membrana de Nafión[®] 117 es mayor (fig. 7.21 (a)).

La conductividad a 80 °C de la membrana SPEEK-PDMS-TEOS-5-60 es menor a la conductividad de la membrana de Nafión[®] 117 en un intervalo de 50 a 70 % de HR y a mayores HR la membrana híbrida de SPEEK presenta una conductividad mayor a la membrana de Nafión[®] 117, al igual que en los casos anteriores (fig. 7.21 (b)).

En la figura 7.22. se presentan los valores de conductividad de membranas híbridas de SPEEK preparadas con 5, 10 y 15 % de matriz inorgánica-orgánica conteniendo únicamente el precursor PDMS obtenidas a temperaturas fijas de 30°C y 80°C para un intervalo de humedad relativa de 45 a 90 %.

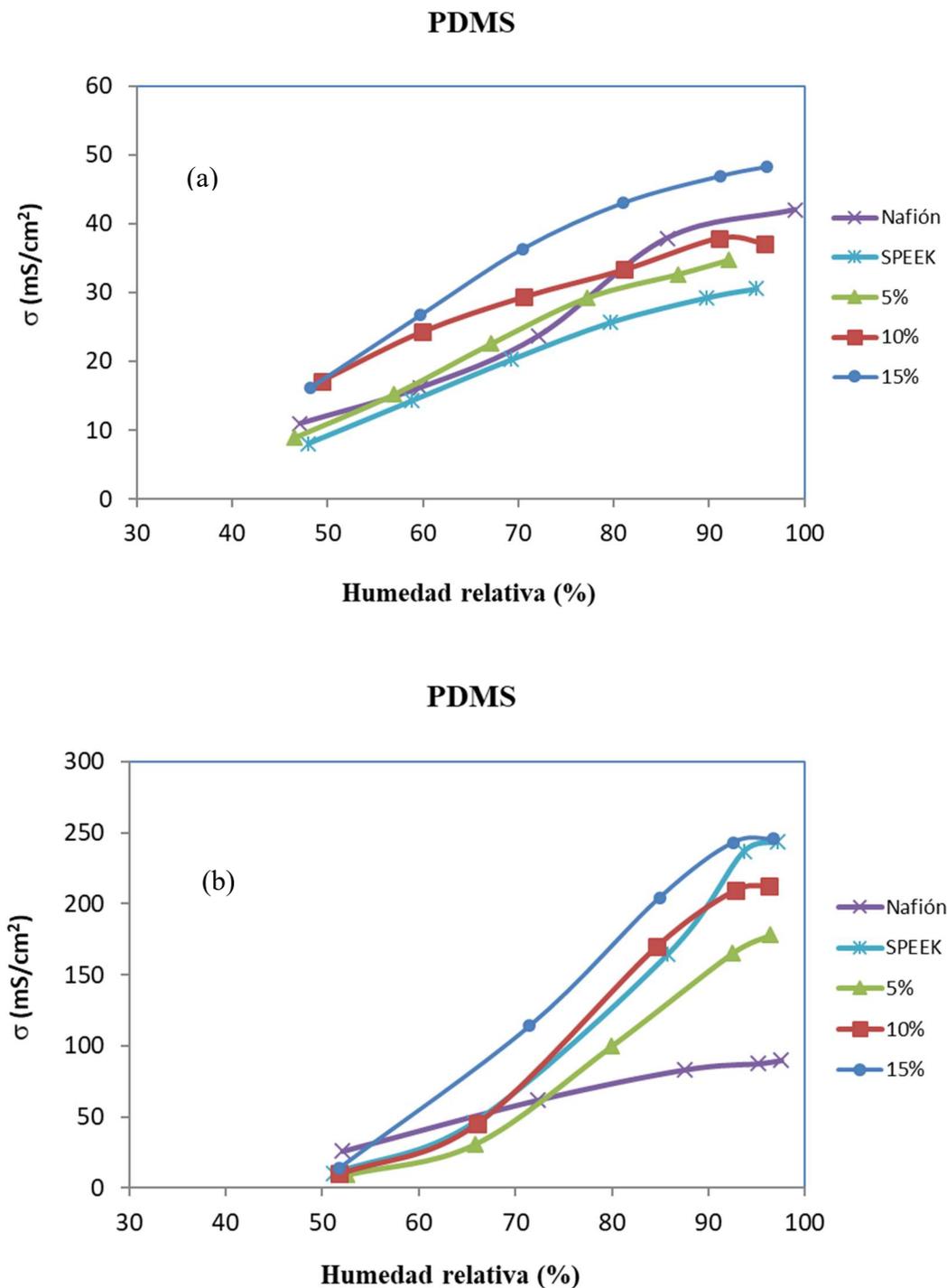


Figura 7.22. Conductividad protónica de las membranas SPEEK-78-PDMS-(5,10,15) a 30 °C (a) y 80 °C (b)

Membranas SPEEK-78-PDMS-(5, 10,15)

La membrana SPEEK-PDMS-15 es la que tiene la conductividad más alta, después le sigue la membrana SPEEK-PDMS-10 y finalmente SPEEK-PDMS-5 (fig. 7.22 (a)).

La membrana SPEEK-PDMS-15 tiene una mayor conductividad que la membrana de Nafión[®] 117 en todo el intervalo de HR a 30 °C (Fig. 7.22 (a)).

A 80 °C se observa el mismo comportamiento para las membranas híbridas que el observado a 30 °C, siendo la membrana más conductora la SPEEK-PDMS-15 (fig. 7.22 (b)).

La conductividad de las membranas híbridas SPEEK-PDMS-(5,10,15) a 80 °C es mayor que la conductividad de la membrana de Nafión[®] 117 a humedades relativas por arriba del 60, 70 y 80 % respectivamente (fig. 7.22 (b)).

En las figuras 7.23 y 7.24. se presentan los resultados de conductividad para las mismas membranas conteniendo cada una de ellas 5 % o 15 % de diferentes fases de polisiloxanos. (PDMS-TEOS (40,50 y 60) y PDMS solo) 30 °C y 80 °C.

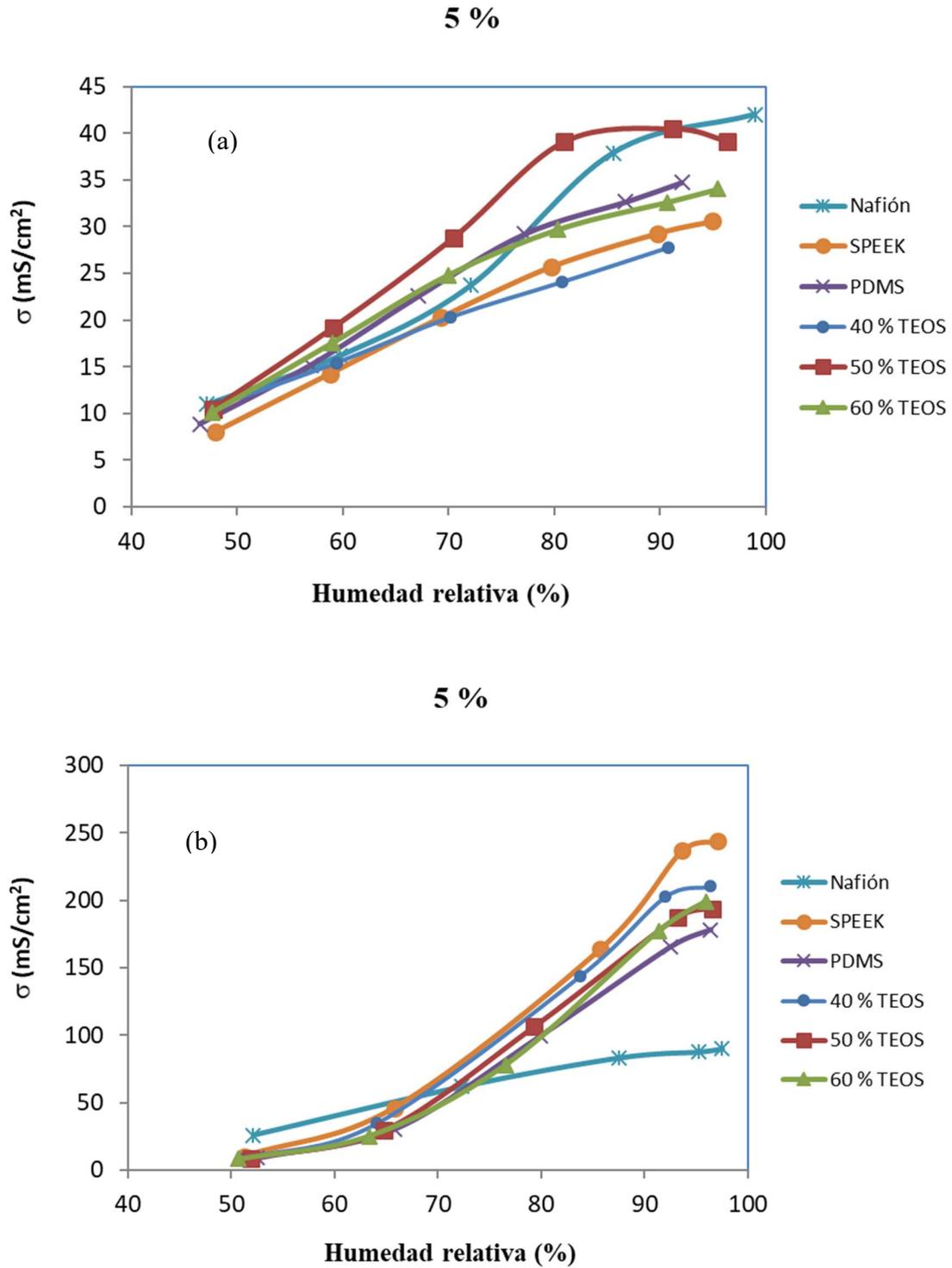


Figura 7.23. Conductividad protónica de las membranas híbridas de SPEEK con un 5 % de polisiloxanos a 30 °C (a) y 80 °C (b)

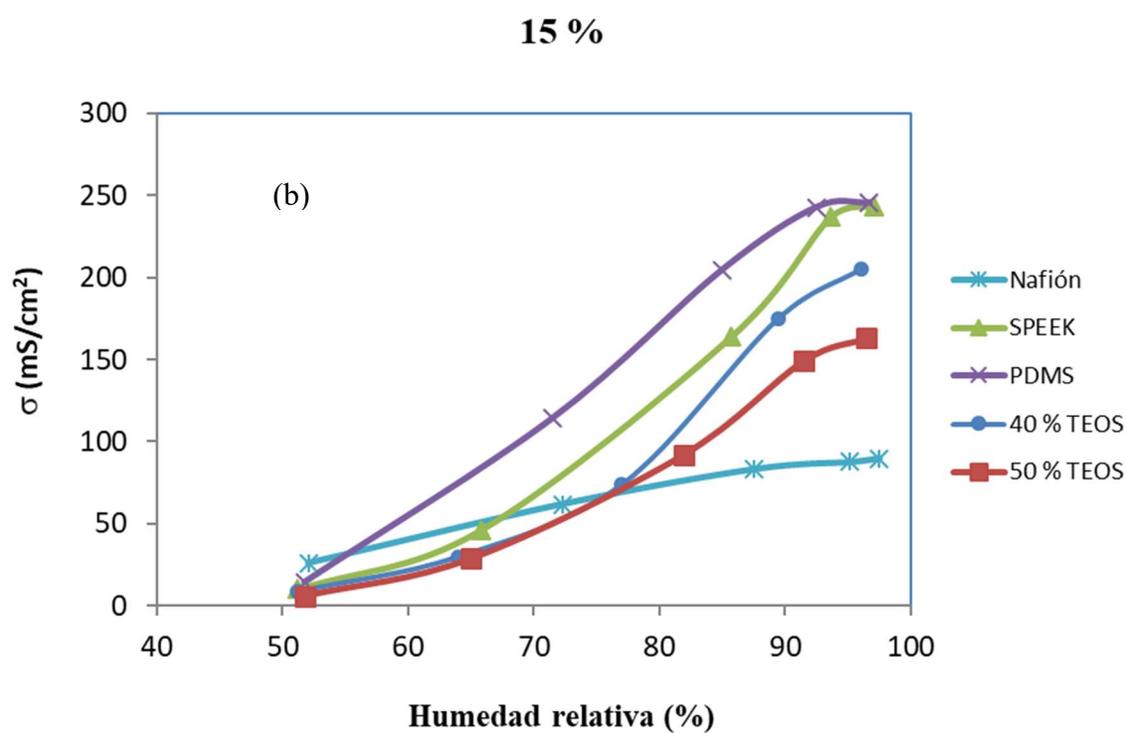
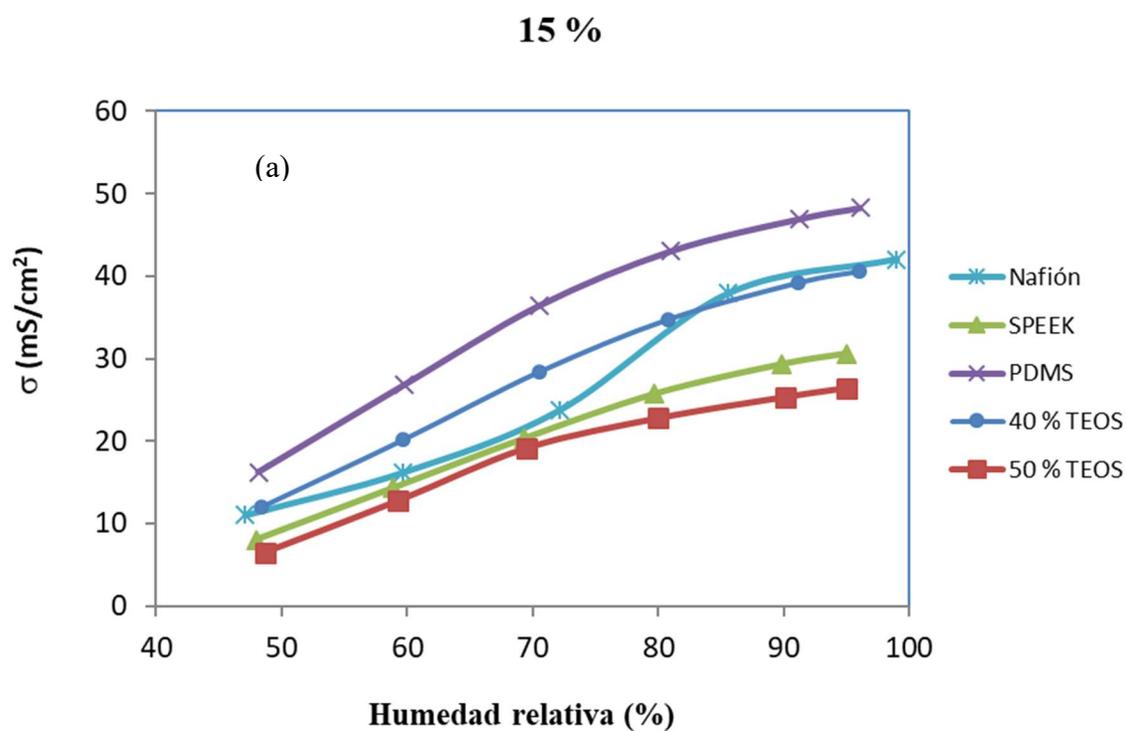


Figura 7.24. Conductividad protónica de las membranas híbridas de SPEEK con un 15 % de polisiloxanos a 30 °C (a) y 80 °C (b)

Membranas SPEEK-78-PDMS-5 y SPEEK-78-PDMS-TEOS-5-(40,50,60)

La membrana que tuvo la más alta conductividad a una temperatura de 30 °C fue la SPEEK-78-PDMS-TEOS-5-50 (fig. 7.23 (a)).

La membrana SPEEK-78-PDMS-TEOS-5-60 como entrecruzante tuvo una conductividad similar en todo el intervalo de humedad relativa a la membrana SPEEK-78-PDMS-5 (fig. 7.23 (a)).

Finalmente, la membrana con la conductividad más baja fue la SPEEK-78-PDMS-TEOS-5-(40,50,60) (fig. 7.23 (a)).

A una temperatura de 80 °C las membranas SPEEK-78-PDMS-5 y SPEEK-78-PDMS-TEOS-5-(40,50,60) (fig. 7.23 (b)).

Membranas SPEEK-64-PDMS-15 y SPEEK-78-PDMS-TEOS-15-(40,50,60)

A 30 °C la con la conductividad más alta fue SPEEK-78-PDMS-15, seguida por la SPEEK-78-PDMS-TEOS-15-40 y finalmente la preparada con un SPEEK-78-PDMS-TEOS-15-50 (fig. 7.24 (a)).

RESUMIENDO:

La dependencia de la conductividad con la humedad relativa es indicativa de la capacidad de retención de agua de las membranas a una temperatura dada. Como se puede apreciar en las figuras anteriores, la mayor parte de las membranas muestran una menor conductividad a valores bajos de HR. En el caso de las membranas que contienen la fase de polisiloxanos a base de PDMS-TEOS a 80°C presentan valores de conductividad superiores al Nafión® 117 cuando se trabaja a valores de HR por arriba de 75 % (aproximadamente 0.18 mS/cm). En tanto que las membranas con la fase de silanos de PDMS presentan conductividades superiores a Nafión® 117 para valores de HR a partir de 70%. En particular, la membrana SPEEK-78-PDMS-15, es la que presenta la mayor conductividad aun a bajos valores de HR. Estas observaciones se podrían explicar tomando en cuenta la forma en que el agua interacciona dentro del polímero. Se ha mencionado anteriormente que las moléculas de agua que contribuyen mayormente a la conductividad protónica son las que interacciona directamente con los grupos sulfónicos, y que a humedades relativas mayores es más probable que esta agua forme los clusters que se requieren para establecer los canales de agua. Los polímeros orgánicos sulfonados, generalmente, presentan altos valores de absorción de agua a valores de HR altos formando los clusters de agua entorno a los sitios sulfónicos. A medida que aumenta el contenido de agua en los polímeros, estos clusters tienden a comunicarse para formar los canales de agua donde ocurre el transporte protónico.

7.4. Fenil poli(éter éter cetona) (Ph-PEEK)

7.4.1. Síntesis

Este polímero se sintetizó de acuerdo con el procedimiento descrito en el apartado 6.1.1.

El espectro de IR de la Ph-PEEK (fig 7.25) es muy similar al de la PEEK, y se pueden observar bandas de absorción en 1649 cm^{-1} $\nu_{\text{C=O}}$, 1596 y 1476 cm^{-1} $\nu_{\text{C=C}}$, 1219 cm^{-1} $\nu_{\text{as C-O}}$, 1043 cm^{-1} $\nu_{\text{s C-O}}$, y 927 cm^{-1} $\nu_{\text{s Ph-(C=O)-Ph}}$.

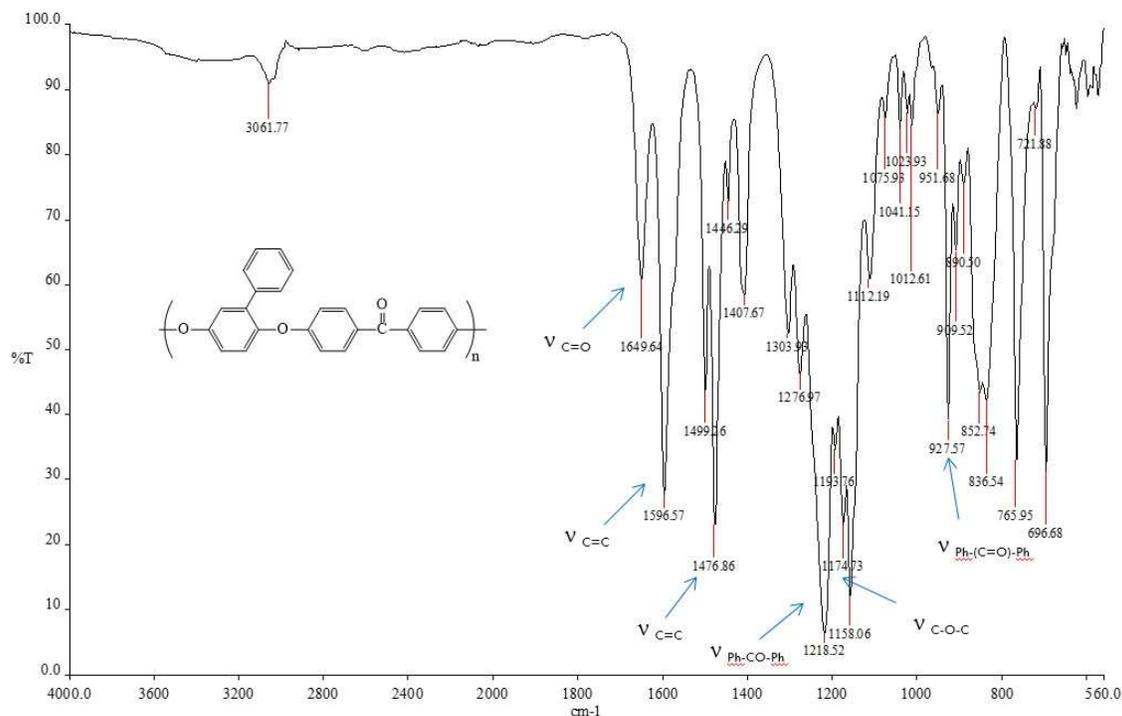


Figura 7.25. Espectro de infrarrojo de la Ph-PEEK

7.4.2. Sulfonación

Esta reacción se llevó a cabo de acuerdo con el procedimiento descrito en el apartado 6.2.2.

Al realizar el análisis elemental de las muestras se observó que no hubo un cambio en el porcentaje de azufre desde la primera muestra que se tomó a la hora y media de reacción hasta la última que se tomó a las 5 h. El porcentaje de azufre que se obtuvo se muestra en la tabla 7.17.

Tabla 7.17. Características de la Ph-SPEEK

| Porcentaje de azufre | Capacidad de intercambio iónico | Grado de sulfonación | |
|----------------------|---------------------------------|----------------------|------|
| 5.35 ± 0.19 | 1.67 ± 0.06 | 85.59 | 3.51 |

7.4.3. Caracterización de la Ph-PEEK sulfonada

La fenil poli (éter éter cetona) sulfonada se caracterizó mediante espectroscopia de infrarrojo (FTIR-ATR). El espectro correspondiente se muestra en la figura 7.26.

Las vibraciones características de la Ph-PEEK se encuentran en 1649 cm^{-1} $\nu_{\text{C=O}}$, 1596 , 1499 y 1476 cm^{-1} $\nu_{\text{C=C}}$, 1174 cm^{-1} $\nu_{\text{as C-O}}$, 1218 y 927 cm^{-1} $\nu_{\text{s Ph-(C=O)-Ph}}$. Para el caso de la fenil poli (éter éter cetona) sulfonada se puede ver un ligero desplazamiento a frecuencias menores de estas bandas debido a la presencia del grupo sulfónico. Las señales asociadas a los grupos sulfónicos se asignaron con base a lo reportado por Park J. S. y col. ⁴², se observa la aparición de una banda ancha alrededor de 3399 cm^{-1} , debida a la vibración O-H de los grupos sulfónicos que interactúan con moléculas de agua y las absorciones en 1004 y 1030 cm^{-1} .

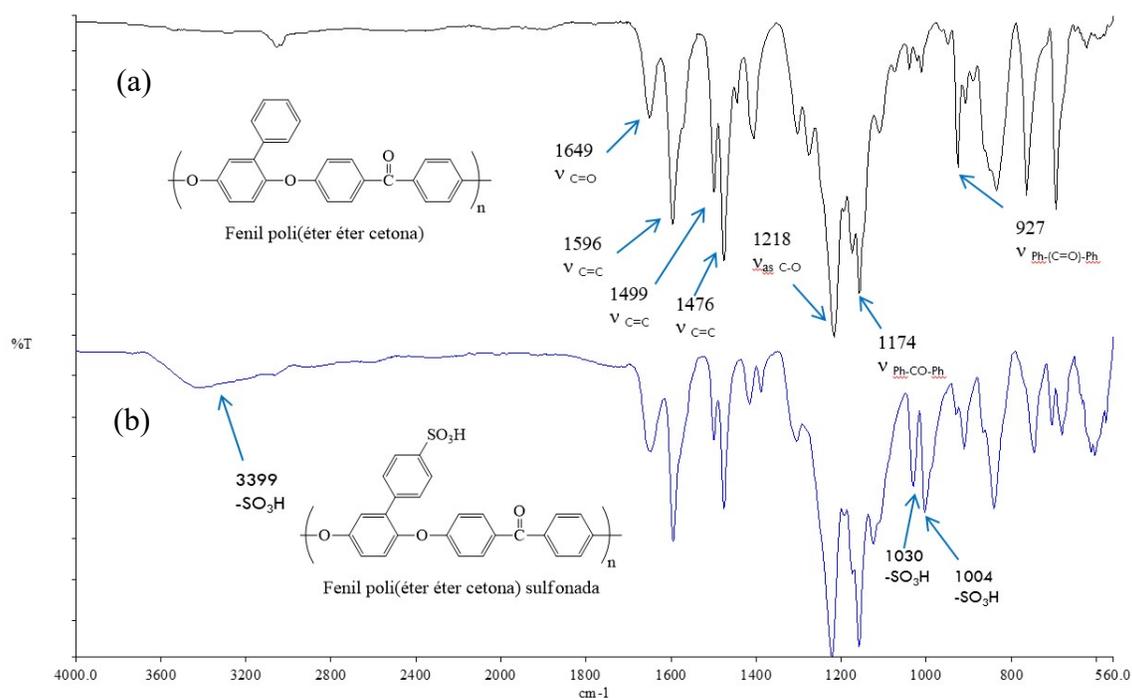


Figura 7.26. Espectro de infrarrojo de la fenil poli(éter éter cetona) (a) y la fenil poli(éter éter cetona) sulfonada (b)

Cabe señalar que el polímero sulfonado no se pudo purificar debido a que se encontraba demasiado hidratado. Dado que la posición en la que se lleva a cabo la sulfonación es en un anillo aromático, el cual no se encuentra desactivado, la reacción de sulfonación es muy

rápida, alcanzándose altos porcentajes de sulfonación en muy poco tiempo. Por tanto, se obtuvo un polímero demasiado hidrofílico que no tenía las propiedades deseadas para la obtención de membranas y fue descartado para este trabajo.

7.5. Fenil-*m*-poliéter éter cetona cetona (Ph-*m*-PEEKK)

7.5.1. Síntesis

La fenil-meta-poli (éter éter cetona cetona) se caracterizó mediante espectroscopia de infrarrojo (FTIR-ATR). El espectro correspondiente se muestra en la figura 7.27. Las vibraciones características de la fenil-meta-poli (éter éter cetona cetona) se encuentran en 1654 cm^{-1} $\nu_{\text{C=O}}$, 1596 , 1499 y 1477 cm^{-1} $\nu_{\text{C=C}}$, 1220 cm^{-1} $\nu_{\text{as C-O}}$, y 927 cm^{-1} $\nu_{\text{s Ph-(C=O)-Ph}}$.

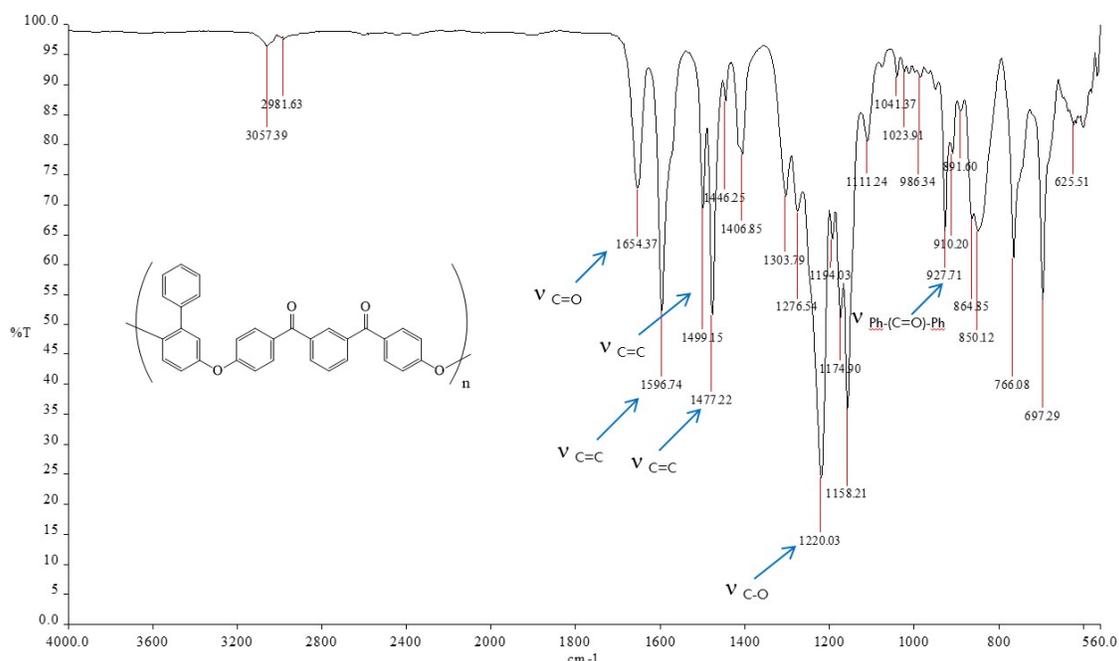


Figura 7.27. Espectro de infrarrojo de la fenil-*m*-poli(éter éter cetona)

7.5.2. Tipos de agua

El porcentaje de hidratación más alto en las membranas elaboradas con Ph-*m*-SPEEKK se logra cuando se adiciona una cantidad de 5 % de mezcla de polisiloxanos (TEOS) y por arriba de este porcentaje el agua de hidratación disminuye (tabla 7.18). También, se observa una disminución del agua no congelable y un aumento en el agua congelable cuando se adicionan polisiloxanos, (TEOS) (tabla 7.18).

Tabla 7.18. Porcentaje de hidratación de las membranas híbridas de Ph-*m*-SPEEKK y polisiloxanos (TEOS)

| % p/p de mezcla de polisiloxanos | % de agua total | % de agua congelable | % de agua no congelable |
|----------------------------------|-----------------|----------------------|-------------------------|
| 0 | 56.67 ± 0.26 | 6.24 ± 0.65 | 50.43 ± 0.65 |
| 5 | 58.08 ± 0.55 | 8.45 ± 0.54 | 49.63 ± 0.54 |
| 10 | 55.97 ± 0.16 | 7.66 ± 0.64 | 48.32 ± 0.64 |
| 15 | 55.96 ± 0.17 | 8.17 ± 0.94 | 47.79 ± 0.94 |
| 20 | 56.17 ± 0.08 | 9.28 ± 0.84 | 46.68 ± 0.84 |

Comparando estos resultados con los obtenidos para la SPEEK-70 se observa que el agua total absorbida es mucho mayor en el caso de la Ph-*m*-poli(éter éter cetona) sulfonada (56.7 %) que en el caso de la SPEEK-70 (45.3%). En ambos polímeros la cantidad de agua no congelable es mayor que el agua congelable. Estos valores son más altos para la Ph-*m*-SPEEKK que para la SPEEK. Sin embargo, el efecto de la fase de polisiloxanos (PDMS-TEOS) es diferente en ambos polímeros, en las membranas híbridas de SPEEK se observa que tanto el agua congelable como el agua no congelable permanecen más o menos constantes a medida que aumenta el porcentaje de esta fase. En cambio, para las membranas híbridas de Ph-*m*-SPEEKK se observa un aumento en el porcentaje del agua congelable y una disminución en el agua no congelable a medida que aumenta el porcentaje de polisiloxanos. La máxima conductividad reportada para una membrana híbrida de Ph-*m*-poli(éter éter cetona) sulfonada con una fase de silanos de PDMS-TEOS al 20% es de 83.4 mS/cm² a 80°C y 95 % de HR y la permeabilidad al metanol a temperatura ambiente de 7.70 × 10⁻⁷ cm²/s.⁴¹ En las mismas condiciones de temperatura y HR para una membrana híbrida de SPEEK con un contenido similar de fase de polisiloxanos de PDMS-TEOS se obtuvo un valor de 121 mS/cm² y una permeabilidad a temperatura ambiente de 7.74 × 10⁻⁷ cm²/s. El Nafión® 117 presenta valores de 8.2 × 10⁻² mS/cm² a 80°C y 95 % de HR (este trabajo) y de 15.0 × 10⁻⁷ cm²/s a temperatura ambiente (este trabajo).

La disminución en el agua congelable en las membranas de Ph-*m*-SPEEKK a partir del 10 % de polisiloxanos, podría afectar la conductividad a altas temperaturas ya que se ha demostrado que es probable que el agua no congelable está directa correlacionada con la conductividad a altas temperaturas.

7.6. Fenil-*p*-poli (éter éter cetona cetona) (Ph-*p*-PEEKK)

7.6.1. Síntesis

La fenil-*p*-poli(éter éter cetona cetona) se caracterizó mediante espectroscopia de infrarrojo (FTIR-ATR). El espectro correspondiente se muestra en la figura 7.28. Las vibraciones características de la fenil-*p*-poli(éter éter cetona cetona) se encuentran en 1651 cm⁻¹ v C=O, 1597, 1499 y 1477 cm⁻¹ v C=C, 1217 cm⁻¹ v_{as} C-O, y 927 cm⁻¹ v_s p_H-(C=O)-Ph.

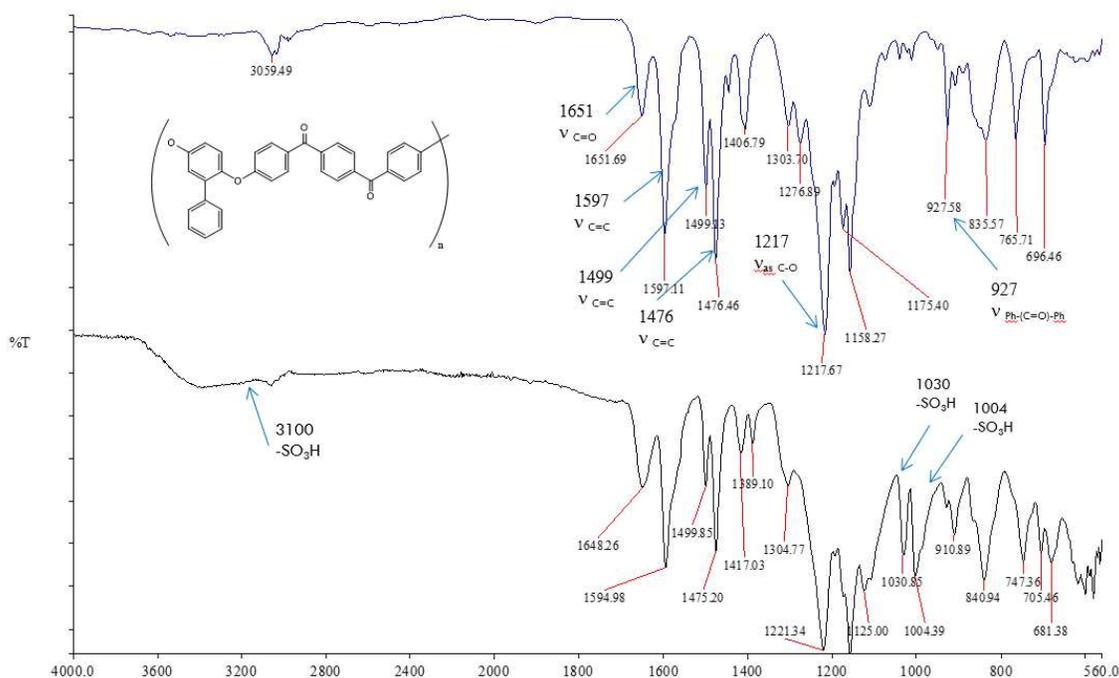


Figura 7.28. Espectro de infrarrojo de la Ph-*p*-PEEKK y Ph-*p*-SPEKK

7.6.2. Sulfonación

Después de una hora el polímero no se disolvió por completo, sin embargo, una muestra de la disolución mostró que el polímero que se había disuelto se encontraba sulfonado un 87.5 %. La disolución total del polímero se logró después de 5 h. A las 9 h se tomó otra muestra de la disolución y el polímero estaba sulfonado un 88.2%. Después de 15 horas de reacción el grado de sulfonación ya no cambió manteniéndose alrededor de 89 %, como se puede observar en la figura 7.29 y en la tabla 7.19 En esta tabla se presentan también los valores de capacidades de intercambio iónico respectivos. En la figura 7.28 se muestra el espectro de infrarrojo del polímero sulfonado, se observa la aparición de una banda ancha en un intervalo aproximado de 3100 a 3400 cm^{-1} debida a la vibración O-H de los grupos sulfónicos que interactúan con moléculas de agua y también las absorciones en 1004 y 1030 cm^{-1} asociadas a este grupo.

Tabla 7.19. Capacidad de intercambio iónico y grado de sulfonación para las Ph-*p*-PEEKK obtenidas

| Tiempo (h) | Capacidad de intercambio iónico (meq/g) | Grado de sulfonación (%) |
|------------|---|--------------------------|
| 1 | 1.687 | 87.5 |
| 9 | 1.698 | 88.2 |
| 15 | 1.721 | 89.6 |
| 24 | 1.723 | 89.7 |

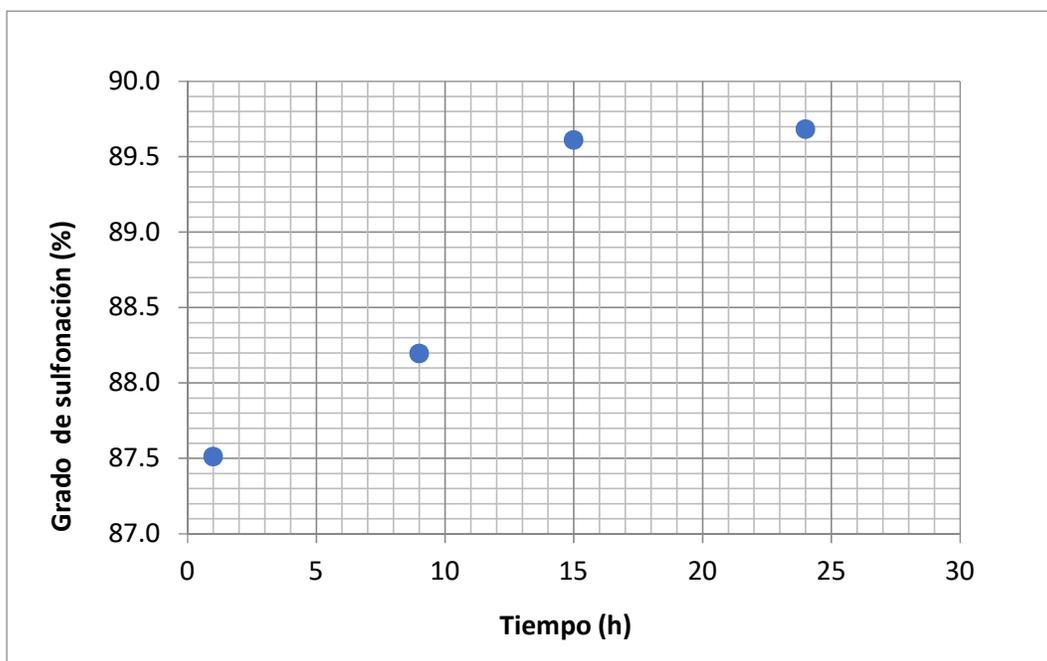


Figura 7.29. Grado de sulfonación en función del tiempo de reacción para la Ph-*p*-PEEKK

7.6.3. Caracterización de la Ph-*p*-SPEEKK

Se realizó la RMN ^1H y ^{13}C en una y dos dimensiones del polímero sulfonado para hacer más sencilla la elucidación de su estructura, dado que éste consta principalmente de anillos aromáticos y todas sus señales aparecen en un intervalo muy corto de frecuencias. Los experimentos (^1H , ^{13}C , COSY, HSQC, HMBC y HETCOR) se llevaron a cabo en espectrómetro Varian Unity Inova VNMRS de 400 MHz utilizando DMSO deuterado como disolvente. Los valores de desplazamiento químico mostrados se encuentran referenciados respecto a tetrametilsilano (TMS).

En la figura 7.30 se muestra la estructura determinada mediante el análisis de los experimentos de RMN que se realizaron. En el espectro de ^1H se observan 11 protones magnéticamente diferenciables (3, 5, 6, 10, 11, 12, 13, 17, 18, 22, y 23). Todos los protones de este polímero a excepción del 3 se presentan como dobletes. Aunque solo se observan claramente como dobletes los protones 8, 9 y 23, los demás se encuentran traslapados. En el espectro de ^{13}C se pudieron ver 22 señales de 24, ya que las señales correspondientes a los carbonos 17 y 18 se encuentran traslapadas. Las señales de los carbonos carbonílicos (20 y 15) se aparecen a 193 y 194 ppm respectivamente, los carbonos que están unidos a oxígeno (C_1 -147.8 ppm, C_4 -152.1 ppm, C_{11} -161.4 ppm y C_{24} -161.7 ppm) y el C_{10} que está unido al grupo sulfónico (147.3 ppm), se encuentran más desplazados con respecto a los otros carbonos que aparecen en la región aromática.

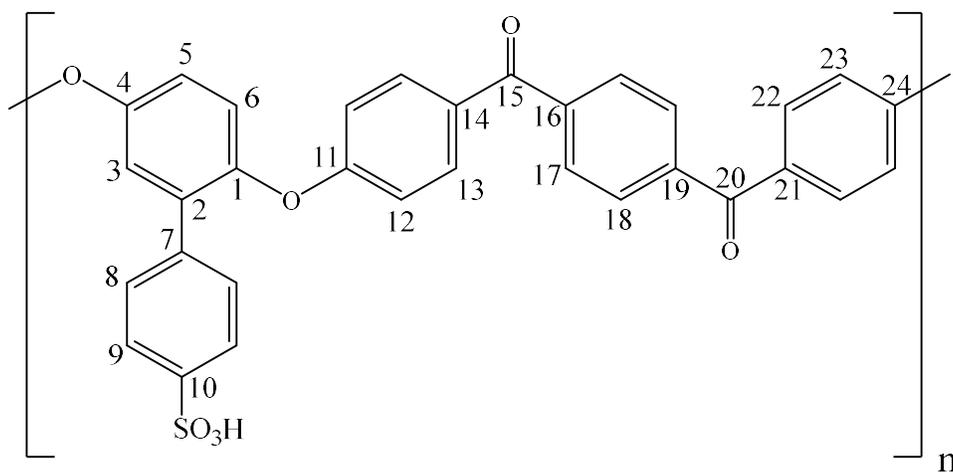


Figura 7.30. Asignación de los protones y los carbonos de la Ph-*p*-SPEEKK RMN

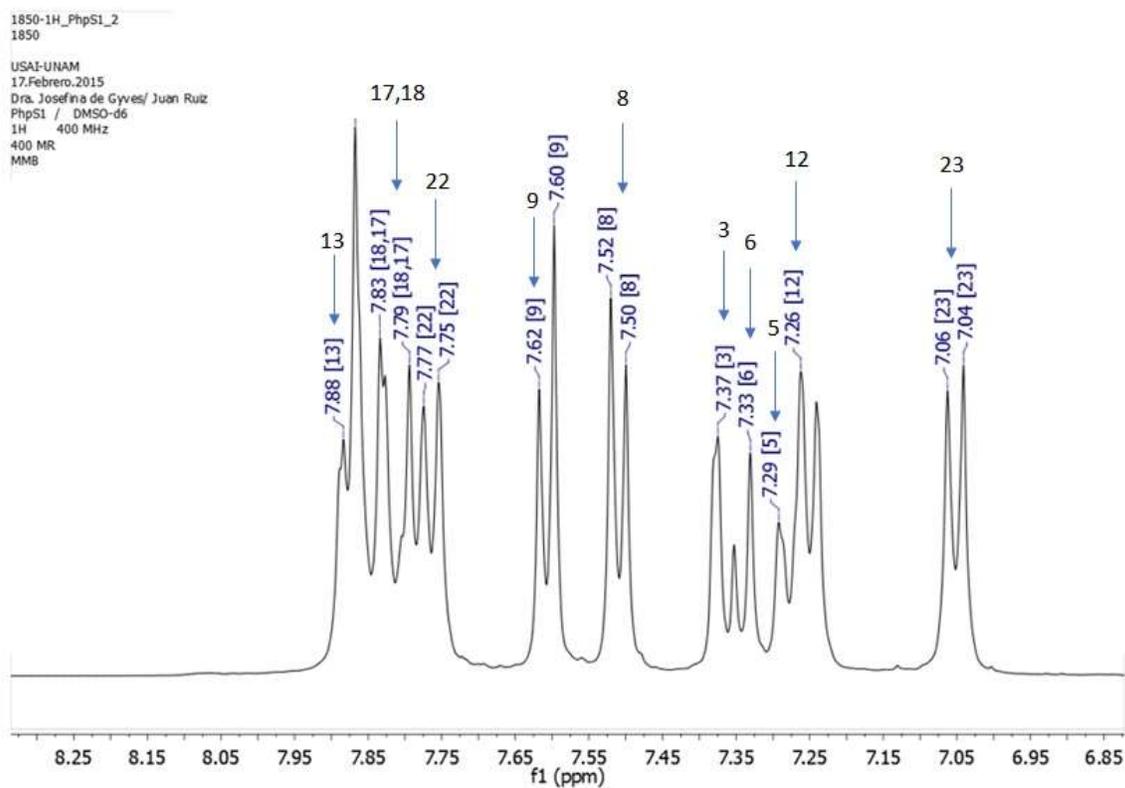


Figura 7.31. Espectro de RMN ^1H de la Ph-*p*-SPEEKK a 400 MHz

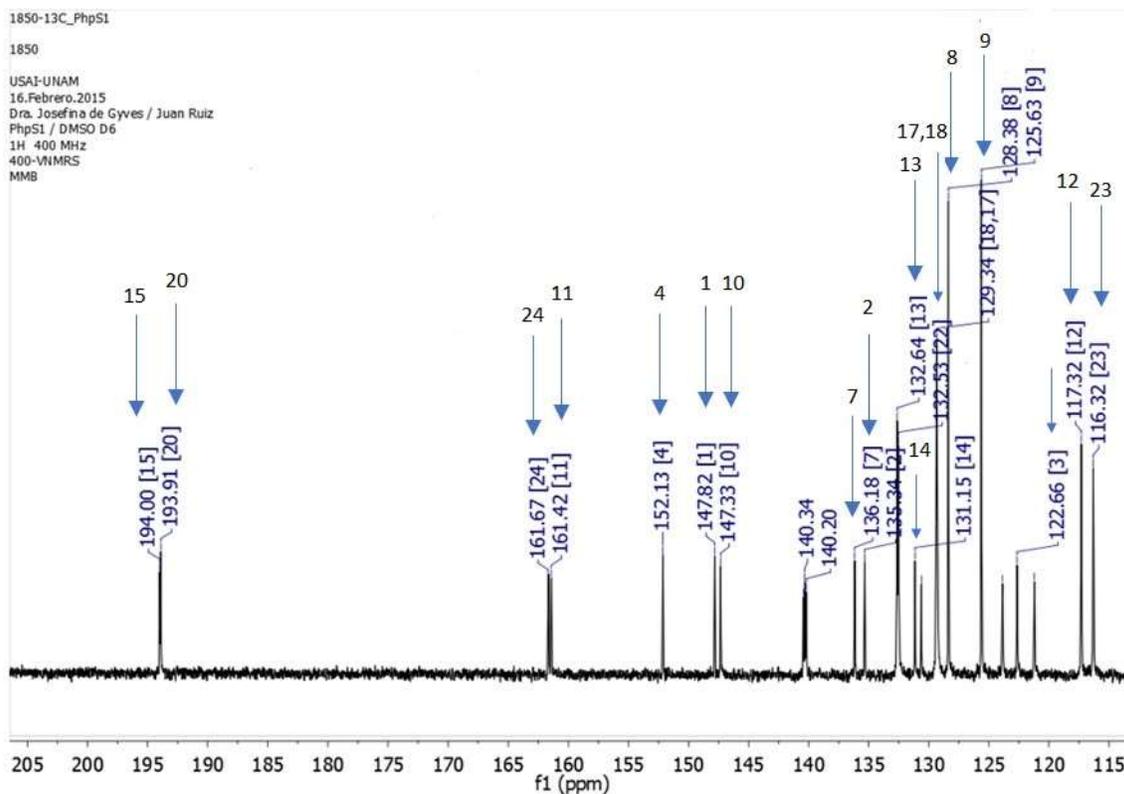


Figura 7.32. Espectro de RMN ^{13}C de la Ph-*p*-SPEKK a 400 MHz

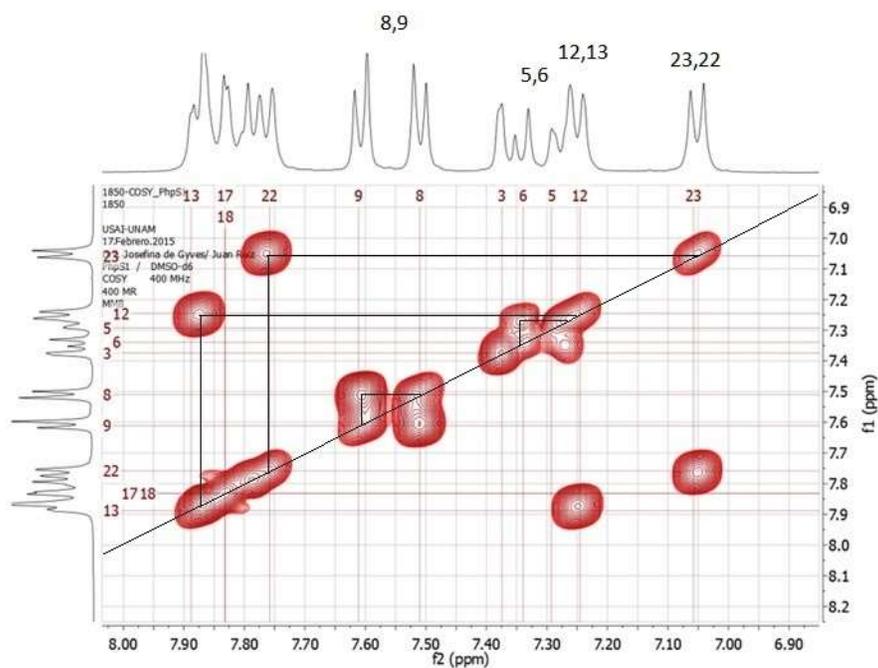


Figura 7.33. Espectro de COSY de la Ph-*p*-SPEKK a 400 MHz

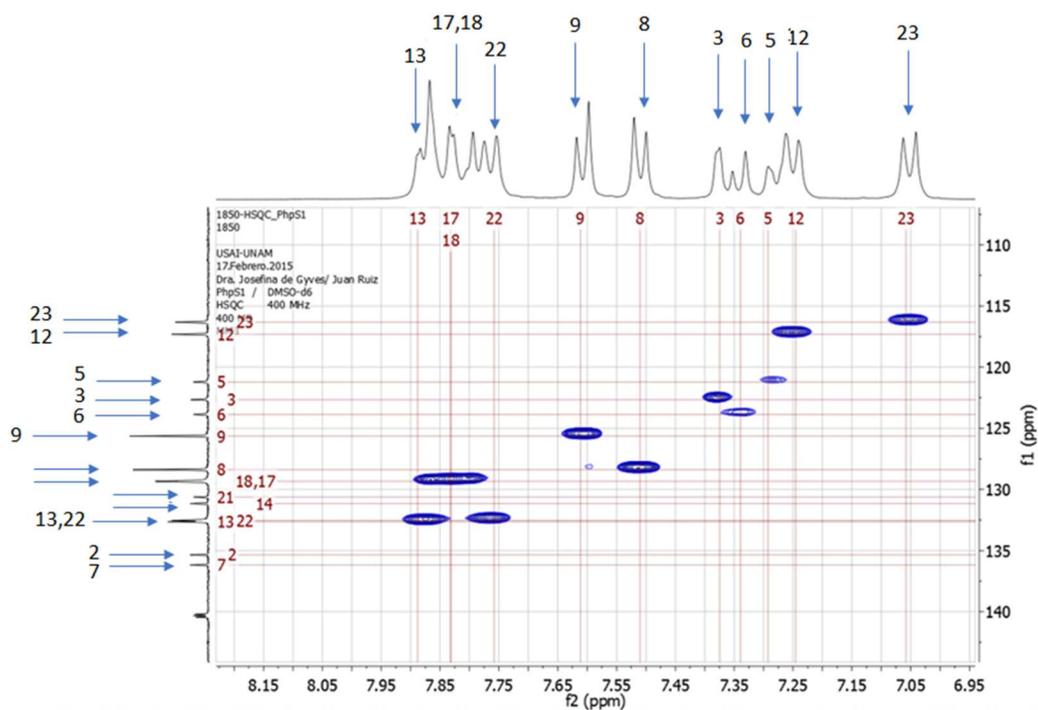


Figura 7.34. Espectro de HSQC de la Ph-p-SPEEKK a 400 MHz

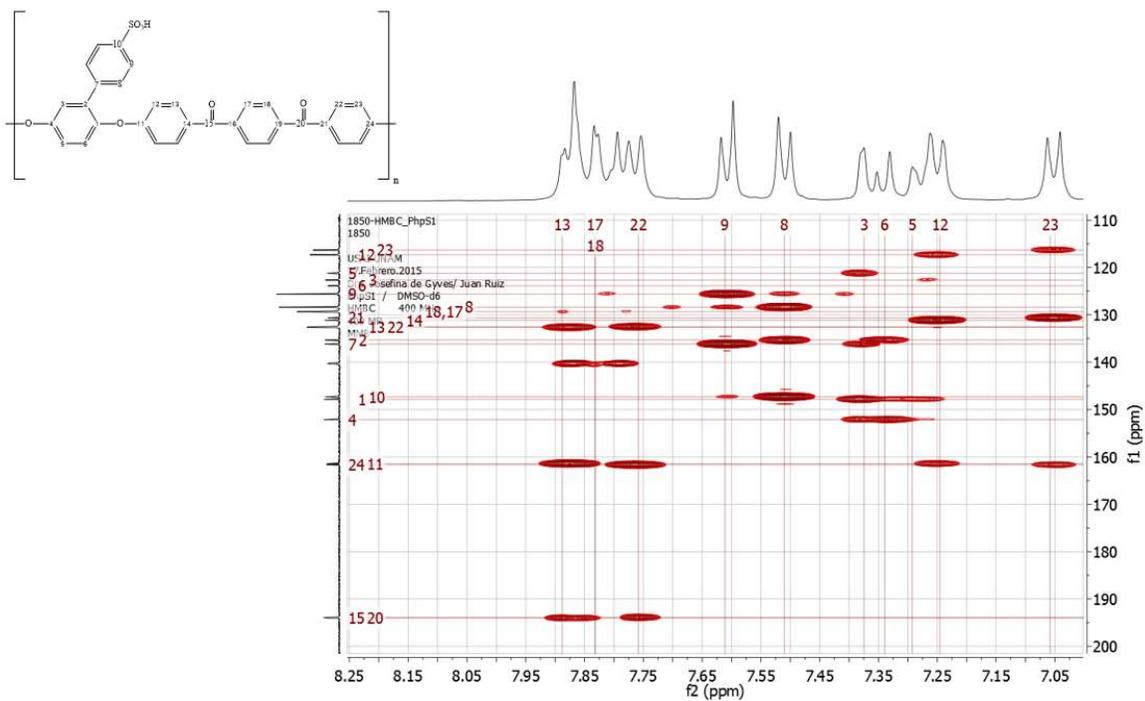


Figura 7.35. Espectro de HMBC de la Ph-p-SPEEKK a 400 MHz

7.6.4. Permeabilidad de las membranas Ph-*p*-SPEEKK-PDMS-TEOS-(5,10,15) y Ph-*p*-SPEEKK-PDMS-PhTS-(5,10,15)

La permeabilidad de las membranas híbridas de Ph-*p*-SPEEKK-PDMS-TEOS-(5,10,15) y Ph-*p*-SPEEKK-PhTS-TEOS-(5,10,15) se muestran en la tabla 7.20, se observa que en las membranas Ph-*p*-SPEEKK-PDMS-TEOS-(5,10,15) la permeabilidad aumenta a medida que la cantidad agregada de fase de polisiloxanos aumenta. Para las membranas híbridas Ph-*p*-SPEEKK-PDMS-PhTS-(5,10,15) se observa que a medida que aumenta la fase de polisiloxanos la permeabilidad disminuye.

Tabla 7.20. Permeabilidad de las membranas híbridas Ph-*p*-SPEEKK-PDMS-TEOS-(5,10,15) y Ph-*p*-SPEEKK-PDMS-PhTS-(5,10,15)

| % de PDMS-TEOS o de PDMS-PhTS | Permeabilidad al MeOH de las membranas Ph- <i>p</i> -SPEEKK-PDMS-TEOS-(5,10,15) (cm ² /s) | Permeabilidad al MeOH de la Ph- <i>p</i> -SPEEKK-PDMS-PhTS-(5,10,15) (cm ² /s) |
|-------------------------------|--|---|
| 5 % | $5.08 \times 10^{-7} \pm 0.018 \times 10^{-7}$ | $9.41 \times 10^{-7} \pm 0.80 \times 10^{-7}$ |
| 10 % | $5.09 \times 10^{-7} \pm 0.075 \times 10^{-7}$ | $5.58 \times 10^{-7} \pm 0.43 \times 10^{-7}$ |
| 15 % | $6.25 \times 10^{-7} \pm 0.075 \times 10^{-7}$ | $5.43 \times 10^{-7} \pm 0.75 \times 10^{-7}$ |

7.6.5. Conductividad de las membranas Ph-*p*-SPEEKK-PDMS-TEOS-(5,10,15) y

En las figuras 7.36 (a) y 7.37 (b) se presentan los valores de conductividad de membranas híbridas de Ph-*p*-SPEEKK-PDMS-TEOS-(5,10,15) obtenidos a temperaturas fijas de 30°C y 80°C para un intervalo de humedad relativa de 45 a 90 %.

En las figuras 7.36 a 7.37 se presentan los valores de conductividad de membranas híbridas de Ph-*p*-SPEEKK preparadas con el precursor PDMS y diferentes porcentajes de TEOS y de PhTS empleados como entrecruzantes, obtenidas a temperaturas de 30°C y 80°C en un intervalo de humedad relativa de 45 a 90 %. Las gráficas se obtuvieron mediante el procedimiento descrito en el apartado 6.6.1.1. De acuerdo con lo señalado en este apartado, las membranas Ph-*p*-SPEEKK-PDMS-TEOS-(5,10,15) corresponden a membranas con Ph-*p*-SPEEKK como polímero base + PDMS-TEOS en porcentajes de 5, 10 o 15 % de fase inorgánica-orgánica. De igual manera, las membranas de Ph-*p*-SPEEKK-PDMS-PhTS-(5,10,15) corresponden a membranas con Ph-*p*-SPEEKK como polímero base + PDMS-PhTS en porcentajes de 5, 10 o 15 % de esta fase.

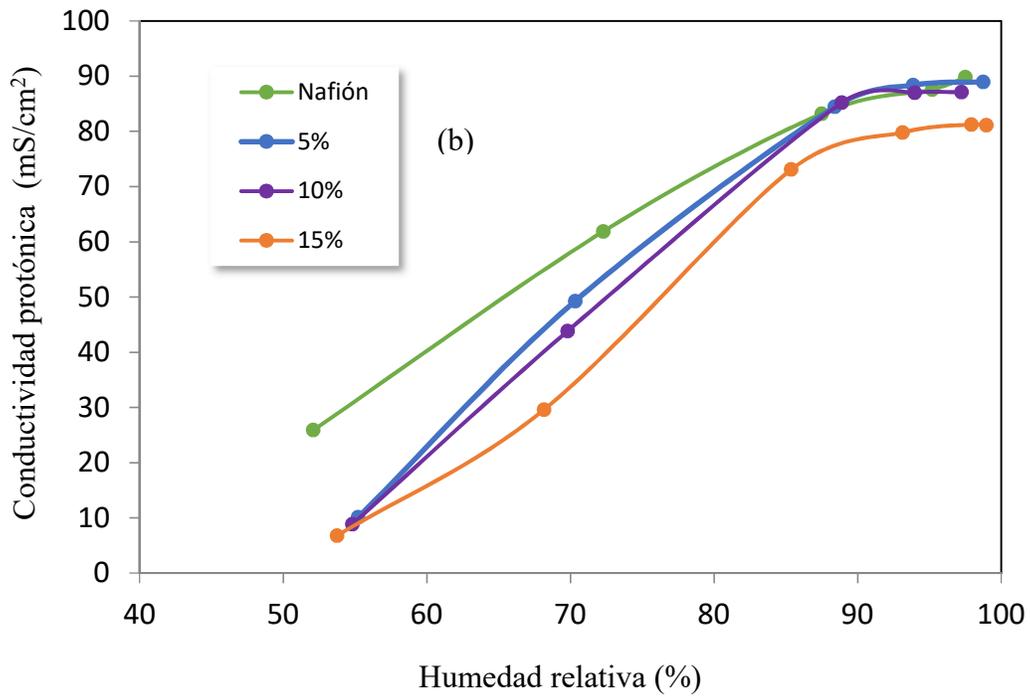
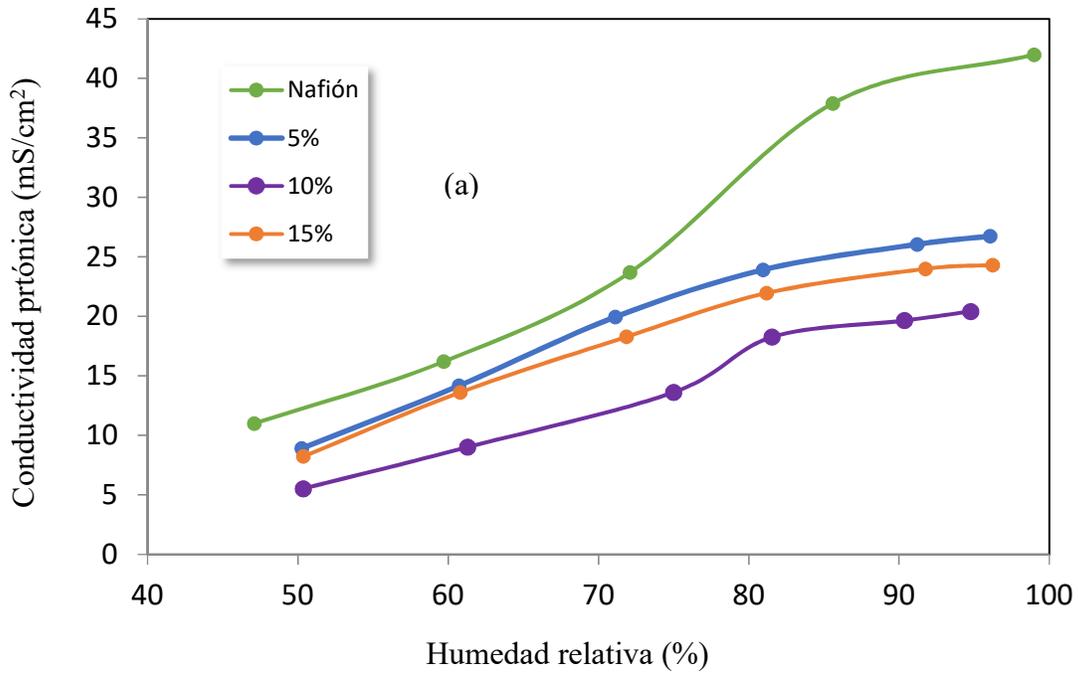


Figura 7.36. Conductividad protónica de las membranas Ph-p-SPEKK-PDMS-TEOS-(5,10,15) de a 30 °C (a) y 80 °C (b)

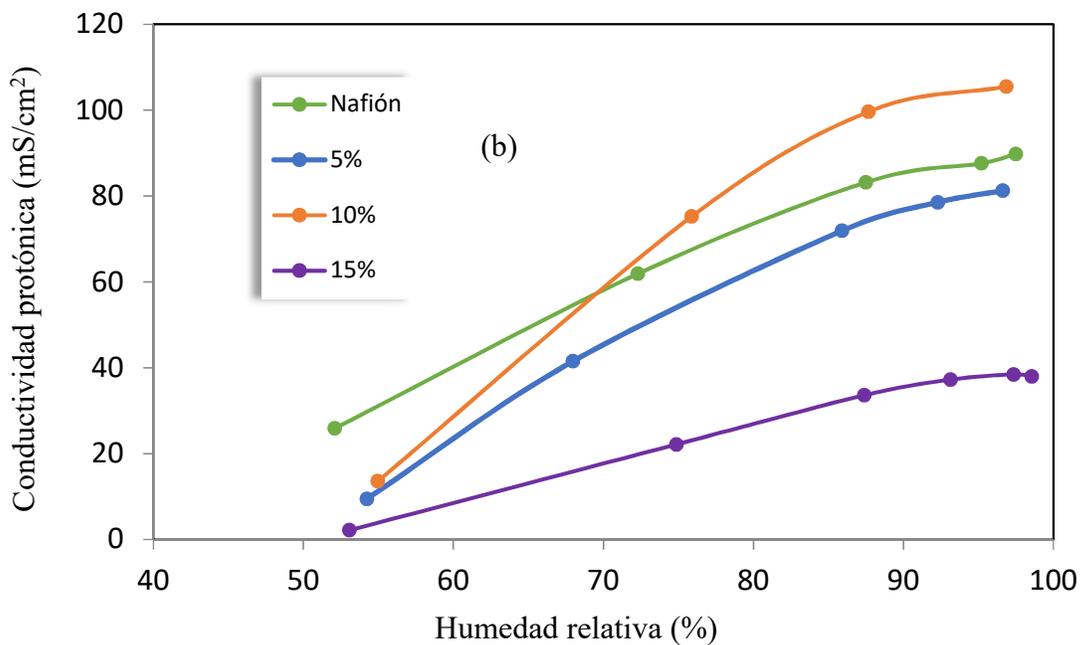
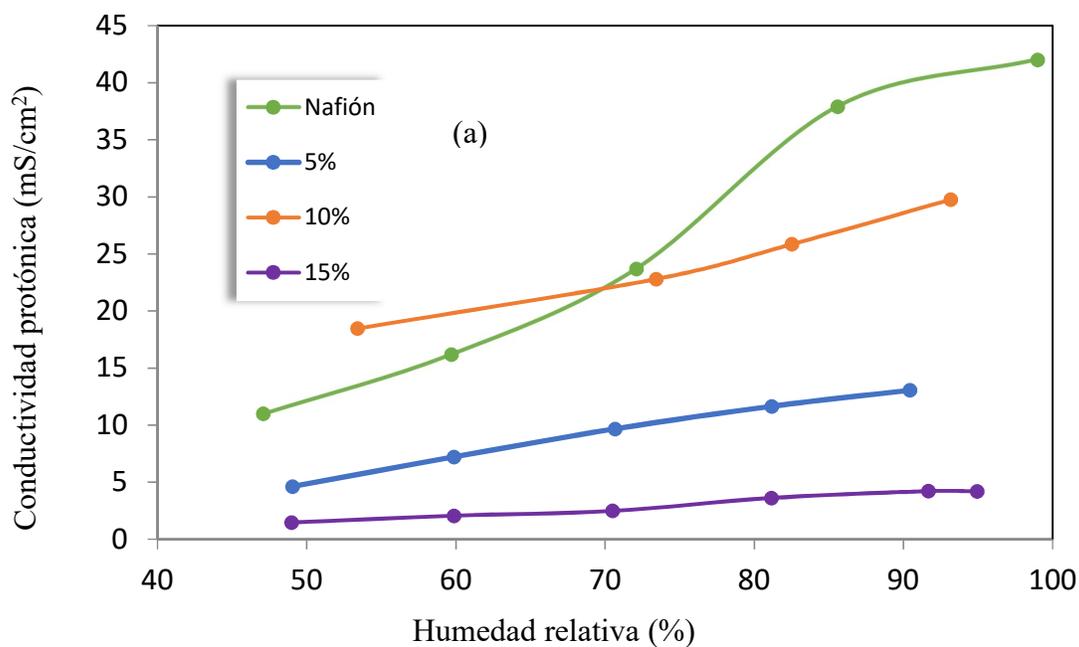


Figura 7.37. Conductividad protónica de las membranas Ph-*p*-SPEEKK-PDMS-PhTS-(5,10,15) de a 30 °C (a) y 80 °C (b)

En la figura 7.36 (a) se observa que las membranas híbridas Ph-*p*-SPEEKK-PDMS-TEOS-(5,10.15) tienen una conductividad menor a la membrana de Nafión[®] 117 a una temperatura de 30 °C, sin embargo, a una temperatura de 80 °C a humedades relativas cercanas al 80 % las membranas híbridas Ph-*p*-SPEEKK-PDMS-TEOS-(5) y Ph-*p*-SPEEKK-PDMS-TEOS-(10) tienen una conductividad comparable a la del Nafión[®] 117.

En la figura 7.37 (a) se observa que las membranas híbridas Ph-*p*-SPEEKK-PDMS-PhTS-5 y Ph-*p*-SPEEKK-PDMS-PhTS-10 tienen una conductividad menor a la membrana de Nafión[®] 117 y la membrana Ph-*p*-SPEEKK-PDMS-PhTS-10 en el intervalo de humedades relativas de aproximadamente 50 al 78 % tiene una conductividad mayor que esta membrana, todo esto a una temperatura de 30 °C. A 80 °C la conductividad de las membranas Ph-*p*-SPEEKK-PDMS-PhTS-5 y Ph-*p*-SPEEKK-PDMS-PhTS-15 son menores que la del Nafión[®] 117 y la membrana Ph-*p*-SPEEKK-PDMS-PhTS-10 tiene una conductividad mayor que esta membrana a humedades relativas mayores al 70 %.

8. CONCLUSIONES

Membranas híbridas de Nafión® 117

Se prepararon exitosamente membranas de Nafión® 117 e híbridas de Nafión® 117 empleando como matriz inorgánica-orgánica PDMS entrecruzado con TEOS (40, 50 y 60 %). En las membranas híbridas Nafión® 117-PDMS-TEOS-(5,10,15)-(40,50,60) la conductividad aumenta a medida que aumenta la temperatura y la humedad relativa. En general, a 30°C, estas membranas híbridas tienen una conductividad similar a la membrana de Nafión® 117 a humedades relativas menores a 70% y menor conductividad a humedades relativas mayores. A 80 °C, estas membranas presentan una menor conductividad que el Nafión® 117 exceptuando a las membranas Nafión® 117-PDMS-TEOS-(5,10,15)-50, que tienen una conductividad muy similar al Nafión® 117 e incluso la membrana híbrida Nafión® 117-PDMS-TEOS-15-50 tiene una mayor conductividad a humedades relativas mayores al 85%. De todas las membranas híbridas de Nafión® las membranas que presentaron la mayor conductividad fueron Nafión® 117-PDMS-TEOS-(5,10,15)-50. A 80°C y 95%.de humedad relativa la conductividad de la membrana anterior fue de aproximadamente 100 mS/cm² en tanto que la de Nafión 117 fue de 90 mS/cm².

El porcentaje de hidratación en todas las membranas híbridas es ligeramente menor a bajos porcentajes de fase inorgánica-orgánica y menores proporciones de entrecruzante. Con respecto al porcentaje de hinchamiento, éste no se ve modificado por la presencia de la fase inorgánica-orgánica.

La permeabilidad de las membranas híbridas de Nafión® 117-PDMS-TEOS-(5,10,15,20) es menor que la membrana de Nafión® 117, siendo la membrana con menor permeabilidad la Nafión® 117-PDMS-TEOS-5.

Membranas híbridas de SPEEK

Se obtuvo la poli(éter éter cetona sulfonada) (SPEEK) con diferentes capacidades de intercambio iónico y grados de sulfonación y se comprobó la presencia del grupo sulfónico mediante espectroscopía de infrarrojo. La capacidad de intercambio iónico y grado de sulfonación del polímero que se empleó fue de 2.05 ± 0.07 meq/g y 70.7 ± 2.70 % respectivamente.

Se prepararon membranas híbridas a partir de poli(éter éter cetona sulfonada) (SPEEK) obtenida con una capacidad de intercambio iónico de 2.05 ± 0.07 meq/g y grado de sulfonación de 70.7 ± 2.70 % y empleando como matriz inorgánica-orgánica polidimetilsiloxano (PDMS) entrecruzado con tetraetilortosilicato (TEOS) o PDMS entrecruzado con feniltrimetoxisilano (PhTS). La permeabilidad las membranas híbridas PEEK-PDMS-TEOS-70-(5,10,15,20) y PEEK-PDMS-PhTS-70-(5,10,15,20) fue menor que la permeabilidad del Nafión® 117 y ligeramente mayores a la membrana de SPEEK-70. Con respecto al agua absorbida, las membranas híbridas tienen un menor porcentaje de absorción que la membrana de SPEEK-70 y un porcentaje mayor comparada con la membrana de Nafión®117. Con respecto a la conductividad de estas membranas, a 30 °C la mayoría presentan una conductividad menor a la membrana de Nafión® 117, solo la membrana SPEEK-70-PDMS-PhTS-5 tiene una conductividad comparable a la membrana de Nafión®

117 en ciertos intervalos de humedad relativa. A 80 °C, a partir de aproximadamente 65% de humedad relativa, la membrana SPEEK-70-PDMS-PhTS-20 tiene una conductividad superior a la membrana de Nafión®. En general las membranas SPEEK-70-PDMS-PhTS presentaron mejores conductividades que las membranas SPEEK-70-PDMS-TEOS. En las membranas SPEEK-70-PDMS-TEOS el agua total y el agua no congelable es muy similar, pero el agua congelable disminuye a medida que aumenta el porcentaje de la fase inorgánica-orgánica. En las membranas SPEEK-70-PDMS-PhTS el agua total, congelable y no congelable disminuye a medida que aumenta el porcentaje de la fase inorgánica-orgánica. A partir de los análisis termogravimétricos se comprobó que las membranas híbridas son tan estables como la membrana prístina.

Se sintetizó poli(éter éter cetona) sulfonada con un grado de sulfonación del 78%, a partir de este polímero se prepararon las membranas híbridas SPEEK-78-PDMS-(5,10,15) y SPEEK-78-PDMS-TEOS (5,10,15). La permeabilidad de las membranas híbridas SPEEK-78-PDMS-(5,10,15) es mayor que la permeabilidad de las membranas SPEEK-78-PDMS-TEOS (5,10,15) lo que pone de manifiesto la importancia de la naturaleza y estructura del entrecruzante para modular la permeabilidad de las membranas al MeOH. Con respecto al porcentaje de hinchamiento e hidratación a temperatura ambiente, en ambos tipos de membranas no se modifican, es decir, no hay un efecto del entrecruzante ni de la cantidad de éste. La membrana híbrida que tiene la mayor conductividad fue la SPEEK-78-PDMS-15 por lo que se puede decir que el PDMS está incrementando la separación hidrofílica/hidrofóbica dando como resultado canales más anchos lo que también explica por qué estas membranas tienen una mayor permeabilidad al MeOH.

Membranas con fenil poli(éter éter cetona) (Ph-PEEK)

Se llevó a cabo la síntesis de la Ph-PEEK, la cual se caracterizó mediante espectroscopía de infrarrojo. Posteriormente se sulfonó para obtener la Ph-SPEEK obteniéndose un grado de sulfonación del 85.6%. Con este polímero la reacción de sulfonación fue muy rápida, alcanzándose altos porcentajes de sulfonación en muy poco tiempo, por lo que no presentó las propiedades mecánicas para permitir la formación de membranas

Membranas híbridas de fenil-*m*-poli(éter éter cetona) sulfonada (Ph-*m*-SPEEK)

Se preparó el polímero fenil-*m*-poli(éter éter cetona) y se caracterizó mediante espectroscopía de infrarrojo, posteriormente se empleó este polímero para obtener su derivado sulfonado. Se sintetizaron membranas híbridas empleando como fase inorgánica-orgánica PDMS entrecruzado con TEOS. Se determinaron los tipos de agua siendo el más alto en las membranas elaboradas con un porcentaje del 5 % de mezcla de polisiloxanos (PDMS-TEOS) y a mayores porcentajes agregados de esta mezcla el agua de hidratación permanece constante. Adicionalmente, se observa una ligera disminución del agua no congelable y un aumento en el agua congelable cuando se adicionan polisiloxanos. Ya no se realizaron más pruebas con este polímero, sin embargo, se evaluaron las demás propiedades de estas membranas en otro trabajo de tesis⁴¹.

Membranas híbridas de fenil-*p*-poli(éter éter cetona) sulfonada (Ph-*p*-SPEEK

Mediante una reacción de sustitución electrofílica aromática se obtuvo la fenil-*p*-poli(éter éter cetona cetona) (Ph-*p*-PEEKK), se realizó la sulfonación de este polímero y se determinó la capacidad de intercambio iónico y el grado de sulfonación siendo 1.72 meq/g y 89.6%, respectivamente. Los polímeros prístino y sulfonado se caracterizaron por IR y se empleó la técnica de RMN para una completa caracterización del polímero sulfonado. Se prepararon membranas híbridas empleando el polímero sulfonado y como matriz inorgánica-orgánica PDMS entrecruzado con TEOS o PhTS. La permeabilidad de las membranas de Ph-*p*-SPEEKK-PDMS-TEOS aumenta a medida que aumenta la fase inorgánica-orgánica, lo contrario ocurre para las membranas Ph-*p*-SPEEKK-PDMS-PhTS. A 30 °C la conductividad de las membranas Ph-*p*-SPEEKK-PDMS-TEOS es menor que la conductividad del Nafión[®] 117, sin embargo, a 80 °C la conductividad protónica de estas membranas es muy parecida a la del Nafión[®] 117, principalmente a altas humedades relativas. Por otra parte, en las membranas Ph-*p*-SPEEKK-PDMS-PhTS el efecto de la fase inorgánica-orgánica produce una gran diferencia en la conductividad protónica, a 30 °C y a 80 °C. La membrana Ph-*p*-SPEEKK-PDMS-10 es la que presentó un mejor desempeño, siendo la conductividad a 80°C y humedad relativa de 95% de 105 mS/cm². Sin embargo, estas membranas híbridas a 80°C y humedad relativa de 95%, presentaron conductividades menores a las membranas híbridas de SPEEK-PDMS-TEOS-5 (141 mS/cm²) y SPEEK-PDMS-PhTS-20 (175 mS/cm²) en las mismas condiciones de trabajo.

9. BIBLIOGRAFÍA

1. Dyer C. K., Fuel cells for portable applications, *Journal of Power Sources*, 2002, 106, 31-34.
2. Steele B. C. H., Heinzl A., Materials for fuel-cell technologies, *Nature*, 2001, 414, 345-352.
3. Kim J., Kim B., Jung B., Proton conductivities and methanol permeabilities of membranes made from partially sulfonated polystyrene-block-poly(ethylene-ran-butylene)-block-polystyrene copolymers, *J. Membr. Sci.*, 2002, 207, 129-137.
4. Kreuer K. D., On the development of proton conducting polymer membranes for hydrogen and methanol fuel cells, *J. Membr. Sci.*, 2001, 185, 29-39.
5. Kreuer K. D., Dippel T., Maier, J., Membrane materials for PEM fuel cells: a microstructural approach, *Proc. Electrochem. Soc.*, 1995, 23, 241-246.
6. Klein L.C., Daiko Y., Aparicio M., Damay, F., Methods for modifying proton exchange membranes using the sol-gel process, *Polymer*, 2005, 46, 4504-4509.
7. Ismail A.F., Othman N.H., Mustafa, A., Sulfonated polyether ether ketone composite membrane using tungstosilicic acid supported on silica-aluminium oxide for direct methanol fuel cell (DMFC), *J. Membr. Sci.*, 2009, 329, 18-29.
8. Varsha R. H., Sangram K. R., Rao S., Patri M., Cross-linked sulfonated poly (ether ether ketone) (SPEEK)/reactive organoclay nanocomposite proton exchange membranes (PEM), *J. Membr. Sci.*, 2011, 372, 40-48.
9. EG and G Services, *Fuel Cell Handbook*, Parsons, Inc., USA, fifth edition, October 2000.
10. Prater K., The Renaissance of the solid polymer fuel cell, *Journal of Power Sources*, 1990, 29, 239-250.
11. W.G.F., Munn G.E., Walmsley P.N., National Meeting of the Electrochemical Society, Inc., Houston, TX, May 7-11, 1972; Abstract No. 154.
12. Ralph T., Proton Exchange Membrane Fuel Cells: Progress in Cost Reduction of the Key Components, *Platinum Metals Review*, 1997, 41, 102-113.
13. Smitha B, Sridhar S, Khan AA. Solid polymer electrolyte membranes for fuel cell applications - a review. *J. Membr. Sci.*, 2005, 259, 10-26.
14. X. Jin, M.T. Bishop, T.S. Ellis, F.E. Karasz, A sulphonated poly(arylether ether ketone), *Br. Polym. J.*, 1985, 17, 4-10.
15. Bishop M. T., Karasz F. E., Russo P. S., Langle K. H., Solubility properties of a poly(aryl ether ether ketone) in strong acids, *Macromolecules*, 1985, 18, 86-93.
16. Bailly C., Williams D. J., Karasz F. E., MacKnight W. J., The sodium salts of sulphonated poly(aryl-ether-ether-ketone) (PEEK): preparation characterization, *Polymer*, 1987, 28, 1009-1016.
17. Wang F., Hickner M., Kim Y. S., Zawodzinski T. A., McGrath J. E., Direct polymerization of sulfonated poly(arylene ether sulfone) random (statistical) copolymers: candidates for new proton exchange membranes, *J. Membr. Sci.*, 2002, 197, 231-242.
18. Wang F., Li J., Chen T., Xu J., Synthesis of poly(ether ether ketone) with high content of sodium sulfonate groups and its membrane characteristics, *Polymer*, 1999, 40, 795-799.
19. Gil M., Ji X., Li X., Na H., Hampsey J.E., Lu Y., Direct synthesis of sulfonated aromatic poly(ether ether ketone) proton exchange membranes for fuel cell applications, *J. Membr. Sci.*, 2004, 234, 75-81.

20. Park S. M., Lim Y. W., Kim C. H., Kim D. J., Moon W.-J., Kim J.-H., Lee J.-S., Hong C. K., Se G., Effect of carbon nanotubes with different lengths on mechanical and electrical properties of silica-filled styrene butadiene rubber compounds *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2013, 19, 712-719.
21. Breslau B. R., Miller I. F., A hydrodynamic model for electroosmosis. *Ind Eng Chem Fundam.*, 1971, 10, 554-565.
22. Kreuer K. D., Paddison S. J., Spohr E., Schuster M., Transport in Proton Conductors for Fuel-Cell Applications: Simulations, Elementary Reactions, and Phenomenology. *Chem. Rev.*, 2004, 104, 4637-4678.
23. Liu B., Robertson G. P., Kim D., Guiver M. D., Hu W., Aromatic Poly(ether ketone)s with Pendant Sulfonic Acid Phenyl Groups Prepared by a Mild Sulfonation Method for Proton Exchange Membranes, *Macromolecules*, 2007, 40, 1934-1944.
24. Huang, H., Oler B., Wilkes G., Hybrid Material Incorporating Polymeric/Oligomeric Species with Inorganic Glasses by a Sol-Gel Process, *Polymer Bulletin*, 1985, 14, 557-564.
25. Liu B., Robertson G. P.; Kim D.-S., Sun X., Jiang Z., Guiver, M. D., Enhanced thermo-oxidative stability of sulfophenylated poly(ether sulfone)s, *Polymer*, 2010, 51, 403-413.
26. Mukoma P., Jooste B. R., Vosloo H.C.M., A comparison of methanol permeability in Chitosan and Nafion 117 membranes at high to medium methanol concentrations, *J Membr. Sci.*, 2004, 243, 293-299.
27. Huang, Y. F., Chuang, L. C., Kannan, A. M., Lin, C. W., Proton-conducting membranes with high selectivity from cross-linked poly(vinyl alcohol) and poly(vinyl pyrrolidone) for direct methanol fuel cell applications, *Journal of Power Sources*, 2009, 186, 22-28.
28. Sherazi, A. T., Guiver, D. M., Kingston, D., et al., Radiation-grafted membranes based on polyethylene for direct methanol fuel cells, *Journal of Power Sources*, 2010, 195, 21-29.
29. Zhang G., Fu T., Shao K., Li X., Zhao C., Na H. Zhang H., Novel sulfonated poly(ether ether ketone)s for direct methanol fuel cells usage: Synthesis, water uptake, methanol diffusion coefficient and proton conductivity, *Journal of Power Sources*, 2009, 189, 875-881
30. Gebel G., Lambard J., Small-Angle Scattering Study of Water Swollen Perfluorinated Ionomer Membranes, *Macromolecules*, 1997, 30, 7914-7920.
31. Gierke T. D., Munn G. E., Wilson F. C., The morphology in Nafion perfluorinated membrane products, as determined by wide- and small-angle X-ray studies, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, 1981, 19, 1687-1704.
32. Tricoli V., Proton and methanol transport in poly(perfluorosulfonate) membranes containing Cs⁺ and H⁺ cations, *J. Electrochem. Soc.* 1998, 145, 3798.
33. Lin, H. Zhao C., Ma W., Li H., Na H., Low water swelling and high methanol resistant proton exchange membrane fabricated by cross-linking of multilayered polyelectrolyte complexes, *J. of Membr. Sci.*, 2009, 345, 242-248.
34. Gardner C.L., Anantaraman A.V., Studies on ion-exchange membranes. II. Measurement of the anisotropic conductance of Nafion[®], *J. Electroanal. Chem.*, 1998, 449, 209-214.
35. Ismail A. F., Othman N. H., Mustafa A., Sulfonated polyether ether ketone composite membrane using tungstosilicic acid supported on silica-aluminium oxide for direct methanol fuel cell (DMFC), *J. of Membr. Sci.*, 2009, 329, 18-29.

36. Yee R. S. L., Zhang K., Ladewig B. P., The effects of sulfonated poly(ether ether ketone) ion exchange preparation conditions on membrane properties, *Membranes*, 2013, 3, 182-195.
37. Xue S., Yin G., Methanol permeability in sulfonated poly(ether ether ketone) membranes: A comparison with Nafion membranes, *European Polymer Journal*, 2006, 42, 776–785.
38. Xue S., Yin G., Proton exchange membranes based on poly(vinylidene fluoride) and sulfonated poly(ether ether ketone), *Polymer*, 2006, 47, 5044-5049.
39. Xing P., Robertson G. P., Guiver M. D., Mikhailenko S. D., Wang K., Kaliaguine S., Synthesis and characterization of sulfonated poly(ether ether ketone) for proton exchange membranes, *J. Membr. Sci.*, 2004, 229, 95-106.
40. Reyna-Valencia A., Kaliaguine S., Bousmina M., Tensile mechanical properties of sulfonated Poly(Ether Ether Ketone) (SPEEK) and BPO₄/SPEEK Membranes, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2005, 98, 2380-2393.
41. Gutiérrez Sánchez A., Tesis de Maestría, Efecto del grado de sulfonación y entrecruzamiento de membranas híbridas orgánicas-inorgánicas a base de poliéter éter cetona cetona sulfonada (Ph-*m*-SPEEKK) y polisiloxanos con aplicación en celdas de combustible, Facultad de Química. UNAM. 2016
42. Park J-S., Krishnan P., Park S-H., Park G-G., Yang T-H., Lee W-Y., Kim C-S., A study on fabrication of sulfonated poly(ether ether ketone)-based membrane-electrode assemblies for polymer electrolyte membrane fuel cells, *Journal of Power Sources*, 2008, 178, 642–650.
43. Lin H., Zhao C., Ma W., Li H., Na H., Low water swelling and high methanol resistant proton exchange membrane fabricated by cross-linking of multilayered polyelectrolyte complexes, *J. Membr. Sci.*, 2009, 345, 242–248.
44. Lue S. J., Yang, S. W., Sorption of Organic Solvents in Poly(Dimethyl Siloxane) Membrane. I. Permeant States Quantification using Differential Scanning Calorimetry *J. Macromol. Sci., Part B: Phys.*, 44, 2005, 711–725.
45. Gavach C., Pamboutzoglou, G., Nedyalkov, M., Pourcelly, G., AC impedance investigation of the kinetics of ion transport in Nafion[®] perfluorosulfonic membranes. *J. Membr. Sci.*, 1989, 45, 37–53.
46. Saito, M., Hayamizu, K., Okada, T., Temperature Dependence of Ion and Water Transport in Perfluorinated Ionomer Membranes for Fuel Cells., *J. Phys. Chem. B.*, 2005, 109, 3112–3119.
47. Kawahara, M., Rikukawa, M., Sanui, K., Relationship between absorbed water and proton conductivity in sulfopropylated poly(benzimidazole). *Polym. Adv. Technol.*, 2000, 11, 544–547.
48. Chen, W. F., Kuo, P. L., Covalently Cross-Linked Perfluorosulfonated Membranes with Polysiloxane Framework, *Macromolecules*, 2007, 40, 1987–1994.
49. Mendoza-Reyes L. G., Gutiérrez-Sánchez A., Ruiz-Segura J. C., Monroy-Barreto M., Aguilar J. C., Rodríguez de San Miguel E. de Gyves J., Crosslinking effects on hybrid organic–inorganic proton conducting membranes based on sulfonated polystyrene and polysiloxane, *Polym. Adv. Technol.*, 2016, 27, 404–413.
50. Corti H. R., Nores-Pondal F., Buera M. P., Low temperature thermal properties of Nafion 117 membranes in water and methanol-water mixtures, *Journal of Power Sources* 2006, 161, 799–805.

51. Kalapos T. L., Decker B., Every H. A., Ghassemi H., Zawodzinski Jr. T. A., Thermal studies of the state of water in proton conducting fuel cell membranes, *Journal of Power Sources*, 2007, 172, 14–19.
52. Molavian M. R., Abdolmaleki A., Gharibi H., Tadavani K. F., Zhiani M., Two highly strong semi-IPNs for proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) application, *Materials Today Communications*, 2018, 15, 94–99.
53. Nagarale R. K. Gohil G. S., Shahi V. K., Sulfonated poly(ether ether ketone)/polyaniline composite proton-exchange membrane, *J. Membr. Sci.*, 2006, 280, 389–396.