



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO**  
**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS**

DESARROLLO Y EVALUACIÓN DEL DESEMPEÑO DE MEMBRANAS HÍBRIDAS ORGÁNICAS-  
INORGÁNICAS DE INTERCAMBIO IÓNICO A BASE DE POLIÉTER ÉTER CETONA CETONA  
(PEEK) Y POLISILOXANOS PARA SU APLICACIÓN EN CELDAS DE COMBUSTIBLE

**TESIS**

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

**DOCTOR EN CIENCIAS**

PRESENTA

M. en C. Alejandro Gutiérrez Sánchez

TUTORA

Dra. JOSEFINA DE GYVES MARCINIAK  
FACULTAD DE QUÍMICA

CIUDAD DE MÉXICO, OCTUBRE 2021



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

DESARROLLO Y EVALUACIÓN DE MEMBRANAS HÍBRIDAS ORGÁNICAS-INORGÁNICAS DE  
INTERCAMBIO IÓNICO A BASE DE POLIÉTER ÉTER CETONA CETONA Y  
POLISILOXANOS PARA SU APLICACIÓN  
EN CELDAS DE COMBUSTIBLE

**TESIS**  
**PARA OPTAR POR EL GRADO DE**

DOCTOR EN CIENCIAS

**PRESENTA**

M. en C. ALEJANDRO GUTIÉRREZ SÁNCHEZ

TUTORA

Dra. JOSEFINA DE GYVES MARCINIAK  
FACULTAD DE QUÍMICA



Ciudad de México, octubre 2021

## **Jurado asignado**

PRESIDENTE: Dra. Larissa Alexandrova

VOCAL: Dr. Bernardo A. Frontana Uribe

VOCAL: Dr. Ernesto Rivera García

VOCAL: Dr. Julio César Aguilar Cordero

SECRETARIO: Dra. Rosa María Gómez Espinosa

## **Lugar donde se desarrolló el trabajo**

Laboratorio 113, Edificio B, Facultad de Química, Ciudad Universitaria, Universidad Nacional Autónoma de México

TUTOR

---

Dra. Josefina de Gyves Marciniak

SUSTENTANTE

---

M. en C. Alejandro Gutiérrez Sánchez

# Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México, a la Facultad de Química y a la Coordinación del Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas.

A mi tutora, la Dra. Josefina de Gyves M., por sus grandes enseñanzas y apoyo a lo largo de todos mis estudios.

A los miembros de mi Comité Tutor, los doctores Bernardo A. Frontana U. y Rodolfo Zanella S., por su apoyo, consejos y observaciones al trabajo presentado.

A los miembros del Jurado, por la revisión de este trabajo y sus valiosas aportaciones.

A los doctores Eduardo Rodríguez de San Miguel G., Julio César Aguilar C., Lucía Mora T. y Ana Lilia Ocampo F. por sus enseñanzas, consejos e inspiración para continuar mejorando en mi que hacer químico.

Al CONACyT, por la beca doctoral (No. de becario 335981) y apoyo con el proyecto No. CB-180110.

A la DGAPA, por el apoyo con el proyecto No. IN117411-3.

Al Swedish Research Council, por el apoyo con el Proyecto Internacional UNAM-Universidad de Estocolmo (Dr. German Salazar Alvarez) 2014-4042.

A los servicios técnicos de la UNAM, Víctor Lemus, Nayeli López B. (USAII) y Víctor H. Meza L. (ICN) y de la UAM, Atilano Gutiérrez C. y Marco Antonio Vera R.

# Productos académicos

## Publicaciones

Gutiérrez-Sánchez, A., Ruíz-Segura, J. C., Ocampo-Flores, A. L. & de Gyves, J. Organic-inorganic (polysiloxane) crosslinked sulphonated poly(ether ether ketone ketone) hybrid membranes for direct methanol fuel cells. *Solid State Ionics*. **363**, 115596 (2021).

## Congresos

VIII International Symposium on Materials, Materais 2017 | Presentación oral | Ph-*m*-SPEEKK ionomer and polysiloxane hybrid membranes for direct methanol fuel cells @ University of Aveiro, Aveiro, PT.

Arizona Student Conference on Renewable Energy Science, Technology, and Policy at the Energy-Water Nexus 2019 | Presentación oral | Synthesis and characterization of hybrid SPEEKK-polysiloxanes membranes for DMFC @ University of Arizona, Tucson, USA.



# Contenido

<b>JURADO ASIGNADO</b>	<b>3</b>
<b>LUGAR DONDE SE DESARROLLÓ EL TRABAJO</b>	<b>3</b>
<b>AGRADECIMIENTOS</b>	<b>4</b>
<b>PRODUCTOS ACADÉMICOS</b>	<b>5</b>
PUBLICACIONES	5
CONGRESOS	5
<b>CONTENIDO</b>	<b>7</b>
<b>ÍNDICE DE ABREVIATURAS</b>	<b>10</b>
<b>RESUMEN</b>	<b>12</b>
<b>1. INTRODUCCIÓN</b>	<b>16</b>
<b>2. ANTECEDENTES</b>	<b>18</b>
<b>2.1 CELDAS DE COMBUSTIBLE</b>	<b>18</b>
<b>2.2 CELDAS DE COMBUSTIBLE DE METANOL DIRECTO (DMFC)</b>	<b>18</b>
2.2.1 <i>Electro-catalizadores para las reacciones de oxidación y reducción en DMFC</i>	20
2.2.2 <i>Caracterización de una DMFC</i>	21
2.2.3 <i>Membranas de transporte catiónico utilizadas en DMFC</i>	24
2.2.3.1 Membranas tipo ácido perfluorosulfónico (Nafion®)	24
2.2.3.2 Estructura interna de las membranas tipo ácido perfluorosulfónico (Nafion®)	25
2.2.3.3 Mecanismo de transporte protónico en membranas	29
2.2.3.4 Materiales alternativos a Nafion®	30
2.2.3.5 Membranas híbridas (MHs)	32
<b>2.3 CELDAS DE COMBUSTIBLE DE METANOL DIRECTO ALCALINAS (DMAFC)</b>	<b>34</b>
2.3.1 <i>Membranas de intercambio aniónico</i>	35
<b>3. HIPÓTESIS</b>	<b>37</b>
<b>4. OBJETIVOS</b>	<b>38</b>
<b>4.1 OBJETIVO GENERAL</b>	<b>38</b>
<b>4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS</b>	<b>38</b>
<b>5. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL</b>	<b>39</b>
<b>5.1 PREPARACIÓN DE LA FASE DE POLISILOXANOS (PSP)</b>	<b>39</b>
5.1.1 <i>Reactivos</i>	39
5.1.2 <i>Proceso de síntesis tipo sol-gel</i>	39
5.1.2.1 PSP-PDMS in-situ (PSP-PDMS)	39
5.1.2.2 PSP-TEOS (PSP-T)	39
5.1.2.3 PSP-PTMS	40
<b>5.2 PREPARACIÓN DE MEMBRANAS DE INTERCAMBIO CATIONICO</b>	<b>40</b>
5.2.1 <i>Reactivos</i>	40
5.2.2 <i>Membranas poliméricas de SPEEK</i>	40
5.2.2.1 Sulfonación de SPEEK	41
5.2.2.2 Preparación de membranas poliméricas de SPEEK	41
5.2.3 <i>Membranas poliméricas e híbridas de Ph-m-SPEEKK</i>	41
5.2.3.1 Síntesis de Ph-m-PEEKK	41
5.2.3.2 Sulfonación de Ph-m-PEEKK	42
5.2.3.3 Preparación de membranas poliméricas de Ph-m-SPEEKK	42
5.2.3.4 Preparación de membranas híbridas de Ph-m-SPEEKK	43
5.2.4 <i>Nafion® 117. Membranas poliméricas e híbridas</i>	43



5.2.4.1 Preparación de membranas poliméricas e híbridas de Nafion 117 y PSP	43
<b>5.3 PREPARACIÓN DE MEMBRANAS DE INTERCAMBIO ANIÓNICO</b>	<b>43</b>
5.3.1 Reactivos	43
5.3.2 Síntesis de Ph/Me-m-PEEKK	44
5.3.3 Bromación de Ph/Me-m-PEEKK	45
5.3.4 Preparación de membranas poliméricas de Ph/Br-m-PEEKK	45
5.3.5 Sustitución nucleofílica de Ph/Br-m-PEEKK con TMA	46
<b>5.4 CARACTERIZACIÓN DE LOS POLÍMEROS, PSP Y MEMBRANAS</b>	<b>46</b>
5.4.1 Absorción de agua (%WU) y absorción de metanol (%MU)	46
5.4.2 Espectroscopía de infrarrojo de transformada de Fourier (FTIR-ATR)	47
5.4.2.2 Microscopía FTIR-ATR	47
5.4.3 Resonancia magnética nuclear (RMN)	47
5.4.3.1 RMN- <sup>1</sup> H y RMN- <sup>13</sup> C en disolución	47
5.4.3.2 RMN- <sup>29</sup> Si en estado sólido	47
5.4.4 Capacidad de intercambio iónico (IEC)	47
5.4.4.1 Análisis elemental	48
5.4.4.2 Titulación	48
5.4.5 Microscopía de barrido electrónico (SEM)	48
5.4.6 Análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC)	48
5.4.7 Difracción de rayos X (XRD)	49
5.4.8 Determinación del coeficiente de difusión de metanol	49
5.4.9 Determinación de la conductividad de las membranas	49
5.4.9.1 Preparación de la muestra y montaje de la celda	50
5.4.9.2 Programa de temperatura y humedad relativa	50
5.4.9.3 Determinación de la resistencia de las membranas	50
5.4.10 Evaluación del desempeño de las membranas en una celda de combustible de metanol directo.	51
5.4.10.1 Preparación de ensambles membrana-electrodos (MEAs)	52
5.4.10.2 Pruebas en una celda de combustible de metanol directo.	52
<b>6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	<b>54</b>
<b>6.1 SULFONACIÓN Y MEMBRANAS POLIMÉRICAS DE SPEEK</b>	<b>54</b>
<b>6.2 MEMBRANAS CATIÓNICAS POLIMÉRICAS E HÍBRIDAS DE PH-M-SPEEKK</b>	<b>54</b>
6.2.1 Síntesis y sulfonación de Ph-m-PEEKK	54
6.2.2 Preparación de membranas poliméricas e híbridas	56
6.2.3 Caracterización estructural de las membranas	57
6.2.3.1 Espectroscopía de FTIR-ATR	57
6.2.3.2 RMN- <sup>29</sup> Si en estado sólido (HPDEC-MAS)	57
6.2.3.3 Análisis termogravimétrico (TGA)	59
6.2.3.4 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	60
6.2.3.5 Microscopía de barrido electrónico (SEM)	60
6.2.3.6 Difracción de rayos X (XRD)	61
6.2.4 Caracterización de las propiedades de las membranas	62
6.2.4.1 Determinación del coeficiente de difusión de metanol	62
6.2.4.2 Conductividad de membranas poliméricas e híbridas de Ph-m-SPEEKK	63
6.2.5 Desempeño en una celda de combustible de metanol directo	65
6.2.5.1 Optimización de las condiciones de la celda de combustible de metanol directo	65
6.2.5.2 Desempeño de membranas poliméricas e híbridas de Ph-m-SPEEKK en una DMFC	67
<b>6.3 MEMBRANAS CATIÓNICAS POLIMÉRICAS E HÍBRIDAS DE NAFION® 117</b>	<b>70</b>
6.3.1 Preparación de membranas poliméricas e híbridas de Nafion® 117	70
6.3.2 Absorción de agua (WU) y metanol (MU)	70
6.3.3 Determinación del coeficiente de difusión de metanol (D)	72

6.3.4 Determinación de la conductividad de membranas poliméricas e híbridas de Nafion®	74
117	
<b>6.4 MEMBRANAS ANIÓNICAS</b>	<b>77</b>
6.4.1 Síntesis de Ph/Me-m-PEEKK	77
6.4.2 Caracterización de Ph/Me-m-PEEKK por RMN de $^1\text{H}$ y $^{13}\text{C}$ en 1 y 2D	78
6.4.2.1 RMN- $^{13}\text{C}$	78
6.4.2.2 RMN- $^1\text{H}$	78
6.4.2.3 COSY	80
6.4.3 Síntesis de Ph/Br-m-PEEKK	81
6.4.4 Preparación de membranas de Ph/Br-m-PEEKK	85
6.4.5 Preparación de membranas de Ph/N-m-PEEKK	85
6.4.6 Caracterización de los materiales	85
6.4.6.1 FTIR-ATR	85
6.4.6.2 Caracterización de la membrana de Ph/Br-m-PEEKK por microscopía de FTIR	86
<b>7. CONCLUSIONES</b>	<b>88</b>
<b>8. PERSPECTIVAS</b>	<b>90</b>
<b>9. REFERENCIAS</b>	<b>91</b>

# Índice de abreviaturas

A lo largo del presente texto se utilizarán las abreviaturas siguientes, frecuentemente utilizadas en español, provenientes del inglés.

**AE** Análisis elemental

**AEMFC** Celda de combustible de membrana intercambiadora de aniones *Anion exchange membrane fuel cell*

**AFM** Microscopía de fuerza atómica (*Atomic force microscopy*)

**ATR** Reflectancia total atenuada (*Attenuated total reflectance*)

**BPO** Peróxido de benzoílo (*Benzoyl peroxide*)

**Cryo-TEM** Crio-microscopía electrónica de transmisión (*Cryogenic transmission electron microscopy*)

**DMAc** Dimetilacetamida

**DMAFC** Celda de combustible alcalina de metanol directo (*Direct methanol alkaline fuel cell*)

**DMFC** Celda de combustible de metanol directo (*Direct methanol fuel cell*)

**DMSO** Dimetilsulfóxido

**DSC** Calorimetría de barrido diferencial (*Differential scanning calorimetry*)

**EDX** Espectroscopía dispersiva de rayos X (*Energy dispersive X-ray spectroscopy*)

**EIS** Espectroscopía de impedancia electroquímica (*Electrochemical impedance spectroscopy*)

**FTIR** Espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier

**GDE** Electrodo difusor de gas (*Gas diffusion electrode*)

**GDL** Capa difusora de gas (*Gas diffusion layer*)

**HPDEC-MAS** Desacoplamiento de alto desempeño por giro en el ángulo mágico (*High Performance Decoupling Magic Angle Spinning*)

**HR** Humedad relativa

**IEC** Capacidad de intercambio iónico (*Ion exchange capacity*)

**IEMFC** Celda de combustible de membrana intercambiadora iónica (*Ion exchange membrane fuel cell*)

**Ph/Me-*m*-PEEKK** Metil-*m*-poliéter éter cetona cetona

**Ph/Br-*m*-PEEKK** Metil-*m*-poliéter éter cetona cetona bromada

**Ph/N-*m*-PEEKK** Metil-*m*-poliéter éter cetona cetona aminada

**PSP** Fase de polisiloxanos

**PSP-P** Fase de polisiloxanos entrecruzada con feniltrimetoxisilano

**PSP-PDMS** Fase de polisiloxanos no entrecruzada

**PSP-T** Fase de polisiloxanos entrecruzada con tetraetilortosilicato

**MEA** Ensamble membrana-electrodo (*Membrane-electrode assembly*)

**MU** Absorción de metanol (*Methanol uptake*)

**NBS** N-bromosuccinimida (*N-bromosuccinimide*)

**ORR** Reacción de reducción de oxígeno (*Oxygen reduction reaction*)

**PAEK** Poliaril éter cetona *Polyaryl ether ketone*

**PDMS** Polidimetilsiloxano *Polydimethylsiloxane*

**PEEK** Poliéter éter cetona *Polyether ether ketone*

**PEEKK** Poliéter éter cetona cetona *Polyether ether ketone ketone*

**PEMFC** Celda de combustible de membrana intercambiadora de protones

**Ph-*m*-SPEEKK** Fenil-*m*-poliéter éter cetona cetona sulfonada

**PTMS** Feniltrimetoxisilano (*Phenyltrimethoxysilane*)

**RMN** Resonancia magnética nuclear

**SANS** Dispersión de neutrones en ángulos pequeños (*Small angle neutron scattering*)

**SAXS** Dispersión de rayos X en ángulos pequeños (*Small angle X-ray scattering*)

**SEM** Microscopía de barrido electrónico (*Scanning electron microscopy*)

**SPAEK** Poliaril éter cetona sulfonada (*Sulphonated polyaryl ether ketone*)

**SPEEK** Poliéter éter cetona sulfonada (*Sulphonated polyether ether ketone*)

**SPEEKK** Poliéter éter cetona cetona sulfonada (*Sulphonated polyether ether ketone ketone*)

**TEM** Microscopía electrónica de transmisión (*Transmission electron microscopy*)

**TEOS** Tetraetilortosilicato (*Tetraethylorthosilicate*)

**TGA** Análisis termogravimétrico (*Thermogravimetric analysis*)

**THF** Tetrahidrofurano (*tetrahydrofurane*)

**TMA** Trimetilamina (*Trimethylamine*)

**WAXS** Dispersión de rayos X en ángulos amplios (*Wide angle X-ray scattering*)

**WU** Absorción de agua (*Water uptake*)

**XRD** Difracción de rayos X (*X-ray diffraction*)

## Resumen

Se sintetizaron y caracterizaron polímeros de intercambio iónico catiónico y aniónico a través de FTIR, RMN-<sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C en 1 y 2D. Se prepararon membranas poliméricas e híbridas orgánicas/inorgánicas tipo catiónicas a partir de un polímero aromático sulfonado de la familia poliéter éter cetona cetona (Ph-*m*-SPEEKK) como fase orgánica y una serie de fases de polisiloxanos lineales (PSP-PDMS) o entrecruzados con TEOS (PSP-T) o PTMS (PSP-T). Se evaluaron propiedades macroscópicas de dichas membranas tales como: absorción de agua, absorción de metanol, transporte de metanol y conductividad. Además, algunas membranas selectas se caracterizaron estructuralmente a través de técnicas como FTIR, RMN-<sup>29</sup>Si en estado sólido, TGA, DSC, XRD y SEM. Finalmente, se evaluó su desempeño en una monocelda de metanol directo (DMFC).

Para membranas híbridas de Ph-*m*-SPEEKK a través de SEM, se observó una buena afinidad entre los materiales orgánicos y orgánicos/inorgánicos que componen la membrana. Además, los espectros de RMN-<sup>29</sup>Si en estado sólido mostraron que la PSP-P al interior de la membrana se encuentra completamente entrecruzada. Para este sistema híbrido no se logró disminuir el transporte de metanol al adicionar la PSP-P respecto al polímero prístino, sin embargo sí respecto a Nafion® 117. La membrana con 20% de PSP-P (Ph-*m*-SPEEKK/PSP-P/20) presentó un valor de  $D = 17.9 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  a 60 °C y una conductividad de 90.0 mS cm<sup>-1</sup> a 80 °C y 95% de HR. Se evaluó el desempeño de dichas membranas en una DMFC, donde la membrana Ph-*m*-SPEEKK/PSP-P/20 presentó un comportamiento superior al polímero prístino y al Nafion® 117, alcanzando una densidad de potencia máxima de 38.0 mW cm<sup>-2</sup> a 60 °C con metanol 2 mol L<sup>-1</sup>, valor superior a Ph-*m*-SPEEKK (32.5 mW cm<sup>-2</sup>) y a la membrana comercial de Nafion® 117 (33.0 mW cm<sup>-2</sup>).

Adicionalmente, con la finalidad de comparar el comportamiento de las membranas catiónicas híbridas de Ph-*m*-SPEEKK con el Nafion® 117 como referencia, se prepararon membranas híbridas de este último, logrando preparar membranas híbridas hasta una concentración máxima de 40 % en peso de la fase polisiloxanos. Se logró disminuir la absorción de agua y metanol respecto a la membrana prístina así como el transporte de metanol a través de ella, obteniendo un coeficiente de difusión de metanol (D) a 60 °C de  $21.7 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  para una membrana híbrida

con un 40 % en peso de PSP-T, comparada con el valor de  $50.0 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  para el Nafion® 117 prístino. La membrana con 30 % de PSP-P presentó un valor de  $D = 18.2 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ , una conductividad de  $96.4 \text{ mS cm}^{-1}$  a  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  y 95 % de HR, comparable a la de Nafion® 117, además de una menor  $E_a$  para el transporte protónico ( $9.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), representando un sistema prometedor para su prueba una DMFC.

## Abstract

Cationic and anionic exchange polymers were synthesized and characterized by FTIR,  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$ -NMR in 1 and 2D. Polymeric and hybrid cationic organic/inorganic membranes based on an aromatic sulphonated polymer from the poly ether ketone family (Ph-*m*-SPEEKK) as an organic phase, and a series of linear or crosslinked polysiloxanes as an organic/inorganic phase, were prepared. Macroscopic properties of those membranes such as water and methanol uptake, methanol transport and conductivity, were evaluated. Furthermore, some selected membranes were structurally characterized throughout analytical techniques like FTIR-ATR, solid state  $^{29}\text{Si}$ -NMR, TGA, DSC, XRD and SEM. Finally, membrane's performance in a DMFC was evaluated.

Ph-*m*-SPEEKK hybrid membranes presented a good affinity between the organic and organic/inorganic materials. Besides, the solid state  $^{29}\text{Si}$ -NMR spectra showed that the PSP-P inside of the membrane is fully crosslinked. For this hybrid system, the PSP-P addition, could not diminished the methanol transport through the membrane, compared to the pristine Ph-*m*-SPEEKK membrane, but it does compared to the Nafion® 117 membrane.

The membrane with 20 weight% of PSP-P (Ph-*m*-SPEEKK/PSP-P/20) presented a D value of  $17.9 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  at 60 °C and a conductivity of  $90.0 \text{ mS cm}^{-1}$  at 80 °C and 95% of RH. DMFC performance of those membranes was evaluated, Ph-*m*-SPEEKK/PSP-P/20 presented a superior performance compared to the pristine Ph-*m*-SPEEKK and Nafion® 117 membranes, achieving a maximum power density of  $38.0 \text{ mW cm}^{-2}$  at 60 °C with  $2 \text{ mol L}^{-1}$  methanol, a higher value obtained with the pristine Ph-*m*-SPEEKK ( $32.5 \text{ mW cm}^{-2}$ ) and Nafion® 117 ( $33.0 \text{ mW cm}^{-2}$ ) membranes.

Additionally, with the goal of comparing the cationic hybrid Ph-*m*-SPEEKK membranes with Nafion® 117 as reference, hybrid membranes of the latter were prepared. A maximum concentration of 40 weight% of PSP could be achieved. The water and methanol uptake were diminished in the hybrid systems. The methanol transport could also be decreased obtaining a D value of  $21.7 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  at 60 °C for a hybrid membrane with 40 weight% of PSP-T, when a Nafion® 117 pristine membrane presented a D value of  $50.0 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  at the same temperature.

A membrane with 30 weight% of PSP-P presented a D value ( $18.2 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  at 60 °C) and proton conductivity ( $96.4 \text{ mS cm}^{-1}$  at 80 °C and 95% de RH) close to Nafion® 117, and a lower  $E_a$  for proton transport ( $9.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), representing a good candidate for DMFC testing.



# 1. Introducción

En la última parte del siglo XX, el problema del cambio climático comenzó a despertar interés en la comunidad científica ya que hasta nuestro presente representa una problemática ambiental. El fenómeno es ocasionado, principalmente, por la emisión de gases de efecto invernadero (GEI) como CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O y CH<sub>4</sub>. Se ha encontrado que la concentración de CO<sub>2</sub> en la atmósfera ha ido incrementado sustancialmente de la mano del desarrollo industrializado de la especie humana. En la Figura 1.1 se muestra el incremento mundial de CO<sub>2</sub> en la atmósfera (A) relacionado con el suministro total energético global que ha ido aumentando año con año (B), donde se observa que la mayor cantidad de energía suministrada proviene del petróleo, carbón y gas natural, cuya combustión genera una gran emisión de CO<sub>2</sub>. Por ejemplo, en el año 2010 derivado directamente de la acción humana, un 68 % de la emisión de gases de efecto invernadero provino del sector energético y en ese mismo año un 32 % de la energía primaria se obtuvo del petróleo, 26 % del carbón y 21 % del gas natural<sup>1,2</sup>. En muchos países se tiene un gran interés en desarrollar una economía de baja emisión de GEI disminuyendo el uso de combustibles fósiles, para alcanzar sus objetivos de desarrollo sostenible<sup>3</sup>.

Hasta el día de hoy existen diversas alternativas al uso de combustibles fósiles para la generación de energía eléctrica, por ejemplo: la energía nuclear, hidroeléctrica, solar, eólica, geotérmica y dispositivos electroquímicos como las celdas de combustible. Cada una de estas fuentes energéticas pueden aplicarse en diversos sistemas dependiendo de su energía y potencia específica, además de las características propias de cada tecnología. Las celdas de combustible de membrana son utilizadas para transformar la energía química almacenada en un combustible como hidrógeno, metanol o etanol directamente en energía eléctrica a través de una reacción de óxido-reducción. Este tipo de dispositivos son considerados eficientes y poco contaminantes con densidades energéticas altas comparadas con otros sistemas<sup>4</sup>. Además pueden aplicarse en dispositivos portátiles, sistemas estacionarios (desde áreas residenciales y edificios hasta áreas remotas) y transporte sin necesidad de conexión a una red eléctrica<sup>5,6</sup>.

Por tanto, las celdas de combustible son consideradas una alternativa prometedora para disminuir la emisión de GEI. Por ejemplo, en el sector del transporte se ha estimado que si se sustituyeran el total de vehículos con motores de combustión interna por vehículos eléctricos

que funcionen a base de celdas de combustible de hidrógeno y biocombustibles, se podría reducir el 80 % de la emisión de CO<sub>2</sub> (1.5 millones de toneladas en el 2009) para el año 2070<sup>7</sup>.

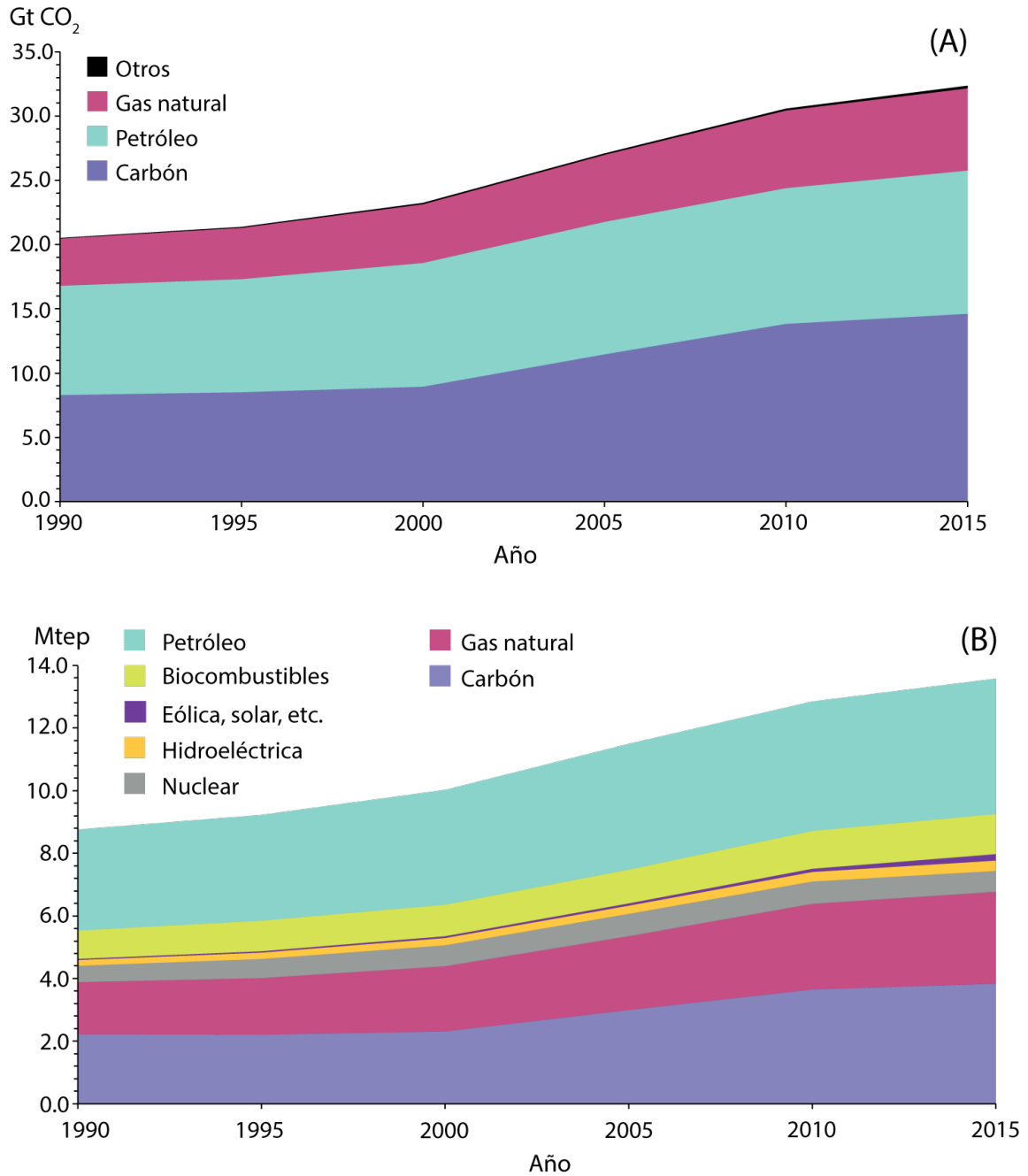


Figura 1.1. (A) Incremento global de la concentración atmosférica (Gigatoneladas) de CO<sub>2</sub> desde 1990 y (B) Suministro total de energía mundial expresado en megatoneladas equivalentes de petróleo (1tep= 41.87 GJ) desde 1990. Modificado de IEA statistics<sup>1</sup>.

## 2. Antecedentes

### 2.1 Celdas de combustible

Las celdas de combustible son dispositivos electroquímicos que transforman la energía química almacenada en un combustible y un oxidante directamente en energía eléctrica (y calor) de manera eficiente y limpia, comparadas con otras tecnologías que utilizan combustibles fósiles<sup>8</sup>. Las celdas de combustible son compatibles con el uso de combustibles renovables y amigables con el medio ambiente como hidrógeno, metanol y etanol<sup>9,10</sup>.

El combustible y el oxidante se encuentran físicamente separados por un electrolito que se encuentra en contacto con materiales porosos electro-catalíticamente activos, los cuales facilitan las reacciones de oxidación del combustible y reducción del oxidante en ánodo y cátodo, respectivamente. La fuerza motriz del proceso es la diferencia de energía libre de Gibbs de la reacción espontánea de celda, donde para un proceso reversible (Ecuación 1),  $n$  representa el mol de electrones intercambiados por cada mol de reacción y  $F$  la constante de Faraday ( $96485 \text{ C mol}^{-1}$ ).

$$\Delta G_r = - nF\Delta E_{celda} \dots (1)$$

En la literatura, se pueden encontrar diversas clasificaciones para las celdas de combustible. Las clasificaciones mas comunes se relacionan con: i) la temperatura de operación donde se consideran celdas de baja temperatura aquellas que trabajan en un intervalo de temperatura de 10-80 °C, temperatura intermedia de 120-200 °C y alta temperatura de 650-1000 °C, ii) el tipo de electrolito utilizado (óxido sólido SOFC, membrana polimérica intercambiadora de protones PEMFC o aniones AEMFC) y iii) tipo de combustible (hidrógeno, metanol, etanol, glicerol, etc.)<sup>11</sup>.

### 2.2 Celdas de combustible de metanol directo (DMFC)

Las celdas de combustible de membrana intercambiadora de iones (IEMFC) utilizan regularmente hidrógeno, metanol o etanol como combustibles y operan a temperaturas bajas o

intermedias. Entre las IEMFC, cuando se utiliza metanol como combustible, las celdas se nombran “celdas de combustible de metanol directo” o DMFC.

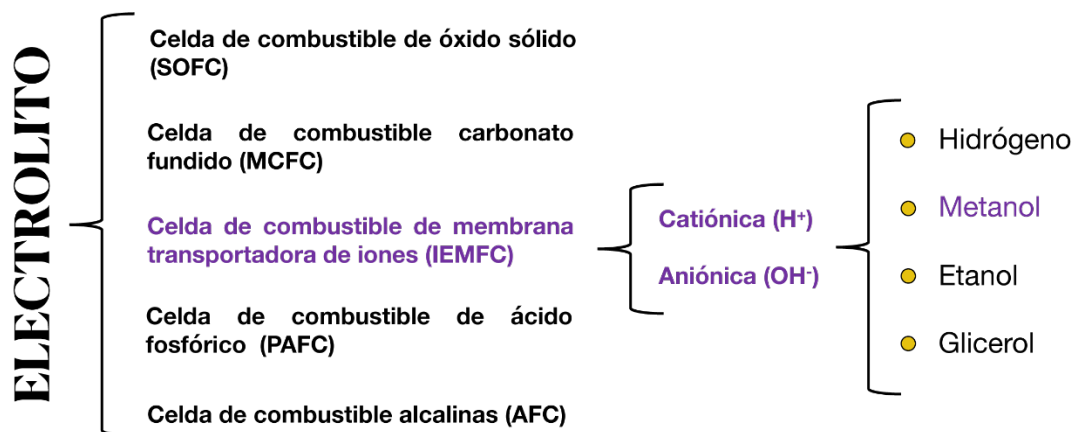


Figura 2.1 Clasificación común de las celdas de combustible.

Tabla 2.1. Número de electrones ( $n$ ), potencial estándar de reducción ( $E^\circ$ ), energía específica ( $W_s$ ) y densidad de energética ( $W_e$ ) teóricas, y eficiencia para la conversión de energía ( $\eta$ ) para la oxidación de los combustibles en una celda de combustible de alcohol directo<sup>12</sup>.

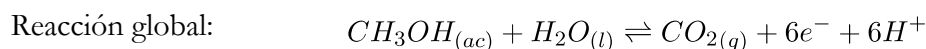
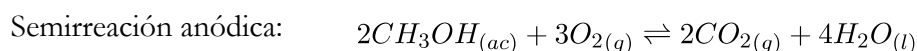
Combustible	$n^a$	$E^\circ$ (V)	$W_s$ (kWh kg <sup>-1</sup> )	$W_e$ (kWh L <sup>-1</sup> )	$\eta$ (%)
Hidrógeno	1	1.23	32.80	0.18 <sup>b</sup>	83
Metanol	6	1.21	6.07	4.82	97
Etanol	12	1.15	8.03	6.27	97
1-propanol	18	1.13	9.07	7.28	97
2-propanol	18	1.12	8.99	7.07	97
Etilenglicol	10	1.22	5.27	5.87	99
Glicerol	14	1.25	5.09	6.42	--

<sup>a</sup>Número de electrones intercambiados para la oxidación completa hasta CO<sub>2</sub> del combustible.

<sup>b</sup> H<sub>2</sub> almacenado a 70 bar y 25 °C.

El metanol representa una fuente de energía limpia, renovable y relativamente barata<sup>13</sup>, además de que presenta una densidad de energía (4.82 kWh L<sup>-1</sup>) superior al hidrógeno (0.18 kWh L<sup>-1</sup>)<sup>13</sup>. Además, es considerado más fácil de envasar y distribuir, y más seguro que el hidrógeno.

En una DMFC (Figura 2.2), el metanol es oxidado idealmente hasta  $\text{CO}_2$ , ya que existen productos con menor estado de oxidación del carbono, como ácido fórmico, formaldehído y  $\text{CO}$  que también son producidos<sup>14</sup>. En el cátodo el oxígeno es reducido, y los electrones involucrados en el intercambio, son transportados a través de un conductor electrónico externo, lo que produce una corriente eléctrica que puede ser aprovechada en diversas aplicaciones como las mencionadas en la sección 1. Los protones generados de la electro-oxidación del alcohol son transportados desde el ánodo hacia el cátodo a través de un electrolito polimérico sólido es decir, una membrana de intercambio iónico, en este caso una membrana catiónica que transporta protones.



El centro de funcionamiento de las celdas de combustible son los ensambles membrana-electrodo, también llamados MEA por sus siglas en inglés. Dichos ensambles están compuestos por la membrana de transporte iónico, que se encuentra presionada entre dos electrodos difusores de gas (GDE), donde se encuentran soportados los electro-catalizadores. Tanto las membranas de transporte iónico como los electro-catalizadores son componentes críticos para un buen desempeño en una DMFC.

### 2.2.1 Electro-catalizadores para las reacciones de oxidación y reducción en DMFC

Es conocido que las reacciones de oxidación de alcoholes, entre ellos metanol y la reacción de reducción de oxígeno (ORR por sus siglas en inglés) son reacciones lentas en diversos electrodos, incluso en platino. Dicho elemento, representa la materia prima por excelencia para la preparación de electro-catalizadores para DMFCs. Para la reacción de oxidación de metanol, el material bimetalico Pt-Ru sigue considerándose como el electro-catalizador más efectivo<sup>15</sup>; sin embargo, el alto costo del mismo representa una limitante para la comercialización de estos dispositivos. Por ello, se han desarrollado diversos materiales con el interés de disminuir el contenido de Pt en la DMFC<sup>15-17</sup> con especial interés en los nano-materiales debido a que generalmente presentan mayor actividad y área superficial que sus análogos macroscópicos.

Una alternativa explorada en años recientes es la modificación del medio en donde se llevan a cabo las reacciones de ácido a alcalino, donde los sobrepotenciales observados para las reacciones ánódica y catódica en la DMFC son menores, llegándose a disminuir sustancialmente el uso de Pt, e incluso se han desarrollado electro-catalizadores para la ORR libres de metales del grupo de Pt<sup>18,19</sup>.

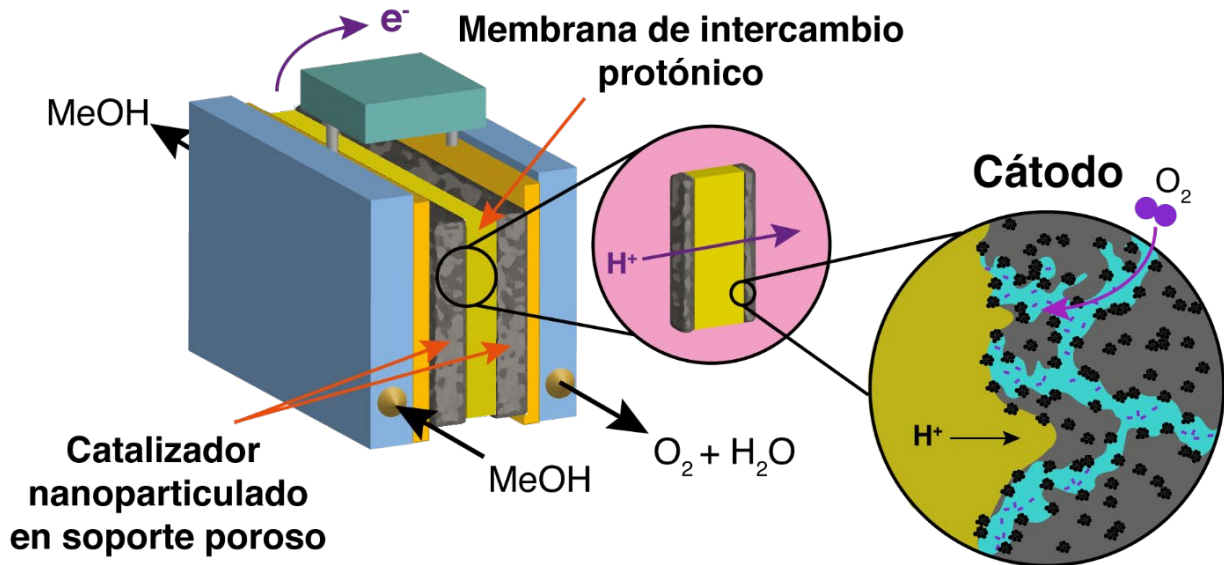


Figura 2.2. Esquema de una celda de combustible de metanol directo (DMFC) con membrana intercambiadora de protones.

### 2.2.2 Caracterización de una DMFC

Una de las metodologías más utilizadas para examinar el desempeño de una celda de combustible es el análisis de una curva de polarización. Dicho gráfico presenta los valores de diferencia de potencial de celda para una densidad de corriente dada al aplicar una carga (resistencia) cerrando el circuito.

En la Figura 2.3 se muestra una curva de polarización típica para una celda de combustible, en ella se observa que existe una disminución del potencial de celda al incrementarse la densidad de corriente generada por el dispositivo. Dicho decremento de potencial es asociado a diferentes factores, los más importantes son<sup>20,21</sup>:

- Cruce (del inglés, crossover) o transporte de combustible del ánodo hacia el cátodo.
- Conducción electrónica a través del electrolito sólido
- La cinética lenta de las reacciones redox anódica (oxidación de combustible) y catódica (ORR).
- Resistencia eléctrica asociada a los componentes de la celda y resistencia óhmica.
- Dificultad en el transporte de reactivos a los sitios activos de reacción.

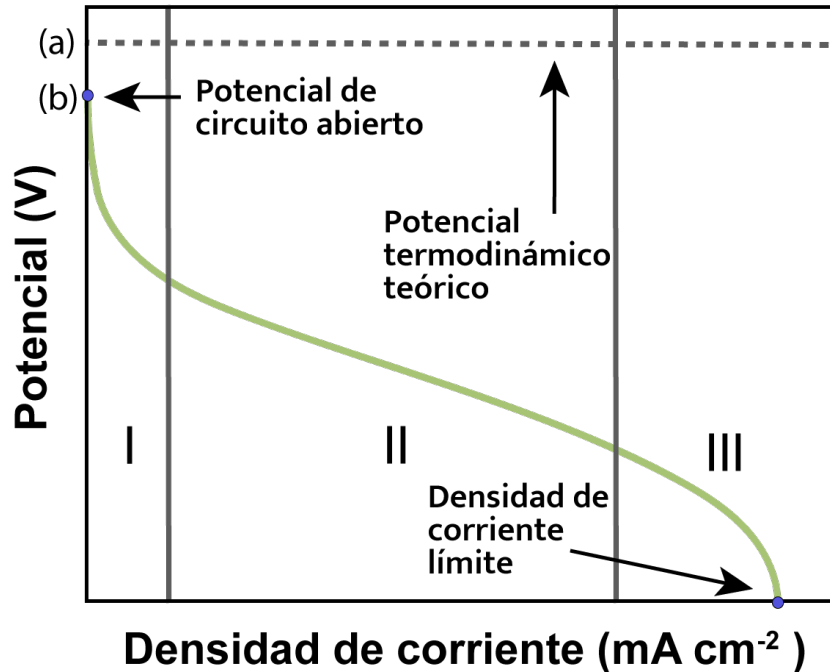


Figura 2.3. Curva de polarización asociada a una celda de combustible. Se observan 3 regímenes principales asociados a la caída de potencial de celda: I) Polarización por activación, asociada a la velocidad de las reacciones redox anódica y catódica, II) Polarización óhmica, asociada a la resistencia del transporte de carga en la celda, y III) Polarización por concentración, asociada a la caída de potencial debido al transporte de reactivos hacia los sitios activos de reacción.

En la línea punteada (a) se observa el valor asociado al potencial reversible calculado con la ecuación de Nernst para la celda (Ecuación 2), donde  $R$  y  $Q$  representan, respectivamente, la constante de los gases ideales ( $8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) y el cociente de reacción para la reacción global de celda.

$$\Delta E_r = \Delta E_r^0 - \frac{RT}{nF} \ln(Q) \dots (2)$$

Posteriormente, en el punto (b) se muestra el potencial de circuito abierto, que es menor al potencial reversible predicho por la ecuación 2, esto se puede atribuir principalmente al cruce de combustible del ánodo al cátodo, observado en mayor medida en IEMFCs con combustibles líquidos. A partir del potencial de circuito abierto, la forma de la curva de polarización es resultado de tres contribuciones principales a la pérdida de potencial de celda:

Zona I) Polarización por activación.

Esta caída de potencial está relacionada con la cinética de las reacciones de oxidación de metanol (para una DMFC) y la ORR, la cual es dependiente de la cantidad y tipo de material utilizado como electro-catalizador, la distribución del mismo en los electrodos difusores de gas y la superficie activa<sup>21</sup>.

Zona II) Polarización óhmica.

Esta caída de potencial está relacionada con la resistencia iónica del electrolito, que representa la contribución más importante para esta polarización, y con la resistencia electrónica de los componentes de la celda, como conectores, cables, placas bipolares, etc.

Zona III) Polarización por concentración.

Esta caída sucede en altas densidades de corriente debido a la presencia de una menor concentración (o presión parcial para el caso de gases) de reactivos en las interfaces electrodo/electrolito. En este régimen, las velocidades de reacción están limitadas por el transporte de materia de las especies electroactivas hacia las interfaces

El potencial de celda se puede expresar como se muestra en la ecuación 3, donde las caídas de potencial están asociadas a los sobrepotenciales generados por los fenómenos mencionados anteriormente. En esta ecuación,  $\Delta E_r$  representa el potencial reversible de celda,  $\eta_{act,a}$  y  $\eta_{act,c}$  los sobrepotenciales por activación anódico y catódico,  $\eta_{ohm}$  el sobrepotencial óhmico y  $\eta_{m,a}$  y  $\eta_{m,c}$  los sobrepotenciales por concentración anódico y catódico, respectivamente.



$$\Delta E = \Delta E_r - \eta_{act,a} - \eta_{act,c} - \eta_{ohm} - \eta_{m,a} - \eta_{m,c} \dots (3)$$

El régimen óhmico es principalmente controlado por la resistencia del electrolito, que en el caso de las IEMFC corresponde a la membrana utilizada.

### 2.2.3 Membranas de transporte catiónico utilizadas en DMFC

Las membranas utilizadas en una DMFC cumplen dos funciones principales: i) actuar como electrolito y permitir el transporte de protones, ii) separar físicamente al combustible del oxidante e impedir el paso del combustible desde el ánodo hacia el cátodo y del oxidante desde el cátodo hacia el ánodo.

#### 2.2.3.1 Membranas tipo ácido perfluorosulfónico (Nafion®)

Actualmente, en el ámbito académico e industrial relacionado a las PEMFC, las membranas preparadas a partir de polímeros perfluorados funcionalizados con grupos ácido sulfónico representan el estado del arte del tema. Uno de los materiales perfluorados más comunes es el Nafion®, polímero fabricado por primera vez por la compañía Dupont en la década de los 60s, utilizando como esqueleto el teflón y funcionalizado con grupos ácido sulfónico<sup>22</sup>. Estos polímeros que contienen grupos iónicos anclados covalentemente a su estructura también son llamados ionómeros.

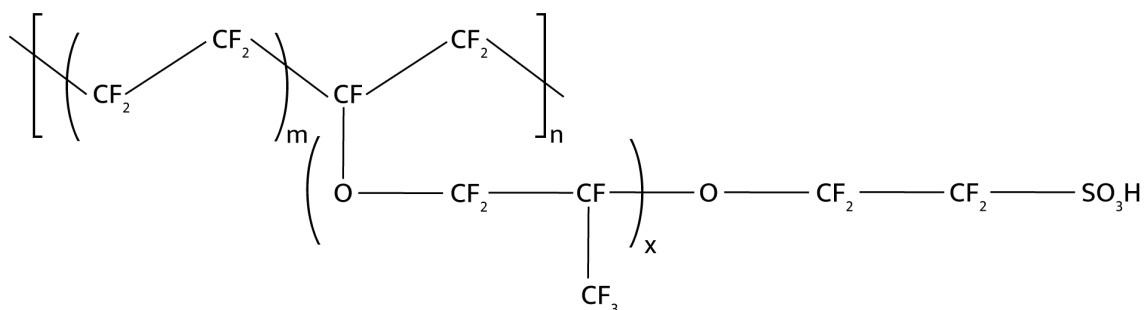


Figura 2.4 Estructura química general del Nafion®.

Una membrana de Nafion® 117 presenta una conductividad de alrededor de 100 mS cm<sup>-1</sup> en condiciones de humedad relativa cercanas al 100 % y 80 °C, la cual es considerada buena para la

aplicación buscada. Además, las estabilidades mecánica y térmica son excelentes para las condiciones de operación de una DMFC de baja temperatura, que trabaja alrededor de los 80 °C. Finalmente, la estabilidad química que presenta, principalmente a ataques por radicales libres que pueden formarse al operar la celda de combustible, es elevada, lo que le confiere una durabilidad superior a 60,000 h<sup>23-27</sup>.

Tabla 2.2. Características de algunas membranas perfluoradas comerciales<sup>23</sup>.

Compañía	Membrana	IEC (meq g <sup>-1</sup> )	Espesor (μm)	Conductividad (mS cm <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>
Asahi	Flemion®	--	150	5.1
Dupont	Nafion® 117	0.9	200	13.3
	Nafion® 901	1.1	400	10.5
Pall RAI Inc.	R-1010	1.2	100	33.3

<sup>a</sup> Determinada a 30 °C y %HR de 100 %

Las características anteriormente descritas, explican la importancia de este material hasta el día de hoy, sin embargo, también presenta grandes desventajas. Entre ellas, una disminución de la conductividad en temperaturas superiores a 80-90 °C, alta permeabilidad a metanol a través de la membrana, además de un alto costo<sup>28-31</sup>. Estas desventajas han promovido la investigación y desarrollo de nuevos materiales y modificaciones al Nafion®, enfocados en subsanar dichos parámetros negativos asociados a dicho polímero.

### **2.2.3.2 Estructura interna de las membranas tipo ácido perfluorosulfónico (Nafion®)**

Los ionómeros presentan una característica particular, donde en una sola estructura se conjuntan secciones hidrofóbicas (esqueleto de teflón en el caso de Nafion®) con secciones iónicas (grupos ácido sulfónico), lo cual al entrar en contacto con el agua, favorece una nano-separación de fases hidrofóbica/hidrofílica, generando una morfología compleja con dos fases, una hidrofílica conductora iónica interconectada con otra fase hidrofóbica que controla la integridad mecánica del material<sup>32</sup>. La morfología interna de las membranas hidratadas tipo Nafion® ha sido objeto de controversia entre la comunidad científica a lo largo de los años<sup>33-35</sup>, sin embargo, es aceptado que dicha morfología es completamente dependiente del grado de hidratación en el que se encuentre la membrana. La morfología de estos materiales ha sido estudiada principalmente a

través de técnicas como SAXS<sup>36,37</sup>, WAXS y SANS, además de técnicas espectroscópicas como FTIR, Raman y RMN, y técnicas de imagen como AFM<sup>38</sup> y TEM<sup>32,32</sup>.

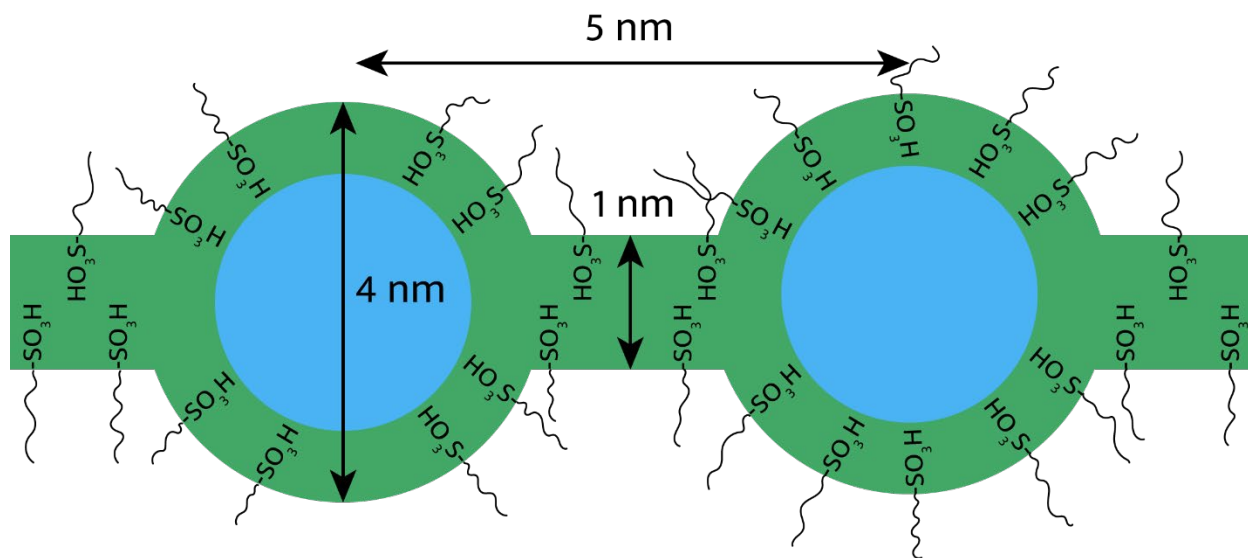


Figura 2.5 Modelo de red de agregados (Cluster-network model) para membranas de Nafion®.

Para Nafion®, uno de los primeros modelos fue propuesto alrededor de 1983 por Gierke *et al*, utilizando técnicas como SAXS y WAXS<sup>34,36</sup>. Este modelo, conocido como “cluster-network model” o modelo de red de agregados se muestra ilustrado en la Figura 2.5. En dicho modelo se sugiere la existencia de agregados iónicos asociados a los grupos sulfonato ( $-SO_3^-$ ) formados a partir de la disociación completa del grupo ácido sulfónico, con  $pK_a = -3.09$  en Nafion® 117<sup>39</sup>. El valor de  $pK_a$  es bajo debido al efecto electroatractor de las cadenas perfluoradas que estabilizan la base conjugada formada. Se propone que dichos agregados iónicos tienen forma casi-esférica con estructura de micela invertida. Considerando que la conductividad protónica existente en dicha estructura es alta, se sugiere una interconexión entre agregados a través de canales estrechos. Además del modelo descrito, se han propuesto diversas opciones en función de la cantidad de agua presente en el interior del polímero. Entre ellas se encuentran agregados poliméricos elongados tipo cilindros, y dominios hidrofílicos con geometría plana de manera local<sup>132,34</sup>.

Para la mayoría de los ionómeros (incluido el Nafion®), los gráficos de SAXS muestran una señal alrededor de  $q = 0.1 - 0.2 \text{ \AA}^{-1}$ , la cual surge del orden asociado a los dominios

hidrofílicos y la separación entre los mismos<sup>40,41</sup>, esta señal es conocida como el pico del ionómero (del inglés, *ionomer peak*). El pico del ionómero es principalmente dependiente de la cantidad de agua presente en la membrana (Figura 2.6), y se observa un crecimiento y desplazamiento de la señal al incrementar la cantidad de agua en el sistema, lo cual indica un hinchamiento a nanoescala de la fase hidrofílica hidratada. También se observa que el ancho a la mitad del pico de la señal disminuye con la hidratación, lo cual es indicativo de una estructura un tanto menos desordenada a escala nanométrica<sup>32</sup>.

Allen et al, estudiaron la morfología de membranas de Nafion® de 100 nm de espesor a través de TEM y crio-TEM, obteniendo la primera reconstrucción 3D de una membrana de Nafion® 117 hidratada a través de una tomografía<sup>33</sup> (Figura 2.7 c y d). En la estructura de la membrana seca (Figura 2.7 a), se observa una separación de fases con dominios esféricos de mayor contraste asociados a los grupos ácido sulfónico, que al hidratarse se genera una interconectividad a través de estructuras tipo canales (Figura 2.7 b). Al realizar la reconstrucción 3D de la morfología hidratada se confirmó la nano-separación de fases bajo estas condiciones y se encontraron dominios hidrofílicos interconectados y ramificados con morfología localmente plana<sup>30</sup> (Figura 2.7 d). Se determinó el espacio interdominio hidrofílico en el orden de  $5.1 \pm 0.5$  nm, valor que concuerda con lo que se ha estudiado en estos sistemas a través de SAXS.

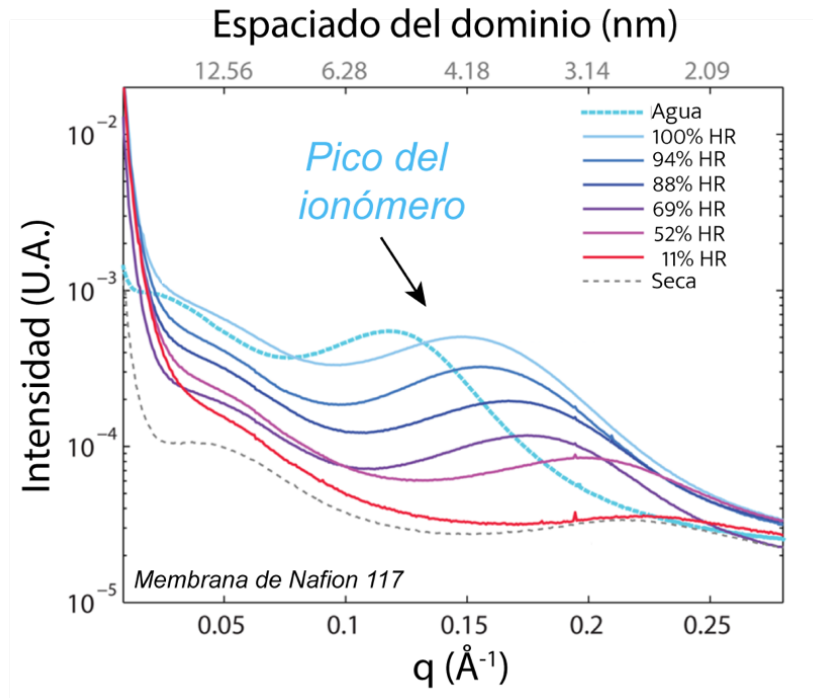


Figura 2.6. Análisis in-situ por SAXS para Nafion® 117 en diferentes condiciones de hidratación a 25 °C<sup>32,42</sup>. El término espaciado del dominio (domain spacing) se refiere a la distancia interdominio existente entre los agregados hidrofílicos presentes en el material<sup>41</sup>.

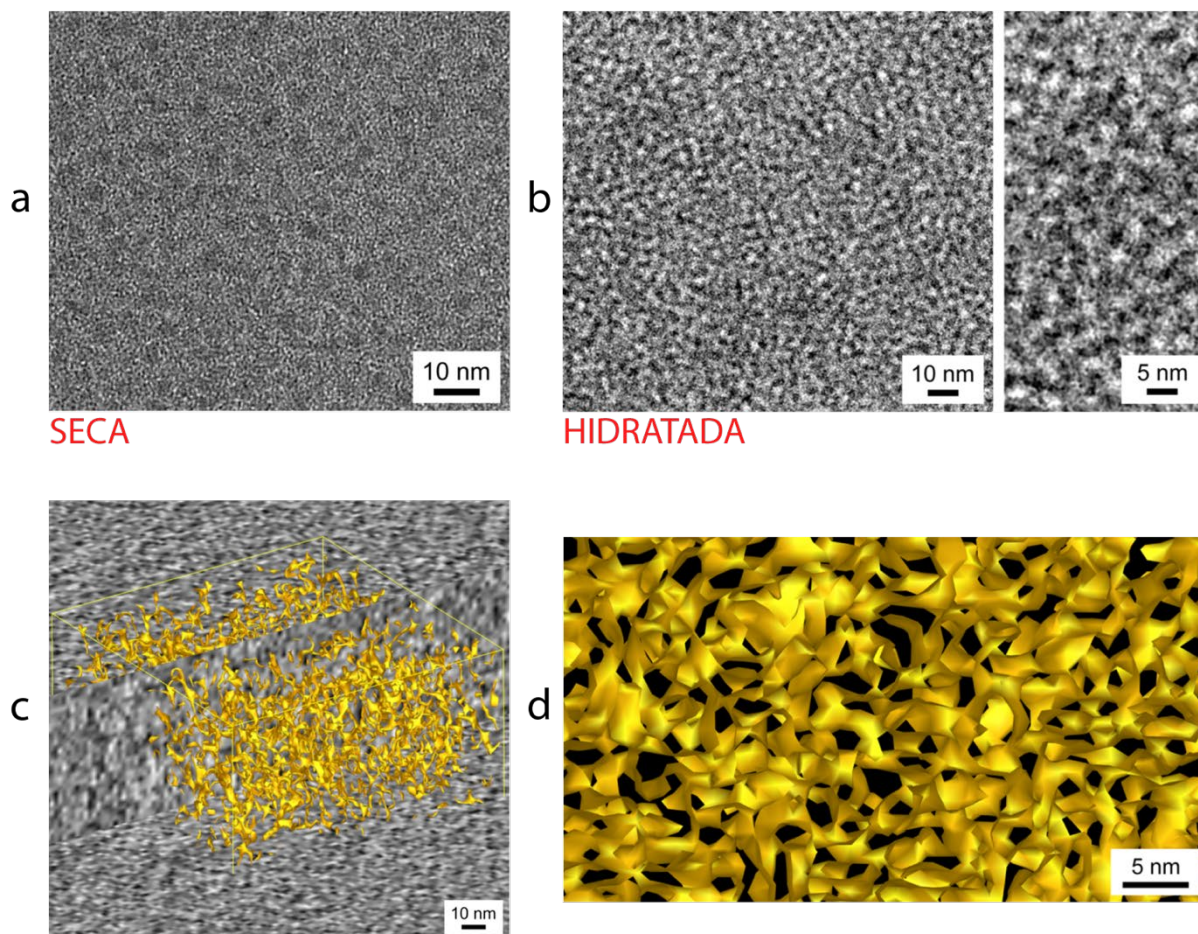


Figura 2.7. Micrografías, tomografías y reconstrucción de la morfología de Nafion® a) Micrografía TEM de campo claro para una membrana seca, b) Micrografía crio-TEM de campo claro para una membrana hidratada, c) Reconstrucción 3D a partir de dos cortes perpendiculares en un tomograma obtenido por crio-TEM para una membrana hidratada, las marcas amarillas representan las zonas hidrofílicas, d) Reconstrucción 3D de la morfología de una membrana de Nafion® hidratada<sup>33</sup>.

### 2.2.3.3 Mecanismo de transporte protónico en membranas

En membranas de intercambio iónico, los protones son transportados a través de los dominios hidrofílicos formados al interior de la membrana. Por lo tanto, el proceso de transporte de protones está relacionado directamente con la cantidad de agua presente al interior de la membrana y con la morfología de esta. De acuerdo con las características químicas de los grupos ácido sulfónico en polímeros tipo Nafion®, la morfología y la separación de fases descrita en la sección 2.2.3.2, en la literatura se describen dos mecanismos principales de conducción protónica: el mecanismo vehicular y el mecanismo de Grotthuss. El mecanismo vehicular o de

difusión *en masa* (Figura 2.8 a), es predominante en bajas condiciones de hidratación, y su coeficiente de difusión en Nafion® tiene un valor calculado de  $D_{H^+} = 1.71 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ <sup>43</sup>. El mecanismo de Grotthuss se ha descrito en medio acuoso, explicando por qué el protón presenta una mayor movilidad iónica comparado con otros iones. Este mecanismo se produce a través de formación y ruptura de puentes de hidrógeno en una red formada por protones en altos estados de hidratación<sup>44</sup> (Figura 2.8 b), por lo que es predominante en altos contenidos de agua al interior de las membranas. Se ha estimado que valor del coeficiente de difusión del protón a través de este mecanismo en Nafion® es de  $D_{H^+} \approx 7 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ <sup>43</sup>.

De acuerdo con lo mencionado anteriormente, de manera general es posible establecer la relación que al incrementar la cantidad de agua al interior de la membrana es posible favorecer el mecanismo de Grotthuss y, por tanto, aumentar el transporte de protones, lo que se traduce en una mayor conductividad protónica de esta.

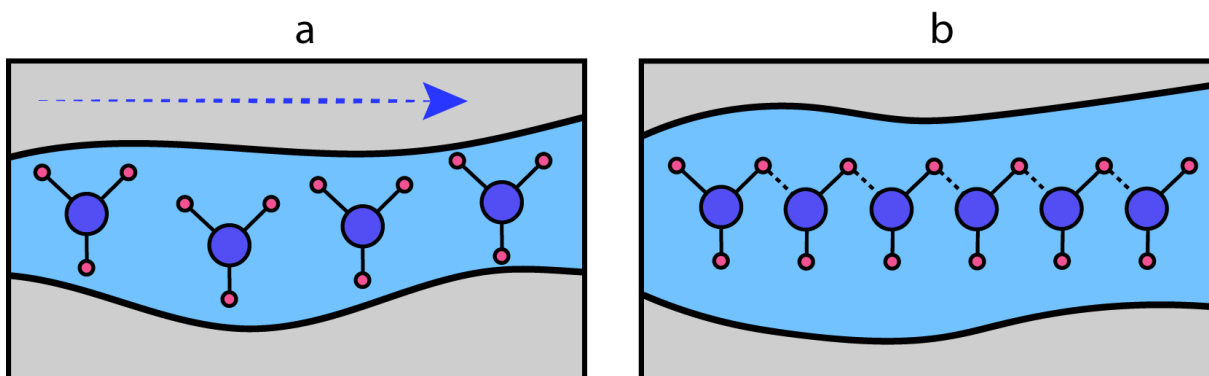


Figura 2.8. a) Mecanismo de transporte protónico tipo vehicular, predominante en bajos estados de hidratación, b) Mecanismo de transporte protónico tipo Grotthuss, predominante en altos estados de hidratación.

#### 2.2.3.4 Materiales alternativos a Nafion®

Las desventajas que presentan el Nafion® y otros ionómeros similares ha impulsado el desarrollo de nuevos materiales para sustituir el uso de Nafion® para estas aplicaciones. Entre ellos se encuentran los polímeros aromáticos no fluorados, como polisulfonas, polibencimidazoles, poliestirenos y poliéter cetonas<sup>23</sup> (Figura 2.9). De manera general, este tipo de polímeros se pueden sintetizar utilizando reactivos disponibles comercialmente, son más baratos y su estructura química permite la incorporación de grupos polares (necesarios para el transporte

iónico) a través de reacciones orgánicas clásicas como la sulfonación, y su reciclaje al terminar su vida útil se puede realizar a través de métodos convencionales<sup>23,45-47</sup>, además presentan una menor permeabilidad a alcoholes como el metanol<sup>48</sup>.

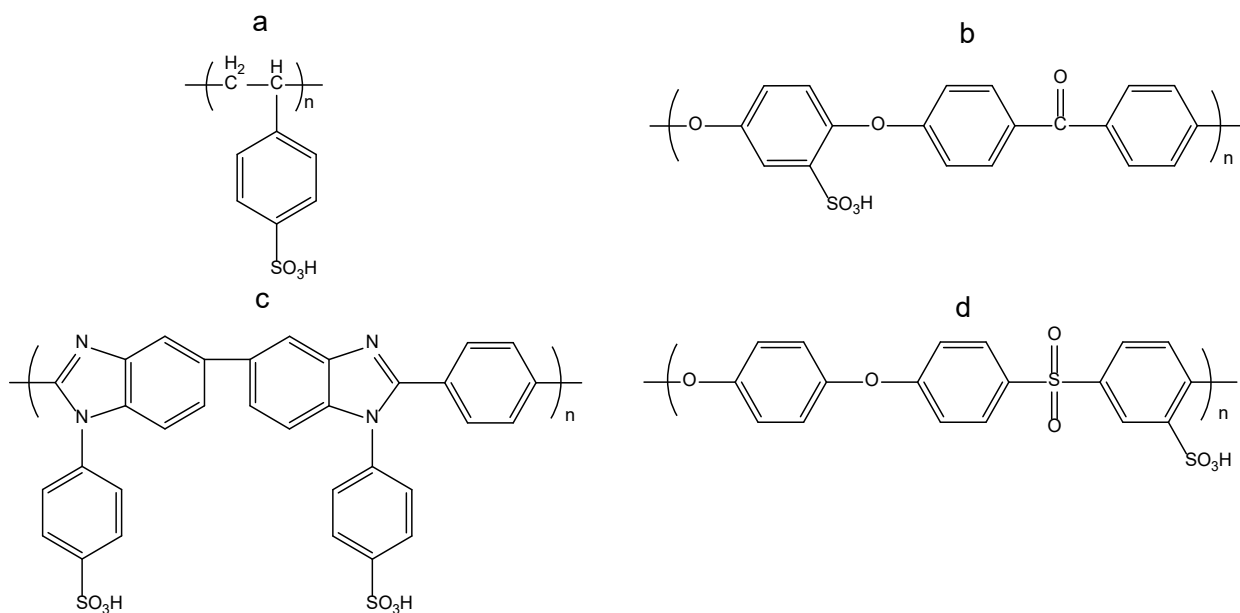


Figura 2.9. Algunas estructuras de polímeros aromáticos sulfonados utilizados en PEMFC y DMFC. a) Poliestireno sulfonado, b) Poliéter éter cetona sulfonada (SPEEK), c) Polibencimidazol arilado sulfonado y d) poliéter éter sulfona<sup>23,49,50</sup>.

Dentro de los polímeros aromáticos no fluorados, una familia de polímeros que ha demostrado poseer buenas características son las poliaril éter cetonas sulfonadas (SPAEEKs por sus siglas en inglés). La poliéter éter cetona sulfonada (SPEEK), ha sido uno de los polímeros más estudiados dentro de esta familia. Este polímero tiene buena resistencia mecánica y térmica<sup>46</sup>, presenta una menor permeabilidad a metanol comparado con Nafion®<sup>51</sup>, y tiene una conductividad comparable o incluso superior a la del Nafion® al incrementar la capacidad de intercambio iónico (IEC) (Tabla 2.3), ya que esto provoca una mayor absorción de agua en la membrana. Sin embargo, estos polímeros sulfonados de primera generación, en general presentan una excesiva absorción de agua que conlleva a un gran hinchamiento<sup>52,53</sup> y a un deterioro progresivo de sus propiedades mecánicas<sup>54</sup>. En algunos casos, el incremento en la IEC provoca que el polímero se disuelva en disoluciones acuosas de metanol o inclusive en agua<sup>55</sup>, por lo que pierde toda aplicación en DMFC.



Debido a las características negativas de la SPEEK, se han diseñado estructuras derivadas de la misma para favorecer la estabilidad y un mejor control regioselectivo en la reacción de post-sulfonación con la finalidad de formar estructuras poliméricas mejor definidas similares a las obtenidas por copolimerización<sup>52,53</sup>. Se han descrito estructuras con grupos colgantes en donde se incorporan regioselectivamente los grupos ácido sulfónico, donde la incorporación de dicho grupo polar en estas cadenas laterales a mayor distancia del esqueleto polimérico puede favorecer la separación de fases hidrofóbica/hidrofílica<sup>56</sup>. Y así, maximizando la diferenciación de fases lograr aumentar la conductividad protónica y disminuir el hinchamiento comparando con la SPEEK y Nafion®<sup>53,57</sup>. Además, algunas estructuras con grupos colgantes ácido sulfónico presentan buena estabilidad al calor, a la hidrólisis y a la oxidación<sup>53,57-59</sup>.

Tabla 2.3. Variación de algunas propiedades de la SPEEK con la IEC<sup>55</sup>

IEC (meq g <sup>-1</sup> )	$\lambda H_2O/$ $SO_3H^a$	WU <sup>b</sup> (%) <sup>c</sup>	Hinchamient o (%) <sup>d</sup>	Conductividad (mS cm <sup>-1</sup> ) <sup>e</sup>	Módulo de elasticidad (MPa)
1.2	2.8	5	2.5	16.43	2000
1.6	4.8	20	12.5	25.14	1550
2.0	8.4	30	17.0	29.37	1200
2.4	22.4	100	34.0	38.56	800

<sup>a</sup>  $\lambda$  representa el número de moléculas de agua asociadas a cada grupo ácido sulfónico.

<sup>b</sup> Absorción de agua

<sup>c</sup> Determinada a temperatura ambiente, después de 24 h de sumergirse en agua.

<sup>d</sup> Medido en el sentido del espesor a temperatura ambiente, después de 24 h de sumergirse en agua.

<sup>e</sup> Determinada a 25 °C y 100 % de HR.

### 2.2.3.5 Membranas híbridas (MHs)

A pesar de que se han logrado mejoras en las propiedades de los materiales poliméricos con aplicación en celdas de combustible, aún se busca optimizar la relación de fases hidrofóbica/hidrofílica para mejorar las propiedades de estos. Una de las estrategias prometedoras para alcanzar dichos objetivos es la preparación de materiales híbridos<sup>60</sup>. Estos materiales se pueden dividir en dos clases: materiales híbridos clase I, donde las fases se mantienen unidas a través de interacciones débiles tipo van der Waals o puentes de hidrógeno, y Materiales híbridos clase II, donde las fases se mantienen unidas a través de interacciones

fuerzas como enlaces covalentes o iónicos<sup>60,61</sup>. Para la modificación de diversos ionómeros, se han estudiado materiales inorgánicos como TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub><sup>24,62</sup>, sílicas<sup>63,64</sup>, aluminosilicatos<sup>65</sup>, entre otros.

Para el caso de la fabricación de membranas híbridas para celdas de combustible, se han estudiado los denominados materiales orgánicos-inorgánicos, en los cuales se combinan las propiedades de ambas fases disimilares en un nuevo material de estructura compleja y características potencialmente mejoradas<sup>62,66</sup>, regularmente a través de métodos experimentales sencillos<sup>67,68</sup>. Generalmente, la fase orgánica polimérica le confiere resistencia mecánica y conductividad iónica al material híbrido, mientras que la fase inorgánica, le provee de resistencia térmica, química y en ocasiones, menor permeabilidad a metanol e hinchamiento<sup>60,62,69</sup>.

Por ejemplo, el Nafion®<sup>®</sup>, al presentar alta permeabilidad a metanol, tiene una limitada aplicación en DMFC. Esto ha llevado a la obtención y estudio de diversos materiales híbridos orgánicos/inorgánicos con objetivo de mejorar esta característica, además de la retención de agua a temperaturas mayores a 80 °C<sup>60,62</sup>. Entre los materiales inorgánicos más utilizados que se han incorporado a Nafion®<sup>®</sup> están los óxidos cerámicos como SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> y ZnO<sub>2</sub><sup>24,60,70</sup>. En general, se ha encontrado que la adición de estos óxidos disminuye la permeabilidad a metanol, lo que se atribuye a la modificación en la morfología y tamaño de los agregados y canales iónicos a través de los cuales se transporta el metanol<sup>70,71</sup>. Sin embargo, este efecto puede afectar la conductividad del material. Otro inconveniente encontrado es que al incrementar la concentración de la fase inorgánica se pueden observar agregados de estos aditivos, disminuyendo la homogeneidad de la dispersión de los mismos en la base polimérica de Nafion®<sup>®</sup>, lo que conlleva a la generación de un material híbrido menos efectivo<sup>24,72</sup>. Asimismo, debido a la notable diferencia química de los componentes orgánicos e inorgánicos, la concentración del componente inorgánico que puede ser incorporada al polímero orgánico tiende a ser baja.

Una opción viable para generar un material híbrido es el uso de polisiloxanos, ya que poseen una fracción inorgánica y una fracción orgánica que además de poder modificarse químicamente, su naturaleza puede favorecer la compatibilidad del polisiloxano con un ionómero, y dicha compatibilidad puede afectar la separación de fases del material híbrido<sup>73</sup>.

Además de lo descrito anteriormente, los entrecruzamientos físico y covalente son estrategias que se han utilizado para conferir estabilidad y disminuir el transporte de metanol a través de membranas con aplicaciones en DMFC<sup>74-76</sup>. Por lo tanto, es posible sintetizar una red de polisiloxanos entrecruzados que al conjuntarse con un polímero sulfonado lineal genere una red híbrida semi-interpenetrante, cuya arquitectura y naturaleza química permita obtener un material con propiedades mejoradas en vista de su aplicación en DMFC.

### 2.3 Celdas de combustible de metanol directo alcalinas (DMAFC)

Las celdas de combustible alcalinas de metanol directo (DMAFC) representan una alternativa a las DMFC; el principio de operación es similar a lo descrito en las secciones 2.1 y 2.2. La diferencia radica en que el electrolito polimérico utilizado es una membrana de intercambio aniónico, donde el anión que se transporta a través de la membrana es  $\text{OH}^-$  (Figura 2.10).

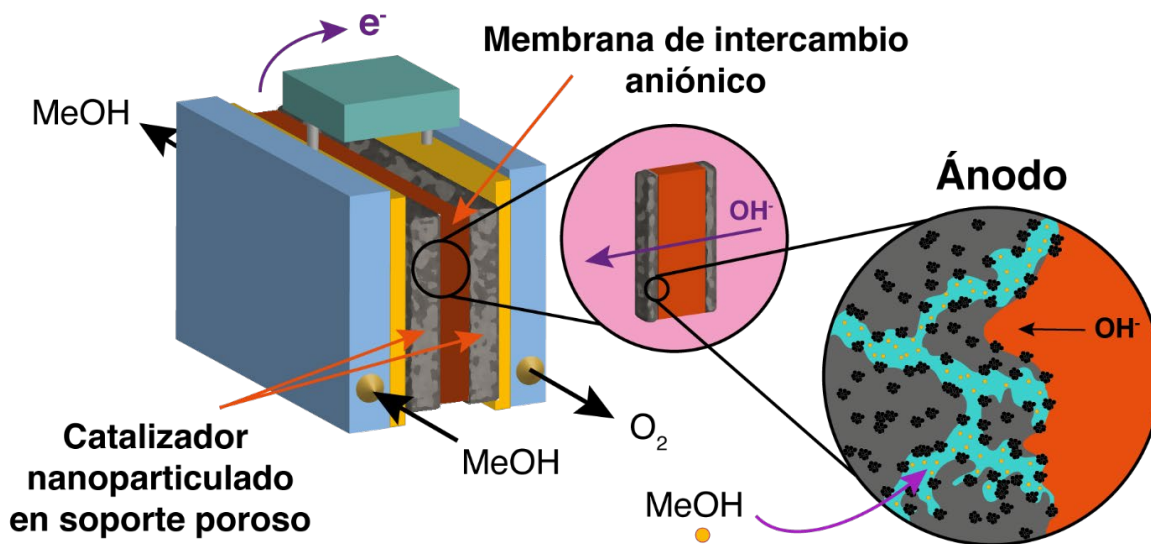
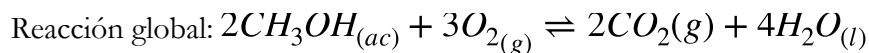
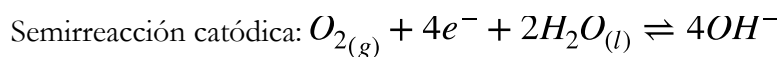
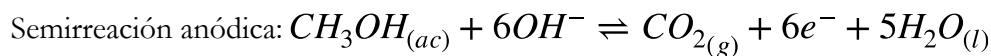


Figura 2.10. Esquema de una celda de combustible de metanol directo alcalina con membrana de transporte aniónico.

En los últimos años se ha notado un incremento en el interés en este tipo de celdas de combustible debido a que presentan ciertas ventajas comparadas con PEMFC. Como se mencionó en la sección 2.2.1, una de las más importantes es que la ORR presenta un menor sobrepotencial en medio alcalino que en medio ácido, haciendo posible utilizar una menor carga de catalizadores basados en platino y metales de su grupo, e inclusive omitir el uso de estos costosos metales<sup>11,58,59</sup> y, por lo tanto, disminuir sustancialmente el costo del dispositivo y promover su comercialización.

### 2.3.1 Membranas de intercambio aniónico

Impulsada por lo descrito anteriormente, ha surgido una necesidad de desarrollar membranas de intercambio aniónico con propiedades similares a las que se esperan para membranas de intercambio protónico, es decir, alta conductividad iónica, alta estabilidad química, térmica y mecánica, así como una baja permeabilidad al combustible utilizado<sup>78-80</sup>. Sin embargo, se han encontrado principalmente dos problemas con estas membranas: Presentan una baja conductividad iónica (Figura 2.11) y baja estabilidad química en medio alcalino en la temperatura de operación de la celda<sup>79,81</sup>.

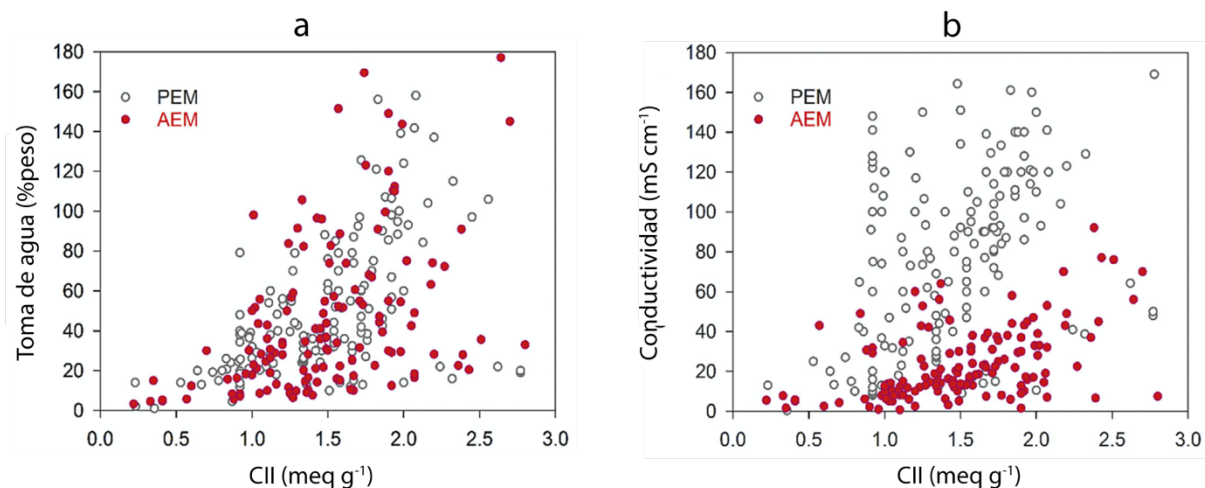


Figura 2.11. Comparación de la absorción de agua (a) y la conductividad (b) medidas a  $\sim 30$  °C. Los datos mostrados para las AEM están acotados de 2016-2018<sup>18</sup>.

La falta de estabilidad química es atribuida principalmente a un ataque sobre el grupo funcional catiónico anclado covalentemente al esqueleto polimérico. El grupo funcional más estudiado son sales de alquilamonio, pero se sabe que pueden sufrir degradaciones en medio básico por

diferentes mecanismos, entre ellos, eliminación de Hofmann (E2) y sustitución nucleofílica ( $S_N2$ )<sup>82-84</sup> (Figura 2.12). Por lo tanto, algunos de los principales retos son mejorar la estabilidad de los grupos catiónicos en medios básicos y altas temperaturas<sup>82,84,85</sup> y aumentar la conductividad de los materiales sintetizados. Para la fabricación de membranas de intercambio aniónico (AEMs) se han utilizado esqueletos de poliéter sulfonas<sup>86</sup>, polibencimidazoles<sup>87</sup>, poliéter cetonas aromáticas<sup>88-90</sup> y otros polímeros como poliestireno y óxidos de polifenileno<sup>91</sup> funcionalizados con grupos catiónicos. El uso de imidazolios sustituidos como grupo catiónico, ha mostrado tener propiedades prometedoras. La sustitución apropiada del anillo permite obtener una estructura estable en medios básicos en temperaturas de hasta 80 °C en KOH (5 F) por 30 días sin mostrar degradación apreciable<sup>92,93</sup>.

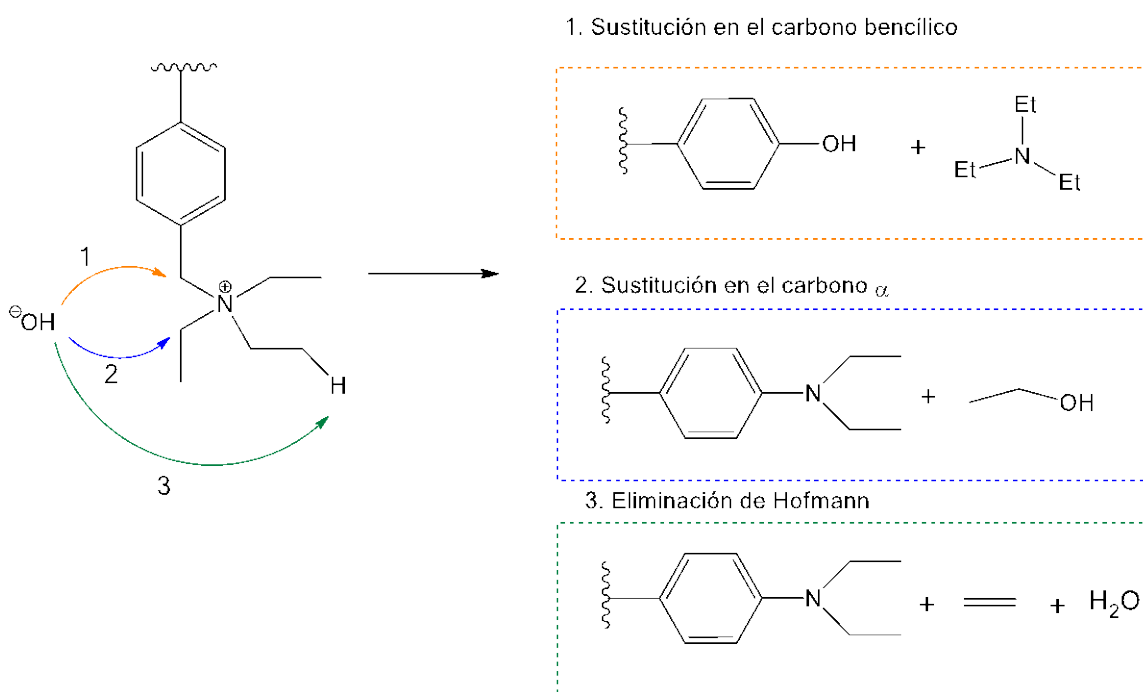


Figura 2.12. Algunos de los mecanismos de degradación propuestos para membranas de intercambio aniónico con sales de amonio cuaternaria bencílicas como grupos catiónicos. Modificado de Gottesfeld et al<sup>18</sup>.

### **3. Hipótesis**

La adición de una fase de polisiloxanos entrecruzada a polímeros de intercambio iónico generará redes híbridas orgánicas-inorgánicas semi-interpenetrantes, a partir de las cuales se podrán formar membranas. El carácter hidrofóbico de la fase de polisiloxanos modificará la relación entre los dominios hidrofóbico-hidrofílicos en dichas membranas, alterando la morfología interna del material y por ende, las propiedades de transporte de protón y metanol del material prístino. Se espera que la adición de la fase de polisiloxanos provea al material de propiedades mejoradas, alcanzando un mejor desempeño en una celda de combustible de metanol directo.

## 4. Objetivos

### 4.1 Objetivo general

Desarrollar y evaluar membranas híbridas de intercambio iónico a base de los polímeros orgánicos Nafion®, PEEKK y una red orgánica-inorgánica de polisiloxanos con aplicación en celdas de combustible de metanol directo.

### 4.2 Objetivos específicos

1. Sintetizar membranas híbridas de transporte protónico a base de Ph-SPEEKK y Nafion® y una fase orgánica-inorgánica de polisiloxanos en diferentes concentraciones, optimizando el espesor de las membranas a un valor menor a 120  $\mu\text{m}$ .
2. Sintetizar y caracterizar una serie de polímeros de intercambio aniónico a base de PEEKK con una sal de amonio cuaternaria.
3. Caracterizar estructura y propiedades de las membranas preparadas a través de técnicas analíticas como RMN-<sup>29</sup>Si, FTIR-ATR, TGA, DSC, XRD y SEM.
4. Determinar el coeficiente de difusión de metanol en las membranas sintetizadas.
5. Evaluar la conductividad de las membranas a diferentes temperaturas y humedades relativas.
6. Evaluar el desempeño de las membranas con mejores propiedades en una celda de combustible de metanol directo.

## 5. Metodología Experimental

### 5.1 Preparación de la fase de polisiloxanos (PSP)

#### 5.1.1 Reactivos

PDMS (99 %, 550 Mn, Aldrich), feniltrimetoxisilano (PTMS, 97 %, ABCR), tetraetilortosilicato (TEOS, 98 %, ABCR), isopropanol (99.5 %, Química Meyer), THF (99.9 %, J.T. Baker), HCl (37 %, Reactivo ACS).

#### 5.1.2 Proceso de síntesis tipo sol-gel

La preparación del polímero orgánico-inorgánico se basó en un proceso sol-gel reportado por Huang et al<sup>24</sup>, con algunas modificaciones (Figura 5.1). Se prepararon tres PSP distintas, sin entrecruzante (PSP-PDMS) preparada *in-situ* utilizando como catalizador del proceso sol-gel los grupos ácido sulfónico de los ionómeros estudiados, y dos PSP entrecruzadas con TEOS (PSP-T) o PTMS (PSP-P).

##### 5.1.2.1 PSP-PDMS *in-situ* (PSP-PDMS)

La PSP sin entrecruzar se preparó al adicionar directamente a una disolución del ionómero adecuado, Ph-*m*-SPEEKK (2.5 % m/v) o Nafion® 117 (5 % m/v), un 30 % en peso de PDMS respecto al polímero sulfonado. Se dejó agitar por 2 h a temperatura ambiente. El proceso sol-gel es activado por los grupos ácido sulfónico de los polímeros orgánicos correspondientes.

##### 5.1.2.2 PSP-TEOS (PSP-T)

En un matraz bola de 25 mL, se agregaron 1 g de PDMS, 0.5 g de entrecruzante (TEOS), 2-propanol (993  $\mu$ L) y THF (248  $\mu$ L) como agentes homogeneizadores, agua (86  $\mu$ L) y HCl (22  $\mu$ L) como catalizador (0.11 equivalentes respecto al entrecruzante). La mezcla de reacción se mantuvo a reflujo por 20 min.



### 5.1.2.3 PSP-PTMS

En un matraz bola de 25 mL, se agregaron 1 g de PDMS, 0.5 g de entrecruzante (PTMS), 2-propanol (1042  $\mu$ L) y THF (261  $\mu$ L) como agentes homogeneizadores, agua (68  $\mu$ L) y HCl (22  $\mu$ L) como catalizador (0.11 equivalentes respecto al entrecruzante). La mezcla de reacción se mantuvo a reflujo por 40 min.

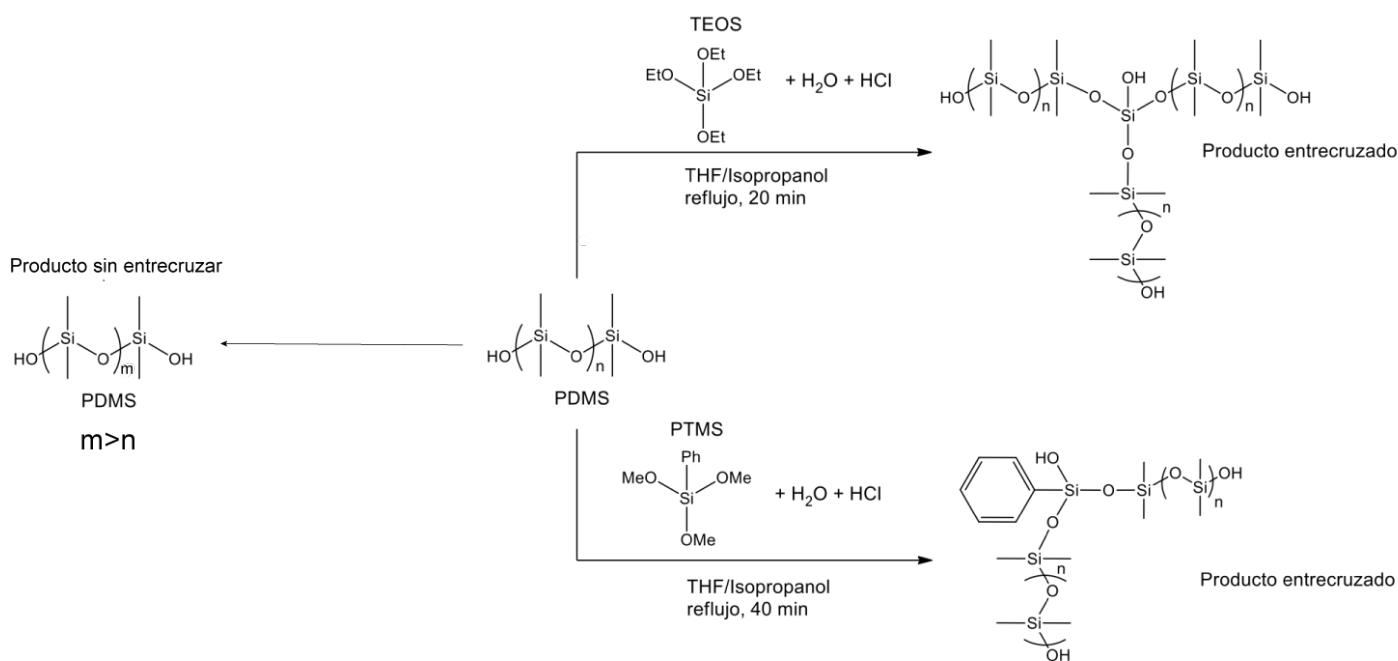


Figura 5.1 Esquema para la preparación de las fases de polisiloxanos entrecruzadas PSP-T y PSP-P.

## 5.2 Preparación de membranas de intercambio catiónico

### 5.2.1 Reactivos

Los siguientes reactivos se utilizaron tal y como se recibieron: Nafion® 117 (disolución, Sigma-Aldrich, 5 %), PEEK (Polysciences), 2-fenilhidroquinona (Sigma-Aldrich, 98 %), 1,3-bis(4-fluorobenzoil)benceno (Sigma-Aldrich, 98 %),  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (Meyer, 99 %), tolueno (J. T. Baker, 99 %), dimetilacetamida (DMAc, Sigma-Aldrich, 99 %), etanol (J. T. Baker, 99 %),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (J. T. Baker, 97.8 %), dimetilsulfóxido (DMSO, Sigma-Aldrich, 99 %), metanol (J. T. Baker, 99 %).

### 5.2.2 Membranas poliméricas de SPEEK

### 5.2.2.1 Sulfonación de SPEEK

Se realizó la sulfonación de la PEEK (Figura 5.2) de acuerdo con lo reportado por Ruíz Segura<sup>95</sup>. Se pesaron 10.0 g de polímero previamente seco a 100 °C por 24 h y se disolvió en 250 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado. La mezcla de reacción se dejó con agitación a temperatura ambiente por 31 h, posteriormente el producto se precipitó en hielo y se lavó con agua hasta pH neutro. El polímero se secó a 70 °C por 60 h.

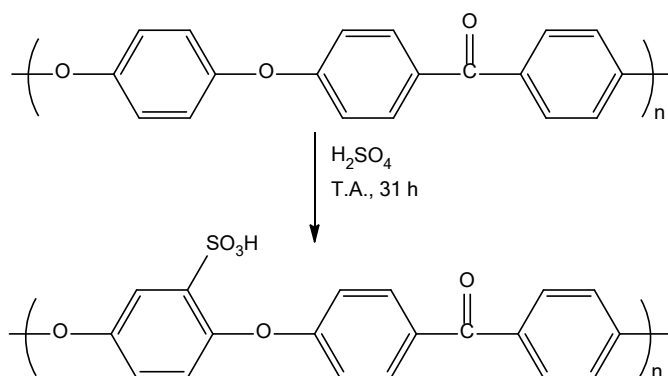


Figura 5.2 Reacción de sulfonación de la PEEK

### 5.2.2.2 Preparación de membranas poliméricas de SPEEK

A partir de un polímero sulfonado con anterioridad ( $IEC = 1.80 \text{ meq g}^{-1}$ ), se prepararon membranas por el método de evaporación del disolvente. Se prepararon disoluciones al 2.5 y 5.0 % m/v de SPEEK (a) 250 mg/ 10 mL (b) 500 mg/10 mL, utilizando DMSO como disolvente; las disoluciones se agitaron por 24 h, se filtraron y se colocaron en una caja Petri de vidrio. Las disoluciones se secaron bajo tres condiciones distintas, (a) en una estufa Binder VD 23-UL a 40 °C bajo atmósfera de N<sub>2</sub>, (b) a 70 °C en vacío y (c) en una parrilla de calentamiento al aire a 40 °C.

## 5.2.3 Membranas poliméricas e híbridas de Ph-*m*-SPEEKK

### 5.2.3.1 Síntesis de Ph-*m*-PEEKK

La síntesis del polímero Ph-*m*-PEEKK (Figura 5.3) se realizó en un matraz bola de 1 L con 2 bocas equipadas con trampa de Dean Stark y entrada para N<sub>2</sub>, se adicionaron 23.0 g (0.12 mol) de 2-fenilhidroquinona y 250 mL de tolueno seco junto con 125 mL de DMAc. Además de 21.8 g (0.16 mol) de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> como base para facilitar la desprotonación del grupo fenol de la 2-fenilhidroquinona y favorecer su nucleofilicidad. La mezcla se calentó a 90 °C por 30 min. Una vez finalizado este tiempo se añadieron 39.5 g (0.12 mol) de 1,3-bis(4-fluorobenzoyl)benceno y 125 mL de DMAc más. Se colocó a reflujo por 9 h; se destiló la mezcla azeotrópica tolueno/agua, se agregaron 250 mL de DMAc y se dejó a reflujo por 63 h. El producto se precipitó en etanol y se lavó varias veces en una mezcla etanol:agua 1:1 en caliente. Finalmente se secó en estufa a vacío a 70 °C por 72 h.

### 5.2.3.2 Sulfonación de Ph-*m*-PEEKK

La sulfonación del polímero (Figura 5.3) se llevó a cabo pesando 10.0 g de Ph-*m*-PEEKK y agregando 250 mL de ácido sulfúrico concentrado como agente sulfonante. La mezcla de reacción se dejó en agitación mecánica utilizando una propela de teflón, probando dos condiciones distintas, (a) 275 y (b) 430 rpm por 9 h, posteriormente se precipitó en hielo y se lavó hasta alcanzar pH neutro. Finalmente, se secó a 70 °C por 24 h en vacío.

### 5.2.3.3 Preparación de membranas poliméricas de Ph-*m*-SPEEKK

En un vaso de teflón, se disolvieron aproximadamente 0.2 g de Ph-*m*-SPEEKK en 10 mL de DMSO y se dejó agitar por 24 h. La disolución se filtró, se vertió en una caja Petri de teflón y el disolvente se evaporó a 70 °C y vacío por 48 h. Transcurrido dicho tiempo, se retira de la caja Petri, se sumerge en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 M para extraer al DMSO que se encuentre ocluido en el interior de la membrana<sup>96</sup>. Posteriormente se enjuaga y se almacena en agua desionizada hasta su uso.

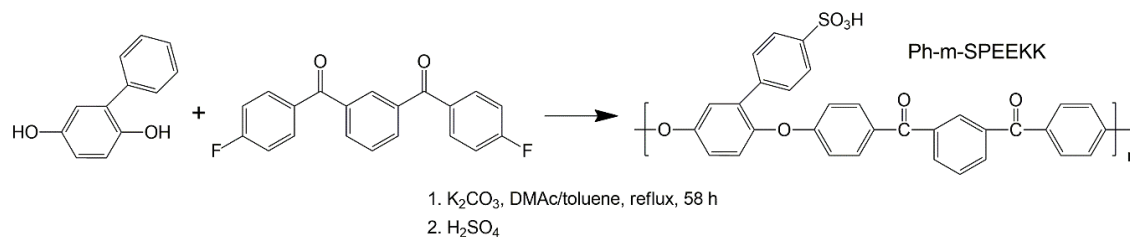


Figura 5.3 Esquema de reacción para la síntesis de Ph-*m*-SPEEKK

#### 5.2.3.4 Preparación de membranas híbridas de Ph-*m*-SPEEKK

En un vaso de teflón, se disolvieron aproximadamente 0.2 g de Ph-*m*-SPEEKK en 8 mL de DMSO y se dejó agitar por 24 h. Por otro lado, se preparó la PSP correspondiente, se agregó y agitó por 2 h. La mezcla se filtró, se vertió en una caja Petri de Teflón y el disolvente se evaporó a 60 °C y vacío. Transcurrido dicho tiempo, se retira de la caja Petri, se sumerge en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 M para extraer al DMSO que se encuentre ocluido en el interior de la membrana<sup>96</sup>. Posteriormente se enjuaga y se almacena en agua desionizada hasta su uso.

#### 5.2.4 Nafion® 117. Membranas poliméricas e híbridas

##### 5.2.4.1 Preparación de membranas poliméricas e híbridas de Nafion 117 y PSP

Las membranas poliméricas e híbridas se prepararon por el método de evaporación del disolvente. Se pesaron 5.0 g de disolución de Nafion® 117 a los cuales se les agregó la cantidad de PSP necesaria ( $C_{PSP} = 0, 10, 20, 30$  y  $40$  % en peso). Posteriormente se colocaron a 35 °C y vacío por 24 h para una evaporación suave del disolvente. Transcurrido dicho tiempo las membranas se depositan en la parte inferior de la caja Petri, se retiraron cuidadosamente de la caja y posteriormente se les dio un tratamiento térmico a 70 °C y vacío por 24 h para eliminar el disolvente del interior de la membrana.

En las siguientes secciones las membranas híbridas se describirán como N/PSP-PDMS/Y, N/PSP-T/Y y N/PSP-P/Y, donde Y representa el porcentaje en peso de PSP en la membrana.

### 5.3 Preparación de membranas de intercambio aniónico

#### 5.3.1 Reactivos

Los siguientes reactivos se utilizaron tal y como se recibieron: metilhidroquinona (Aldrich, 99 %), 1,3-bis(4-fluorobenzoil)benceno (Aldrich, 98 %), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (Meyer, 99 %), peróxido de dibenzilo (BPO, Aldrich, 98 %), trimetilamina (TMA, Aldrich, 25 % en agua) cloroformo (99.9 %, J. T. Baker ), diclorometano (J. T. Baker, 99.9 %), 1,2-dicloroetano (J. T. Baker, 99.9 %),

1,1,1-tricloroetano (J. T. Baker, 99.9 %), 1,2-diclorobenceno (DCB, J. T. Baker, 99.9 %). El cloroformo se destiló y se utilizó inmediatamente, la *N*-bromosuccinimida (NBS, Aldrich, 99 %) se recristalizó de agua antes de usar. Los siguientes disolventes fueron secados, previo a su uso: tolueno (J. T. Baker, 99.9 %) seco con Na/benzofenona, *N,N*-dimetilacetamida (DMAc, Aldrich, 99 %) y CHCl<sub>3</sub> con malla molecular de 4 Å.

### 5.3.2 Síntesis de Ph/Me-m-PEEKK

La síntesis del polímero Ph/Me-m-PEEKK (Figura 5.4) se realizó en un matraz bola de 1 L con 2 bocas equipadas con trampa de Dean Stark y entrada para N<sub>2</sub>, se adicionaron 11.7 g (0.09 mol) de 2-metilhidroquinona y 15.0 g (0.11 mol) de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> con 290 mL de DMAc. Se dejó en agitación bajo atmósfera de nitrógeno por 16 h a 500 rpm. Posteriormente se agregaron 110 mL de tolueno seco, 30.7 g (0.09 mol) de 1,3-bis(4-fluorobenzoi)l)benzeno y 100 mL de DMAc. La mezcla de reacción se colocó a reflujo por 3 h, se destiló la mezcla azeotrópica tolueno/agua, se agregó DMAc hasta completar 500 mL de volumen total y se colocó a reflujo por 19 h más. Se apagó el calentamiento y se dejó en agitación toda la noche. El producto se precipitó en etanol y se lavó varias veces en una mezcla etanol:agua 1:1 en caliente. Finalmente, se secó en estufa a vacío a 70 °C por 72 h.

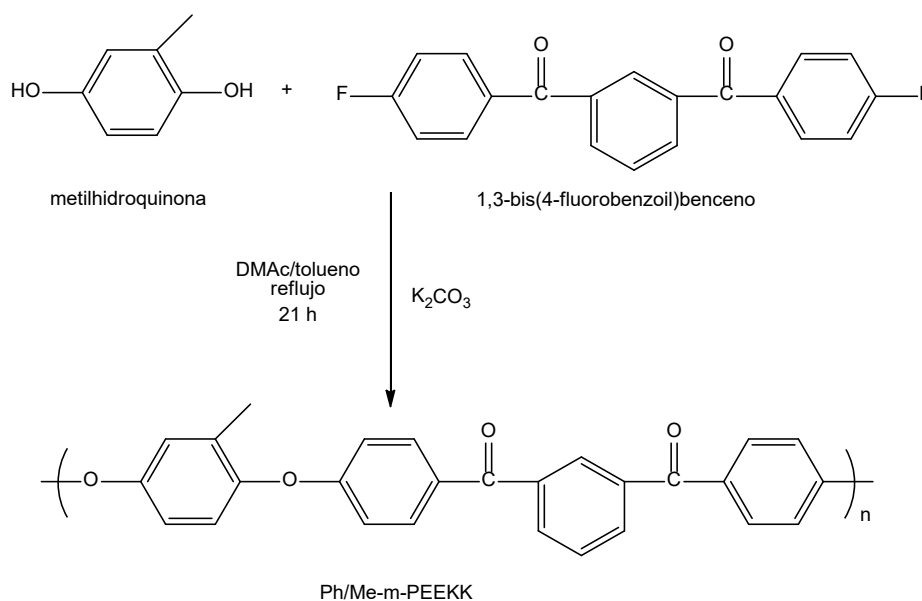


Figura 5.4 Reacción de síntesis del polímero Ph/Me-m-PEEKK.

### 5.3.3 Bromación de Ph/Me-m-PEEKK

La bromación bencílica del polímero Ph/Me-m-PEEKK (Figura 5.5) se realizó utilizando *N*-bromosuccinimida (NBS) como agente bromante. De manera general, se pesó una cantidad adecuada del polímero Ph/Me-m-PEEKK sintetizado previamente y se disolvieron en 25 mL de un disolvente adecuado, se evaluaron CHCl<sub>3</sub>, 1,2-dicloroetano, 1,1,1-tricloroetano, 1,2-diclorobenceno y 1,1,2,2-tetracloroetano. Se probaron diferentes concentraciones de polímero Ph/Me-m-PEEKK, NBS y BPO, para optimizar la obtención del polímero monobromado en posición bencílica. La reacción se dejó a reflujo en un bloque de calentamiento con agitación magnética por un tiempo variable. Una vez obtenido, el producto Ph/Br-m-PEEKK se precipitó en 200 mL de MeOH y se lavó varias veces con una mezcla metanol:agua 1:1. El polímero se dejó secar en la estufa a 40 °C en vacío por 24 h. El procedimiento sintético se detalla en la sección “Resultados y discusión”.

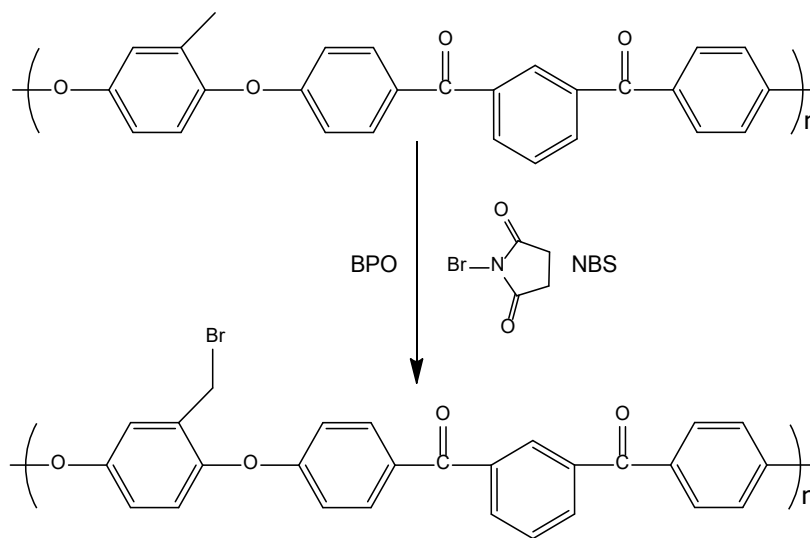


Figura 5.5 Reacción de bromación del polímero Ph/Me-m-PEEKK.

### 5.3.4 Preparación de membranas poliméricas de Ph/Br-m-PEEKK

Las membranas poliméricas de Ph/Br-m-PEEKK se prepararon mediante el método de evaporación del disolvente. Agregando 0.2 g de polímero Me/Br-m-PEEKK en 10.0 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bajo agitación por 2 h. Posteriormente, se transfirió a una caja de Petri de vidrio y se evaporó a 30 °C en vacío por 24 h.

### 5.3.5 Sustitución nucleofílica de Ph/Br-m-PEEKK con TMA

Una membrana de Ph/Br-m-PEEKK se sumergió en una disolución de TMA por 48 h, se observó un cambio gradual a un color amarillo. La membrana Ph/N-m-PEEKK formada se lavó repetidamente con agua destilada hasta que desapareció el olor de la amina y hasta pH neutro. Se dejó secar a 70°C bajo atmósfera de N<sub>2</sub> por 24 h. Posteriormente, se trató con una disolución de KOH 1 M por 24 h para intercambiar el anión Br<sup>-</sup> por OH<sup>-</sup> (Figura 5.6).

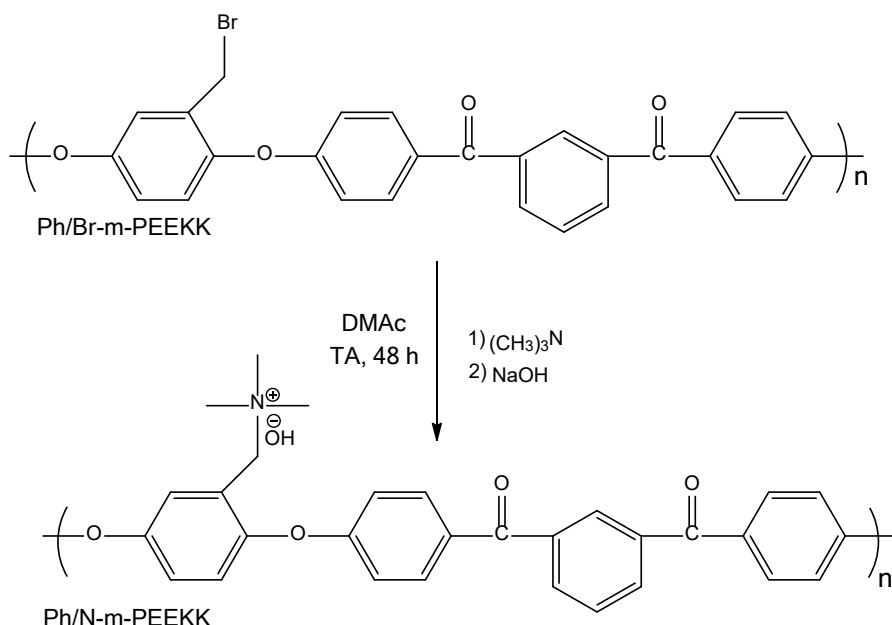


Figura 5.6 Reacción de sustitución nucleofílica e intercambio iónico para preparar el polímero Ph/N-m-PEEKK.

## 5.4 Caracterización de los polímeros, PSP y membranas

### 5.4.1 Absorción de agua (% WU) y absorción de metanol (% MU)

La absorción de agua e hinchamiento se calculó con la ecuación 4, donde  $m_S$  representa la masa de la membrana seca (24 h a 70 °C) y  $m_H$  la masa de la membrana hidratada. El proceso de hidratación consistió en sumergir el material en agua desionizada a una temperatura y tiempo determinados. Antes de pesarlas se secaron con un paño de papel (sin pelusa) presionando ligeramente la membrana para eliminar el agua superficial.

$$\% WU = \frac{m_H - m_S}{m_S} \times 100 \% \quad \dots (4)$$

La absorción de metanol se determinó siguiendo una metodología análoga, sumergiendo las membranas en una disolución de metanol 5 mol L<sup>-1</sup>.

#### 5.4.2 Espectroscopía de infrarrojo de transformada de Fourier (FTIR-ATR)

Los espectros de IR de las muestras fueron obtenidos utilizando un espectrómetro Perkin Elmer Spectrum GX. Como técnica de presentación de la muestra se usó un aditamento de reflectancia total atenuada (ATR) DureSamp IR II (SensIR Technologies) el cual cuenta con un diamante que se pone en contacto con la muestra. Las muestras, se escanearon 20 veces en un intervalo de 600-4000 cm<sup>-1</sup> con una resolución de 4 cm<sup>-1</sup>. Las correcciones de ATR, línea base y suavizado de los espectros se realizaron a través del software QUANT versión 4.51.

##### 5.4.2.2 Microscopía FTIR-ATR

Se realizó el mapeo de un área de 500x500 μm<sup>2</sup> de una membrana Ph/Br-m-PEEKK, obteniendo el espectro de FTIR con la técnica de reflectancia con una resolución de 45 μm aproximadamente. Como soporte se utilizó una placa de Au y como blanco aire.

#### 5.4.3 Resonancia magnética nuclear (RMN)

##### 5.4.3.1 RMN-<sup>1</sup>H y RMN-<sup>13</sup>C en disolución

Los espectros de RMN-<sup>1</sup>H y RMN-<sup>13</sup>C en disolución se obtuvieron en un espectrómetro Varian Unity Inova VNMRS de 400 MHz.

##### 5.4.3.2 RMN-<sup>29</sup>Si en estado sólido

Los espectros de RMN-<sup>29</sup>Si en estado sólido se obtuvieron a en un espectrómetro Varian Unity Inova VNMRS de 400 MHz utilizando la técnica “High Performance Decoupling Magic Angle Spinning (HPDEC-MAS).

#### 5.4.4 Capacidad de intercambio iónico (IEC)



#### 5.4.4.1 Análisis elemental

Para el caso de las membranas de intercambio protónico aromáticas, se utilizó un analizador de C, H, N y S Perkin Elmer 2400 y la IEC se calculó con la ecuación 5<sup>97</sup>, donde % S representa el contenido de azufre en las muestras. Los resultados presentados son resultado de un análisis cuadruplicado.

$$IEC \left( \frac{meq}{g} \right) = \frac{(\% S \div 100)}{32} \times 1000 \quad \dots (5)$$

El grado de sulfonación (% GS) se calculó con la ecuación 6<sup>98</sup> donde  $M_M$  representa la masa molecular del monómero utilizado y  $M_{SO_3H}$  la masa molecular del grupo ácido sulfónico.

$$GS (\% mol) = \frac{M_M \times IEC}{1000 - (M_{SO_3H} \times IEC)} \times 100 \quad \dots (6)$$

#### 5.4.4.2 Titulación

Se pesó 1.0 g de polímero sulfonado seco y se colocó en contacto con 30 mL de una disolución de NaCl (1 F) por 24 h para favorecer el intercambio iónico de H<sup>+</sup> en el polímero a la disolución, posteriormente se titula en presencia del polímero con una disolución normalizada de NaOH utilizando fenolftaleína como indicador.

#### 5.4.5 Microscopía de barrido electrónico (SEM)

Las micrografías de SEM se obtuvieron en un microscopio JEOL JSM-6510LV en un modo de bajo voltaje de 5 kV.

#### 5.4.6 Análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Para TGA, se utilizó un programa de calentamiento de 10 °C min<sup>-1</sup> en atmósfera de N<sub>2</sub>, de 50-800 °C, con la finalidad de determinar la estabilidad térmica de los polímeros sulfonados utilizados.

Para DSC, se utilizó un programa de calentamiento de 10 °C min<sup>-1</sup> en atmósfera de N<sub>2</sub>, de 50-250 °C, con la finalidad de determinar la temperatura de transición vítrea (T<sub>g</sub>) de los polímeros sulfonados utilizados.

#### 5.4.7 Difracción de rayos X (XRD)

Los patrones de XRD se obtuvieron en un difractómetro Rigaku Ultima IV con una fuente de Cu K $\alpha$  ( $\lambda= 1.5406 \text{ \AA}$ ) y un porta-muestra de silicio.

#### 5.4.8 Determinación del coeficiente de difusión de metanol

El coeficiente de difusión de metanol (D) en las membranas poliméricas de Ph-*m*-SPEEKK, Nafion® 117 y demás MHs fue determinado a 20 y 60 °C con concentraciones de metanol 5 mol L<sup>-1</sup>. Dicho parámetro se obtuvo a través de experimentos de transporte en una celda de dos compartimentos con una ventana circular de 4.2 cm de diámetro. El compartimento de alimentación se llenó con 90 mL de disolución de metanol y el compartimento de recuperación con 90 mL agua desionizada. El contenido de ambos compartimentos se agitó mecánicamente y la temperatura del sistema se controló con un baño térmico. Se tomaron muestras de 0.5 mL de cada compartimento cada hora por total de 5 h.

Para calcular el valor de D, se utilizó la ecuación <sup>799,100</sup>. Donde K<sub>A</sub> representa la pendiente del perfil de transporte de metanol en función del tiempo para el compartimento de alimentación, *l* el espesor de la membrana, *V* el volumen de disolución (90 mL), *A* el área de contacto membrana-disoluciones y C<sub>0</sub> la concentración de metanol inicial.

$$D \left( \frac{cm^2}{s} \right) = - \frac{K_A \cdot l \cdot V}{A \cdot C_0} \dots (7)$$

La concentración de metanol se determinó a través de refractometría utilizando un equipo Anton Paar Abbemat 350, a partir de una curva de calibración directa.

#### 5.4.9 Determinación de la conductividad de las membranas

La conductividad se determinó a través de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS por sus siglas en inglés), utilizando una celda de 4 puntos/2 electrodos, bajo diferentes condiciones de temperatura y humedad relativa. Se utilizó un equipo Solartron 1260 en modo “Stand Alone” como analizador de frecuencias de respuesta y el equipo MTS-740 (Scribner Associates) el cual controla la temperatura y humedad relativa de la celda electroquímica.

#### **5.4.9.1 Preparación de la muestra y montaje de la celda**

Dos electrodos difusores de gas (GDEs, ELAT 1400, Fuel Cells Inc) de tela de carbón con una capa de carbón microporoso, se fijaron con tinta de carbón conductora a la superficie de los electrodos de platino. Posteriormente una muestra de aproximadamente 1.0 x 3.0 cm de membrana se prensó entre los GDEs con una presión de 1.5 MPa.

#### **5.4.9.2 Programa de temperatura y humedad relativa**

Se utilizó el programa de temperatura y humedad relativa (HR) mostrado en la Figura 5.7, donde el % HR se mantuvo entre 95 %-98 % y se realizó un barrido de temperatura entre 30 y 80 °C. Se realizaron pruebas de estabilidad con una membrana de SPEEK (IEC= 1.80 meq g<sup>-1</sup>).

#### **5.4.9.3 Determinación de la resistencia de las membranas**

Las mediciones se realizaron utilizando una perturbación de potencial de 10 mV a partir del potencial de circuito abierto. El intervalo de frecuencias de potencial estudiado fue de 10-10<sup>6</sup> Hz. La conductividad de la membrana se determinó utilizando la ecuación 8<sup>101,102</sup>, donde  $R_m$  es la resistencia de la membrana (mΩ),  $l$  es el espesor de la membrana (cm) y  $A$  el área de la membrana en contacto con los electrodos (0.5 cm<sup>2</sup>).

$$\text{Conductividad} \left( \frac{mS}{cm} \right) = \frac{l}{R_m \times A} \dots (8)$$

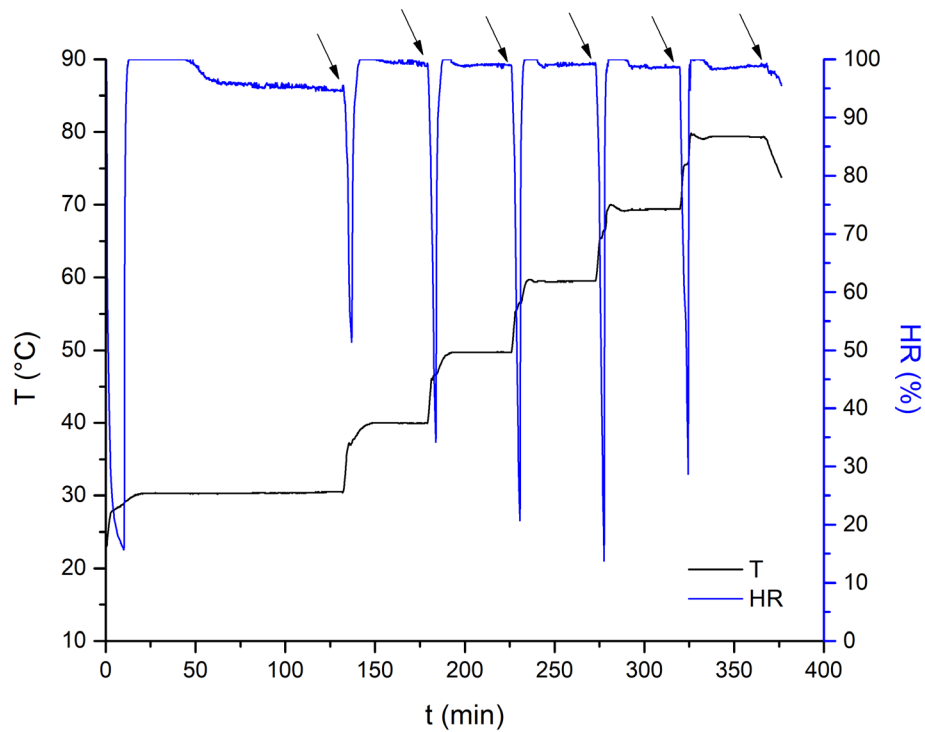


Figura 5.7 Programa de temperatura y humedad relativa (% HR) utilizado para acondicionar la celda electroquímica donde se realizaron las mediciones de EIS. Las flechas señalan el tiempo en el cual se realizó la perturbación de potencial.

La resistencia de las membranas se determinó utilizando el circuito equivalente mostrado en la Figura 5.8, donde  $R_m$  representa la resistencia de la membrana que actúa como electrolito en la celda,  $R_{ct}$  la resistencia a la transferencia de carga de los electrodos y CPE un elemento de fase constante. Los resultados de impedancia se representaron en un diagrama de Nyquist y se ajustaron a través del software Zview.

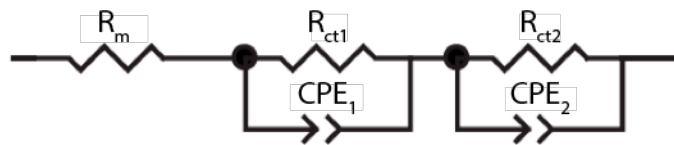


Figura 5.8 Circuito equivalente utilizado para modelar el sistema electroquímico

#### 5.4.10 Evaluación del desempeño de las membranas en una celda de combustible de metanol directo.

#### 5.4.10.1 Preparación de ensamblajes membrana-electrodos (MEAs)

Para el ensamble membrana-electrodos, se utilizaron dos electrodos difusores de gas (GDE), que consisten en capas difusoras de gas (GDL) fabricadas con tela de carbón, cargadas con catalizadores embebidos en Nafion® para las reacciones de oxidación y reducción en la celda (Figura 5.9). Para el cátodo se utilizó una carga de  $2 \text{ mg cm}^{-2}$  de Pt negro (Fuel Cells Etc) y para el ánodo una carga de  $2 \text{ mg cm}^{-2}$  de Pt-Ru (Fuel Cells Etc).

Se optimizaron las condiciones de temperatura, fuerza de prensado y tiempo para preparar el ensamble. Las membranas se colocaron entre dos GDE de  $2.5 \times 2.5 \text{ cm}^2$  y se prensaron a  $104 \text{ }^\circ\text{C}$  bajo una fuerza de  $8.9 \text{ MN}$  durante 5 min.

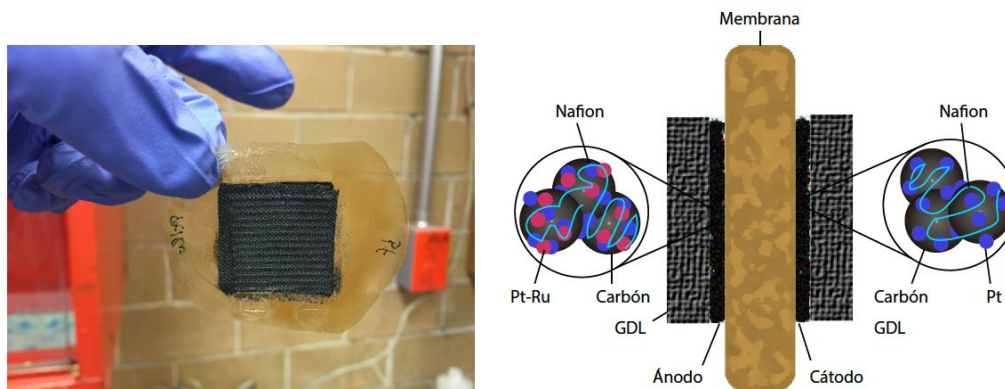


Figura 5.9 Ensamble membrana-electrodos a) Fotografía de un MEA con una membrana de Ph-m-SPEEKK/PSP-P/20. b) Representación gráfica del MEA.

#### 5.4.10.2 Pruebas en una celda de combustible de metanol directo.

Las curvas de polarización se obtuvieron en una monocelda de combustible con un área geométrica de  $5.0 \text{ cm}^2$ , combinada con un equipo Fuel Cell Test System 850e (Scribner Associates), se muestra una ilustración de la celda en la Figura 5.10. El flujo de MeOH se controló utilizando una bomba peristáltica Minipuls 3 (Gilson). El montaje del MEA en la celda de combustible se acondicionó a  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  bajo un flujo de  $\text{N}_2$  humidificado, a valores de humedad relativa cercana al 100 % entre 3-4 h. Disoluciones de metanol  $2 \text{ mol L}^{-1}$  o  $5 \text{ mol L}^{-1}$  se introdujeron al ánodo de la celda a un flujo de  $2 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $\text{O}_2$  se introdujo al cátodo a un flujo de  $50 \text{ mL min}^{-1}$ , y la celda se mantuvo a  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  durante todo el experimento.

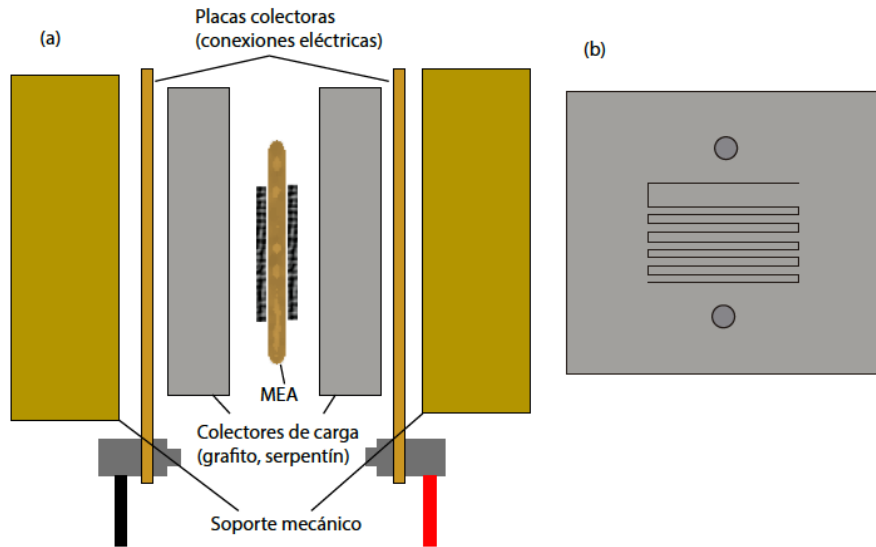


Figura 5.10 (a) Representación gráfica de la celda de combustible de metanol directo utilizada en los experimentos. (b) Serpentín grabado en un bloque de grafito de alta densidad utilizado para transportar los reactivos hacia el MEA.

## 6. Resultados y discusión

### 6.1 Sulfonación y membranas poliméricas de SPEEK

Este material se utilizó como referencia como parte de la familia de las poliéter cetonas aromáticas, para la optimización en la preparación de membranas. En el grupo de trabajo, la metodología anteriormente utilizada para evaporar el disolvente de la disolución del polímero (en este caso DMSO), se realizaba con calentamiento en parrilla a 40 °C por 24 h o hasta la formación de la película, sin embargo este procedimiento daba como resultado membranas con un espesor mínimo de alrededor de 250 micras. Este valor resulta ser demasiado grande para la aplicación buscada, ya que al realizar el ensamble de la celda de combustible esta puede presentar fugas de combustible y/o oxidante. Se probaron diferentes condiciones de preparación, se muestra un resumen en la Tabla 6.1, donde al disminuir la concentración de SPEEK y trabajar a 70 °C en vacío se lograron obtener membranas adecuadas en un tiempo corto. La SPEEK utilizada presenta una IEC de  $1.80 \pm 0.06$  meq g<sup>-1</sup> y un % GS de  $64.3 \pm 2.0$  %.

Tabla 6.1 Condiciones para la preparación de membranas de SPEEK.

$C_{SPEEK}$ % m/v	Condiciones	Tiempo (días)	Espesor de la membrana formada ( $\mu\text{m}$ ) <sup>a</sup>
5.0	40 °C al aire	1	267 $\pm$ 90
2.5	40 °C al aire	--	No formó membranas
2.5	40 °C en N <sub>2</sub>	11	64.5 $\pm$ 6.5
2.5	70 °C con vacío	2	72.3 $\pm$ 4.7

<sup>a</sup> Para determinar el espesor promedio se analizaron 2 membranas con 10 mediciones en cada una. La dispersión de valores se reporta como desviación estándar.

### 6.2 Membranas catiónicas poliméricas e híbridas de Ph-*m*-SPEEKK

#### 6.2.1 Síntesis y sulfonación de Ph-*m*-PEEKK

El polímero Ph-*m*-PEEKK se obtuvo en un 93.0 % de rendimiento. Se optimizaron las condiciones para la reacción de sulfonación de Ph-*m*-PEEKK utilizando agitación mecánica a 430 rpm por 9 h en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado. El producto sulfonado Ph-*m*-SPEEKK, se obtuvo con

un 63.0 % de rendimiento y con un color y apariencia uniforme, lo cual no se obtiene al utilizar una barra magnética como fuente de agitación.

El polímero sulfonado se caracterizó por FTIR y RMN-<sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C en 1 y 2 dimensiones (COSY, HSQC y HMBC, los espectros se muestran en el Anexo 1). RMN-<sup>1</sup>H (DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ ppm, 7.00-7.05 (dd, 2H), 7.21-7.27 (m, 3H), 7.29-7.33 (d, 1H), 7.35-7.38 (s, 1H), 7.47-7.52 (d, 2H), 7.57-7.62 (d, 2H), 7.65-7.73 (m, 1H), 7.73-7.78 (dd, 2H), 7.84-7.88 (dd, 2H), 7.89-8.02 (m, 2H), 7.97-7.99 (s, 1H). RMN-<sup>13</sup>C (DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ ppm, 116.2, 117.2, 121.1, 122.5, 125.6, 123.7, 125.5, 128.2, 128.8, 129.8, 130.6, 131.1, 132.5, 132.9, 135.2, 136.1, 137.5, 147.3, 147.7, 152.0, 161.2, 161.5, 193.5, 193.7.

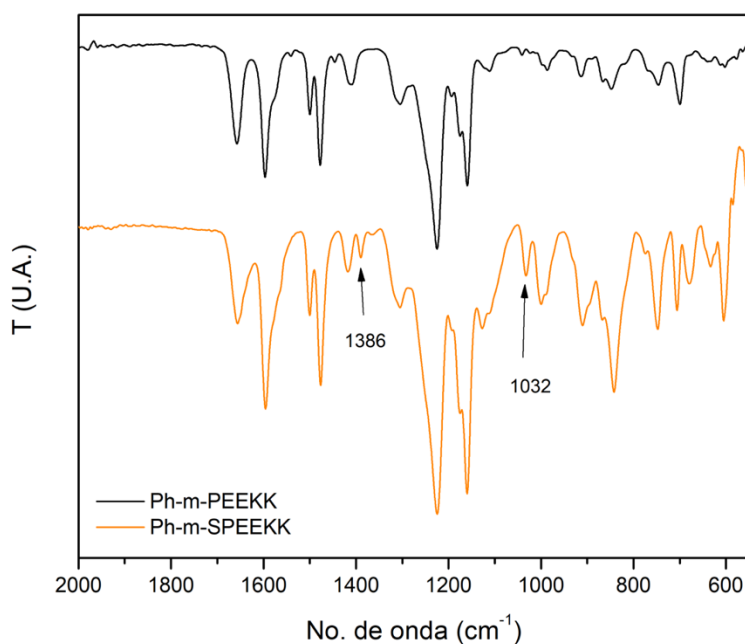


Figura 6.1. Espectros de FTIR-ATR para los polímeros Ph-m-PEEK y Ph-m-SPEEK.

En la Figura 6.1 se muestran los espectros de FTIR-ATR obtenidos para los polímeros Ph-m-PEEK y Ph-m-SPEEK. En ambos casos se observan señales atribuidas al grupo carbonilo de cetonas aromáticas en 1600 cm<sup>-1</sup>, dos señales de la vibración de enlaces C=C en 1500 y 1597 cm<sup>-1</sup> y otra señal en 1220 cm<sup>-1</sup> debida al grupo éter. Después de la reacción de sulfonación, se observa la aparición de señales correspondientes al grupo ácido sulfónico, en particular al enlace S=O, en 1032 y 1386 cm<sup>-1</sup>. Además en la zona de 600-900 cm<sup>-1</sup>, donde aparecen vibraciones



fuera del plano de los anillos aromáticos<sup>103</sup>, se observa un cambio considerable, esto es debido al cambio de sustitución de uno de ellos, al incorporársele el grupo sulfónico.

La capacidad de intercambio iónico (IEC) y el grado de sulfonación del polímero se determinaron a través de dos técnicas distintas análisis elemental y titulación, los resultados se muestran en la Tabla 6.2. Utilizando una velocidad de agitación de 275 rpm, no se alcanzó a sulfonar gran parte del polímero disminuyendo considerablemente el rendimiento. Sin embargo, la fase sulfonada presentó una IEC y %GS similar a las condiciones optimizadas con una velocidad de agitación de 430 rpm. El polímero Ph-*m*-PEEKK presentó baja solubilidad en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado. Sin embargo, mientras la reacción transcurre el polímero se va disolviendo; se piensa que se vuelve más soluble una vez que se comienzan a sulfonar las cadenas de dicho polímero. Por lo tanto, al tener una mayor velocidad de agitación se puede facilitar la generación de una disolución homogénea, y entonces, alcanzar una mejor distribución de grupos ácido sulfónico en las cadenas poliméricas.

Tabla 6.2. Capacidad de intercambio iónico (IEC) y grado de sulfonación (%GS) obtenidos por titulación y AE, para la polímeros de Ph-*m*-SPEEKK.

Velocidad de agitación (rpm)	IEC (meq/g) Titulación <sup>a</sup>	IEC (meq/g) AE <sup>b</sup>	%GS (% mol) AE <sup>b</sup>
275	1.79±0.03	1.62±0.01	87.1±0.5
430	1.75±0.01	1.58±0.01	85.2±0.5

<sup>a</sup> Se reporta la desviación estándar de un análisis por triplicado.

<sup>b</sup> Se reporta la desviación estándar de un análisis por cuadruplicado.

El valor de la IEC determinado por titulación es mayor probablemente debido a que a pesar de lavar repetidamente el polímero podría quedar ocluido ácido en el interior del polímero. Otra diferencia significativa es el tamaño de muestra utilizada, en el caso de análisis elemental se utilizó en promedio una masa de 4 mg por análisis, el cual se realizó por cuadruplicado. En el caso de la titulación el tamaño de muestra es más representativo, utilizando 1.0 g de polímero, por triplicado. Se preferirá entonces utilizar el valor calculado a través del método de titulación.

## 6.2.2 Preparación de membranas poliméricas e híbridas

Se obtuvieron membranas de un espesor entre 90-110  $\mu\text{m}$ . Se logró incorporar PSP-PDMS, PSP-T y PSP-P hasta con una  $C_{FPS}$  de 20 % en peso, una concentración mayor no permitió la formación de membranas debido a una falta de afinidad entre los componentes a este nivel de concentración. Las membranas se nombrarán Ph-*m*-SPEEKK/PSP-X/Y, donde X representa el tipo de PSP contenida en la membrana y Y la  $C_{FPS}$  en la misma, en unidades de porcentaje en peso.

## 6.2.3 Caracterización estructural de las membranas

### 6.2.3.1 Espectroscopía de FTIR-ATR

En las membranas híbridas preparadas, la proporción de PSP es pequeña, por lo que los cambios observados en los espectros de FTIR son mínimos (Figura 6.2). A medida que aumenta la cantidad de PSP se incrementa la intensidad de señales asociadas a esta fase inorgánica-orgánica, en 1260 y 800  $\text{cm}^{-1}$  se observan señales asociadas al PDMS<sup>104</sup>, en 1100  $\text{cm}^{-1}$ , además de un incremento en la intensidad de la señal se observa un ensanchamiento de dicha señal, indicativo de la formación de cadenas largas de polisiloxanos<sup>103</sup>.

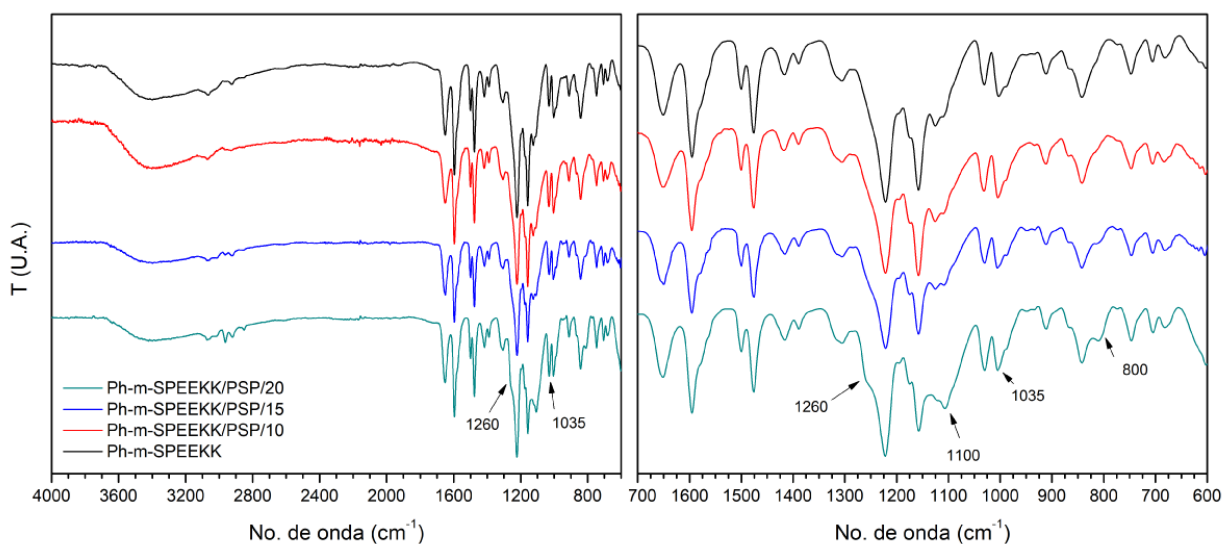


Figura 6.2 Espectros de FTIR-ATR para membranas poliméricas e híbridas de Ph-*m*-SPEEKK con PSP-P con una  $C_{FPS-P}$  de 10, 15 y 20 % en peso.

### 6.2.3.2 RMN-29Si en estado sólido (HPDEC-MAS)

En la Figura 6.3 se muestra el espectro de RMN- $^{29}\text{Si}$  HPDEC-MAS para la membrana híbrida Ph-*m*-SPEEKK/PSP/20, en ella se observan dos señales anchas en -21.3 y -78.9 ppm, que corresponden al PDMS ( $\text{D}^2$ ) y al PTMS ( $\text{T}^3$ ) respectivamente<sup>105,106</sup>. De acuerdo con la nomenclatura utilizada,  $\text{D}^2$  representa una especie de silicio disustituida  $\text{Si}(\text{OR})_2\text{R}_2$ , con dos enlaces Si-O, y  $\text{T}^3$  una especie de silicio trisustituida  $\text{Si}(\text{OR})_3\text{R}$ , con tres enlaces Si-O. No se observa una señal  $\text{T}^2$  para el PTMS (70 ppm), esto significa que todo el entrecruzante se encuentra condensado. La longitud de las cadenas de PDMS se puede estimar de acuerdo con el valor del desplazamiento químico de la señal  $\text{D}^2$ : para cadenas lineales formadas a partir de la co-condensación de PDMS con  $n \gg 10$  la señal se observa alrededor de  $\delta = -22.5$  ppm, para cadenas más cortas de PDMS ( $n \sim 5$ ) entre -22.0 y -21.8 ppm, y para la interacción PDMS-entrecruzante en -21.4 ppm<sup>76,105</sup>. En este caso no se observan señales asociadas a cadenas largas de co-condensación de PDMS ( $n \gg 10$ ), la señal predominante corresponde a la interacción PDMS-entrecruzante en  $\delta = -21.3$  ppm.

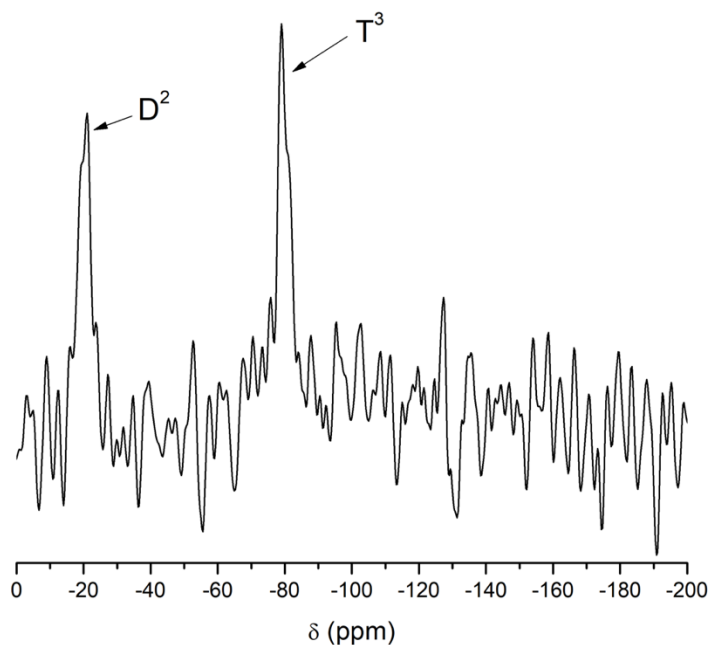


Figura 6.3 Espectro de RMN- $^{29}\text{Si}$  HPDEC-MAS para la membrana híbrida Ph-*m*-SPEEKK/PSP/20.

La estructura de la red de polisiloxanos es altamente dependiente de las condiciones de la reacción sol-gel. En este caso se utilizó un catalizador ácido (HCl) en relación molar 0.11:1 respecto al PTMS, la cual se puede considerar alta. Esto provocará que la etapa de auto-

condensación del oligómero PDMS se acorte y se obtengan cadenas cortas de PDMS, además, la proporción del entrecruzante PTMS es alta comparada con el oligómero PDMS (1.4:1), condición que favorece aún más la formación de cadenas cortas de PDMS. No se obtuvieron los espectros de las membranas Ph-*m*-SPEEKK/PSP/15 y Ph-*m*-SPEEKK/PSP/10 ya que el  $^{29}\text{Si}$  es poco sensible en RMN, y se prefirió analizar la membrana con mayor contenido del núcleo para aumentar la relación señal/ruido del espectro, pero se espera que la estructura de la red de polisiloxanos en dichas membranas con un menor contenido de PSP sea equivalente.

### 6.2.3.3 Análisis termogravimétrico (TGA)

En la Figura 6.4, se muestra el termograma obtenido para los polímeros antes mencionados, observando dos pérdidas importantes de peso, la primera en 365 °C para la SPEEK y en 393 °C para el Ph-*m*-SPEEKK, ambas disminuciones en peso correspondientes a la pérdida del grupo sulfónico. La segunda pérdida importante se observa en 575 °C para la SPEEK y en 597 °C para el Ph-*m*-SPEEKK correspondiente a la degradación de la cadena principal<sup>107-109</sup>. Los polímeros estudiados son estables hasta 300 °C.

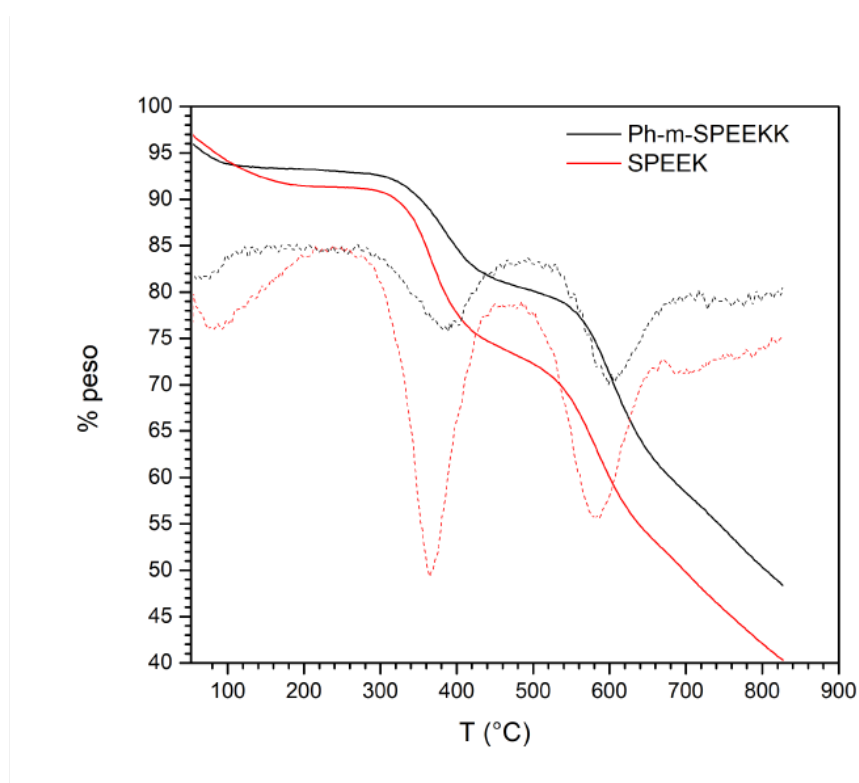


Figura 6.4 Termograma de TGA para los polímeros sulfonados SPEEK y Ph-*m*-SPEEKK.

#### 6.2.3.4 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La  $T_g$  determinada para la SPEEK con una capacidad de intercambio iónico (IEC) de 1.86 meq  $g^{-1}$  corresponde a lo reportado en la literatura<sup>45,107,109</sup>. El polímero Ph-*m*-SPEEKK (1.58 meq  $g^{-1}$ ) muestra una  $T_g$  con un valor menor a la SPEEK, lo cual es esperado ya que se ha observado una correlación entre la IEC y la  $T_g$ , donde a mayor cantidad de grupos sulfónicos, existe mayor interacción intermolecular entre las cadenas poliméricas, por lo que la movilidad del polímero se restringe en cierta medida y por lo tanto la  $T_g$  aumentará<sup>109</sup>.

Tabla 6.3. Temperaturas de transición vítrea determinadas para los polímeros sulfonados SPEEK y Ph-*m*-SPEEKK.

Polímero	IEC (meq/g)	$T_g$ (°C)
SPEEK	1.86	211
SPEEK <sup>109</sup>	1.8	209
SPEEK <sup>110</sup>	1.6	200
Ph- <i>m</i> -SPEEKK	1.58	205

#### 6.2.3.5 Microscopía de barrido electrónico (SEM)

En las Figura 6.5 se presentan imágenes obtenidas por SEM, en las cuales se pueden observar las superficies de una de las caras de las membranas analizadas. Es importante notar que no es notable alguna separación de fases o formación de poros en la escala de tamaño mostrada, por lo que existe una buena compatibilidad entre el polímero Ph-*m*-SPEEKK y la PSP-P, incluso con una carga del 20 % en peso de la fase orgánica-inorgánica.

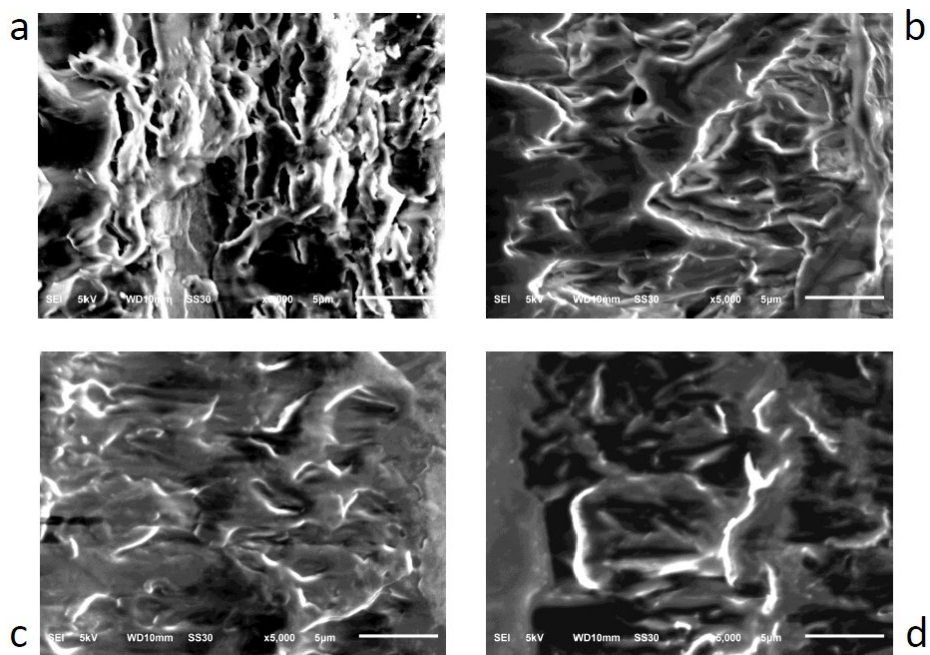


Figura 6.5 Imágenes de SEM para la superficie de una cara de las membranas (a) Ph-*m*-SPEEKK (b) Ph-*m*-SPEEKK/PSP-P/10, (c) Ph-*m*-SPEEKK/PSP-P/15 y (d) Ph-*m*-SPEEKK/PSP-P/20.

#### 6.2.3.6 Difracción de rayos X (XRD)

Se analizó el difractograma de rayos-X para una membrana de Ph-*m*-SPEEKK prístina, donde se observa una señal ancha con un máximo en  $2\theta = 19^\circ$ , por lo que el polímero sulfonado presenta una arquitectura amorfa. Este es un resultado esperado, debido al alto grado de sulfonación ( $\%GS=85.2\pm 0.5\%$ ), ya que se ha observado para polímeros de la misma familia como SPEEK que al aumentar el grado de sulfonación la cristalinidad del polímero decrece<sup>55</sup>.

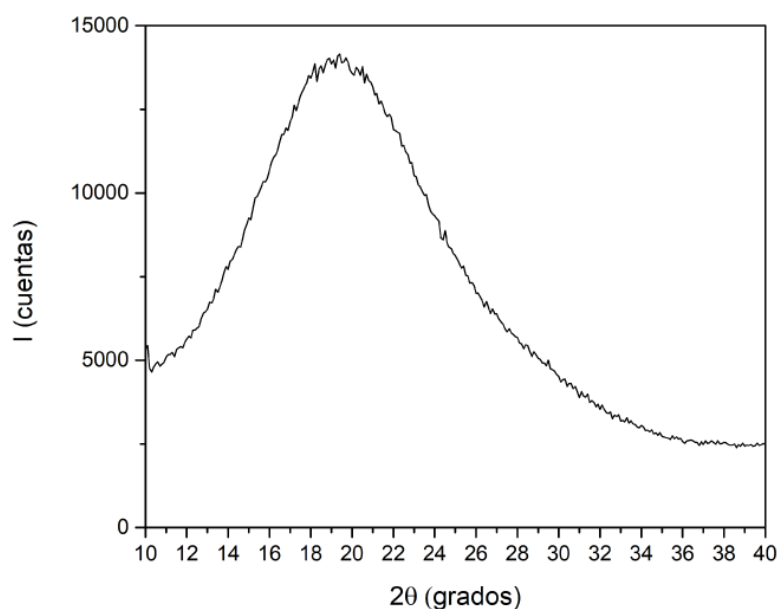


Figura 6.6 Difractograma de rayos-X para la membrana de Ph-*m*-SPEEKK.

## 6.2.4 Caracterización de las propiedades de las membranas

### 6.2.4.1 Determinación del coeficiente de difusión de metanol

En una DMFC es preferible utilizar una concentración de metanol alta, que representa una densidad energética mayor<sup>111,112</sup>; sin embargo, bajo estas condiciones de trabajo la permeabilidad de metanol a través de las membranas resultará en la formación de un potencial mixto en el cátodo, disminuyendo el desempeño de la DMFC. Por lo tanto, una membrana con un valor de coeficiente de difusión de metanol (D) bajo es requerida. El coeficiente de difusión de metanol (D) en las membranas se determinó a 20 y 60 °C. En la (Figura 6.7) se puede observar que al adicionar la PSP y formar el material híbrido D aumenta, esto como resultado de la naturaleza hidrofóbica de los polisiloxanos comparada con el polímero sulfonado Ph-*m*-SPEEKK. Sin embargo, es posible disminuir el valor de D al utilizar una PSP-entrecruzada, comparada con la MH que sólo contiene PDMS (Ph-*m*-SPEEKK/PDMS/20). Estos resultados concuerdan con los análisis de RMN HPDEC-MAS de <sup>29</sup>Si en estado sólido de las MHs entrecruzadas, donde se observó que las señales presentes en el espectro están atribuidas a un PTMS completamente entrecruzado en la PSP-P, por lo cual existe la presencia de una red polimérica híbrida semi-

interpenetrante más cerrada que impide el paso de metanol a través de ella a pesar del carácter hidrofóbico de los polisiloxanos.

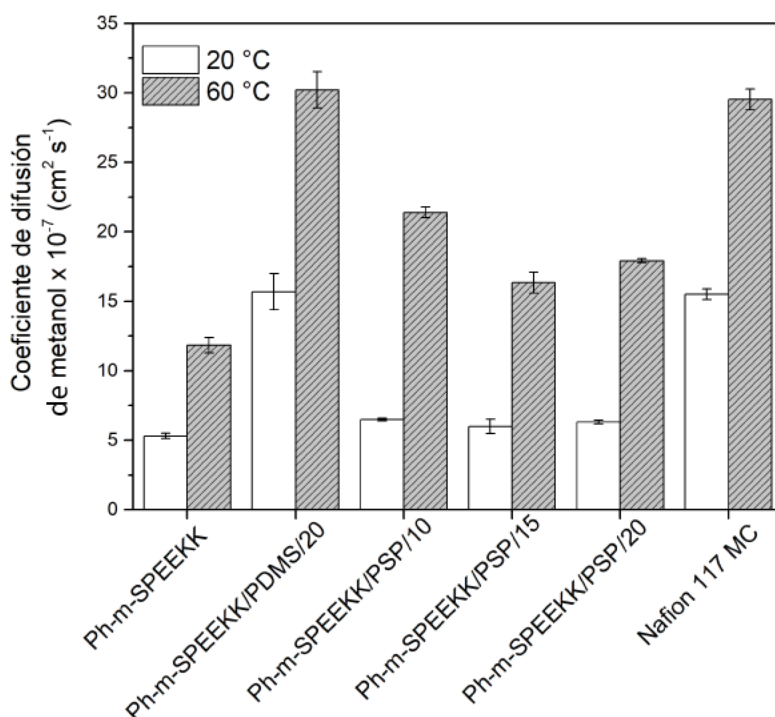


Figura 6.7 Coeficiente de difusión de metanol ( $D$ ) en las membranas poliméricas de Ph-*m*-SPEEKK y Nafion® 117 (comercial), e híbridas con PSP-PDMS y PSP-P.

Como comparación adicional, una membrana de SPEEK prístina con IEC de 1.80 meq g<sup>-1</sup> se disolvió parcialmente al realizar el experimento de transporte a 60 °C.

El efecto de la concentración de PSP-entrecruzada no es notorio a 20 °C, pero a 60 °C, temperatura más cercana al funcionamiento de una DMFC donde se espera que  $D$  incremente, dicho efecto es notable. Las MHs entrecruzadas con 15 y 20 % en peso de PSP presentan un valor de  $D$  menor a la MH con 10 % de PSP-entrecruzada, alcanzando un valor de  $D$  límite en  $16.3 \times 10^{-7} \pm 1.1 \times 10^{-7}$  cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>, valor mayor al que presenta el polímero prístino de Ph-*m*-SPEEKK, pero menor que el de la membrana comercial de Nafion® 117.

#### 6.2.4.2 Conductividad de membranas poliméricas e híbridas de Ph-*m*-SPEEKK



Obtener un material con alta conductividad protónica es primordial para un buen desempeño en una DMFC, esto debido a que mientras la membrana tenga mayor capacidad de transporte de protón, menor será su resistencia óhmica y la DMFC presentará un menor sobrepotencial óhmico a una densidad de corriente dada, lo cual se reflejará necesariamente en un mejor desempeño del sistema. En la Figura 6.8a se puede observar la conductividad de las membranas probadas en función de la temperatura, para todas las membranas el valor de la conductividad aumenta con la temperatura. La MH Ph-*m*-SPEEKK/PDMS/20 disminuye su conductividad comparada con la membrana de Ph-*m*-SPEEKK prístina, este fenómeno se atribuye a la naturaleza química de los polisiloxanos utilizados, ya que al no tener grupos ácidos de Bronsted no presenta por sí mismo, capacidades para transportar protón de una forma eficiente. Sin embargo, al adicionar la PSP-entrecruzada se observa un incremento paulatino en la conductividad de las MHs, relacionado con la concentración de la PSP-entrecruzada, de forma que la conductividad de Ph-*m*-SPEEKK/PSP/10 < Ph-*m*-SPEEKK/PSP/15 < Ph-*m*-SPEEKK/PSP/20. Este fenómeno puede atribuirse a que la nano-separación de fases hidrofóbica/hidrofílica en las membranas es modificada con la adición de la PSP debido al carácter hidrofóbico de la misma. Dicha nano-separación de fases conlleva la formación de canales de transporte protónicos más definidos<sup>58</sup> y por lo tanto a una mayor conductividad.

Por otro lado, se determinaron y analizaron los valores de  $E_a$  asociados al transporte de protón en las membranas estudiadas. Se encontró que la  $E_a$  disminuye en función de la concentración de la PSP-entrecruzada en la membrana (Figura 6.8b), donde la membrana Ph-*m*-SPEEKK/PSP/20 presentó un valor de  $E_a$  de 17.2 kJ mol<sup>-1</sup>, valor superior al de la membrana de Ph-*m*-SPEEKK prístina (30.4 kJ mol<sup>-1</sup>) y comparable a la membrana comercial de Nafion® 117 (16.6 kJ mol<sup>-1</sup>). Un valor de  $E_a$  menor representa que el valor de conductividad disminuirá de manera menos drástica al disminuir la temperatura de la celda, característica importante para sistemas cuya temperatura de operación sea menor a 100 °C. Además, se observó una disminución en los valores de  $E_a$  al incrementar la concentración de PSP-P en las membranas en el intervalo de 10 y 20 %.

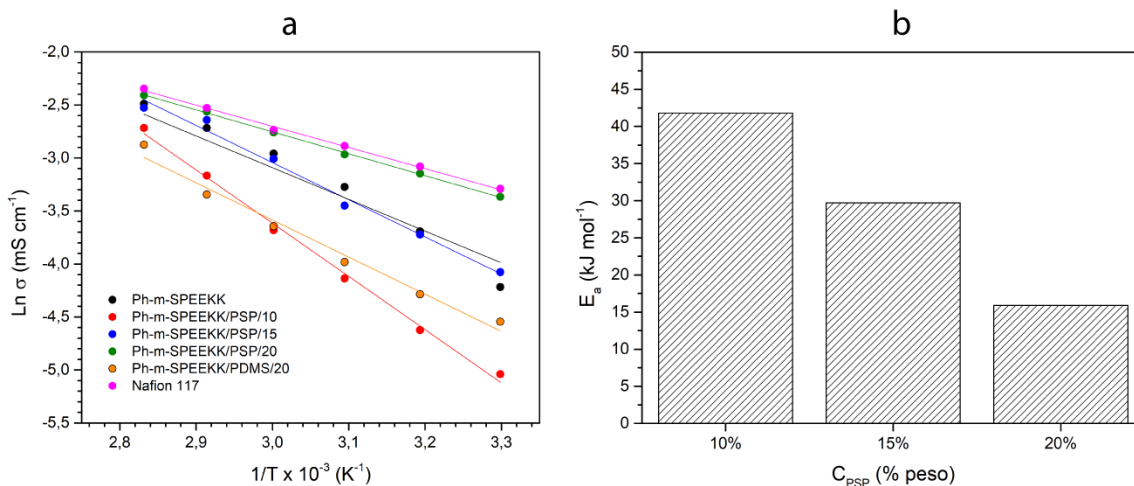


Figura 6.8 (a) Conductividad protónica de las membranas poliméricas de Ph-m-SPEEKK y Nafion® 117 (comercial), e híbridas con PSP-PDMSy PSP-P. (b) Energía de activación para el transporte protónico de MH entrecruzadas en función del contenido de PSP.

## 6.2.5 Desempeño en una celda de combustible de metanol directo

### 6.2.5.1 Optimización de las condiciones de la celda de combustible de metanol directo

El desempeño de una celda de combustible depende de diversos factores, entre los más importantes se encuentran: las características químicas, estructurales (nano, micro y macroscópicas) de la membrana de transporte iónico y de los electrocatalizadores, además del tipo de material de los difusores de gas y los colectores de corriente<sup>9,113</sup>. Por otro lado, las condiciones de operación como temperatura, flujo y concentración de reductor (metanol) y oxidante (O<sub>2</sub>) son cruciales para lograr optimizar el desempeño.

Como sondeo inicial, se recurrió a la literatura para encontrar condiciones reportadas para los experimentos y así tener un punto de referencia. Se encontró que existe mucha variabilidad en cuanto a las condiciones experimentales, desde la carga de los catalizadores, la concentración y flujo de MeOH, el flujo de (aire, O<sub>2</sub>) y la temperatura de operación<sup>114</sup>. Finalmente, después de diversas pruebas bajo condiciones diversas de temperatura, presión y tiempo de prensado, se encontraron condiciones adecuadas para una buena formación del MEA (Tabla 6.4), donde los GDE quedan correctamente adheridos a la membrana de intercambio iónico. Se decidió trabajar a 60 °C con diversas concentraciones de MeOH y dos flujos diferentes, 1 y 2 mL min<sup>-1</sup>, para

encontrar condiciones óptimas de trabajo y lograr comparar en la medida de lo posible con lo reportado en la literatura.

Tabla 6.4 Comparación de diferentes condiciones de operación de DMFC reportadas en la literatura y las utilizadas en este trabajo.

T (°C)	$C_{MeOH}$ (M)	Flujo MeOH (mL min <sup>-1</sup> )	Flujo O <sub>2</sub> (mL min <sup>-1</sup> )	Carga catalizador anódico (mg cm <sup>-2</sup> )	Carga catalizador catódico (mg cm <sup>-2</sup> )	Ref.
80	0.5, 1 y 2	1.8	500	8	6	59
80	0.5 y 2	1.8	500	10	6	115
60	1	6	1000	---	---	116
60	3	---	---	3	3	117
60 y 80	2	2	100	3	3	118
60	1, 2 y 5	2	50	2	2	Este trabajo

Para un MEA preparado con una membrana de Ph-*m*-SPEEKK prístino con espesor de 66  $\mu\text{m}$ , se determinó el efecto de concentración de MeOH, donde a mayores concentraciones de MeOH la densidad de corriente alcanzada es mayor debido a que se tiene una mayor cantidad de combustible disponible para oxidarse (Tabla 6.5), pero al aumentar esta concentración también se puede ver afectado el desempeño debido al aumento en la permeabilidad de la membrana al combustible al incrementarse la concentración.

Tabla 6.5 Densidad de corriente límite para una membrana de Ph-*m*-SPEEKK (66  $\mu\text{m}$ ) a 60 °C con un flujo de MeOH de 2 mL min<sup>-1</sup>.

$C_{MeOH}$ (M)	Densidad de corriente límite (mA cm <sup>-2</sup> )
1	177
2	260
5	327

### 6.2.5.2 Desempeño de membranas poliméricas e híbridas de Ph-*m*-SPEEKK en una DMFC

Las curvas de polarización y de densidad de potencia con un flujo anódico de metanol 2 mol L<sup>-1</sup> se muestran en la Figura 6.9a-b, donde se observa que al adicionar la PSP-PDMS sin entrecruzar, la curva correspondiente a la MH Ph-*m*-SPEEKK/PSP-PDMS/20 está prácticamente por debajo de la curva de Ph-*m*-SPEEKK prístina, significando que el desempeño de Ph-*m*-SPEEKK/PSP-PDMS/20 es menor, lo cual correlaciona con los resultados del coeficiente de difusión de metanol (D) y conductividad protónica. La adición de PSP-PDMS sin entrecruzar aumenta el transporte de metanol y disminuye la conductividad. El valor de la densidad de potencia máxima (DPM) baja un 20 % respecto a Ph-*m*-SPEEKK. Para las MHs con PSP-entrecruzada se observa un incremento en el desempeño directamente proporcional a la concentración de la PSP ( $C_{FPS}$ ) en la membrana (Figura 6.9c), alcanzando para Ph-*m*-SPEEKK/PSP-P/20 una DPM de 38.0 mW cm<sup>-2</sup>, valor 17 % superior a Ph-*m*-SPEEKK y un 15 % a la membrana comercial de Nafion® 117 (MC). Al incrementar la concentración de metanol a 5 mol L<sup>-1</sup>, en las curvas de polarización todas las membranas presentan un potencial de circuito abierto menor, lo cual es esperado. Se observa un decremento en la densidad de corriente alcanzada para Nafion® 117 (MC) notable (Figura 6.9d) respecto a la que se alcanza con una disolución de alimentación de metanol 2 mol L<sup>-1</sup>, fenómeno atribuido principalmente a una alta permeabilidad a metanol que presenta dicha membrana. Por el contrario, las MHs con PSP-entrecruzada denotan un incremento en la DPM Ph-*m*-SPEEKK/PSP-P/10 < Ph-*m*-SPEEKK/PSP-P/15 < Ph-*m*-SPEEKK/PSP-P/20 siguiendo la misma tendencia observada con la disolución de alimentación de metanol 2.0 mol L<sup>-1</sup>. Dicha tendencia también se observó en la conductividad protónica de las membranas, por lo que se infiere que este fenómeno está relacionado con el aumento en la conductividad, ya que para valor de D el orden es: Ph-*m*-SPEEKK/PSP-P/10 > Ph-*m*-SPEEKK/PSP-P/15 ~ Ph-*m*-SPEEKK/PSP-P/20, donde para las MHs con 15 y 20 % de PSP-P básicamente no hay cambio en D. Es interesante el comportamiento mostrado entre la membrana de Nafion® preparada a partir de la disolución y la comercial, la membrana comercial presenta un valor significativamente menor de D, por lo tanto el potencial de circuito abierto observado es menor, y mantiene un bajo desempeño comparada con la membrana comercial.

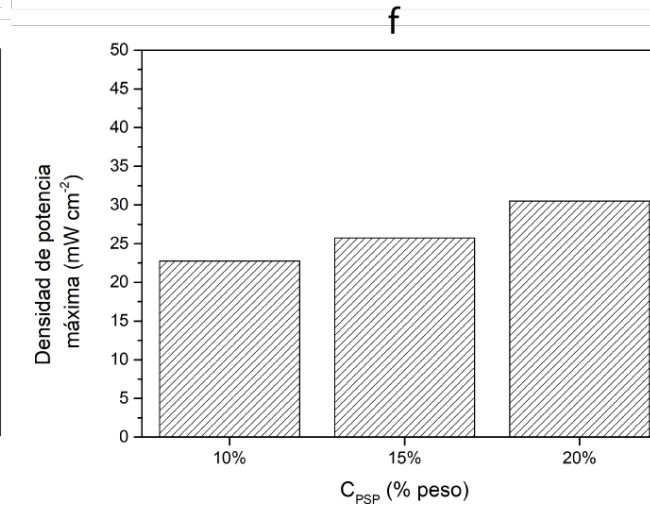
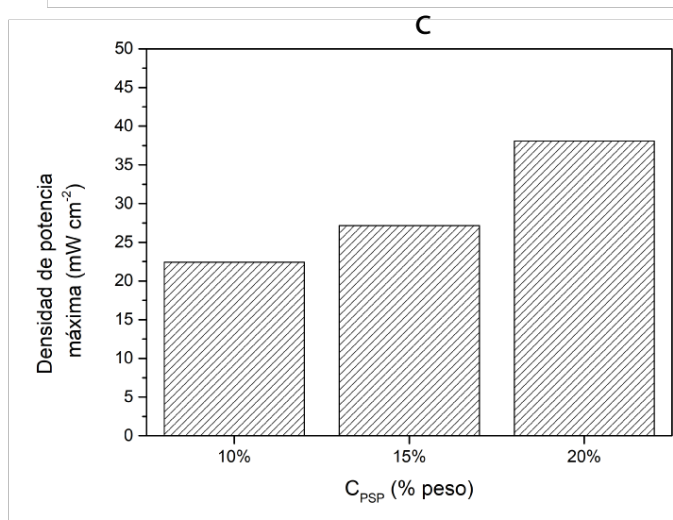
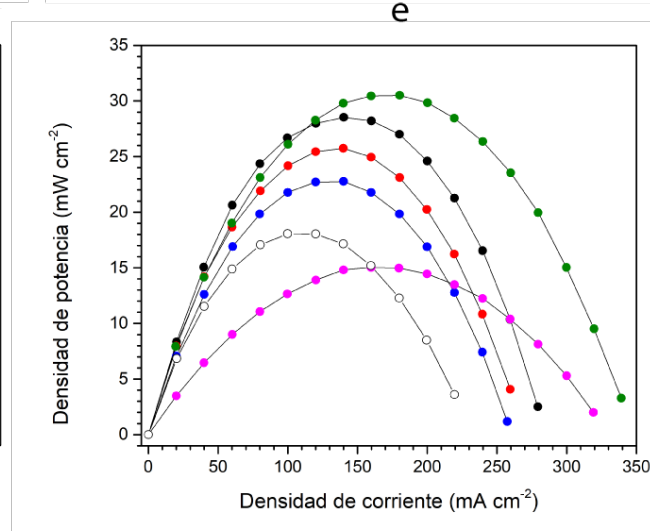
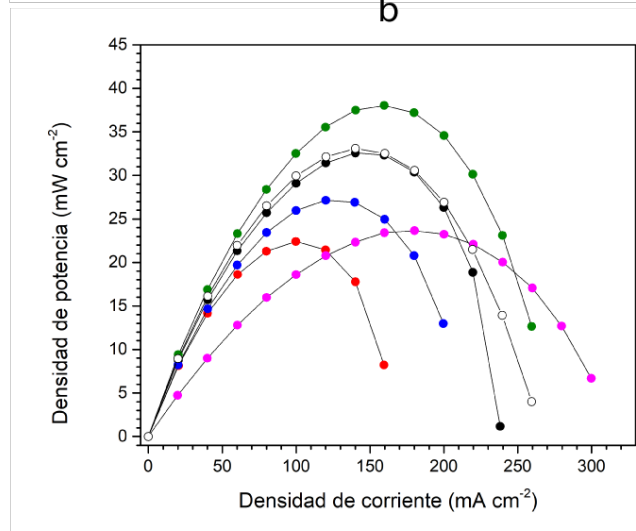
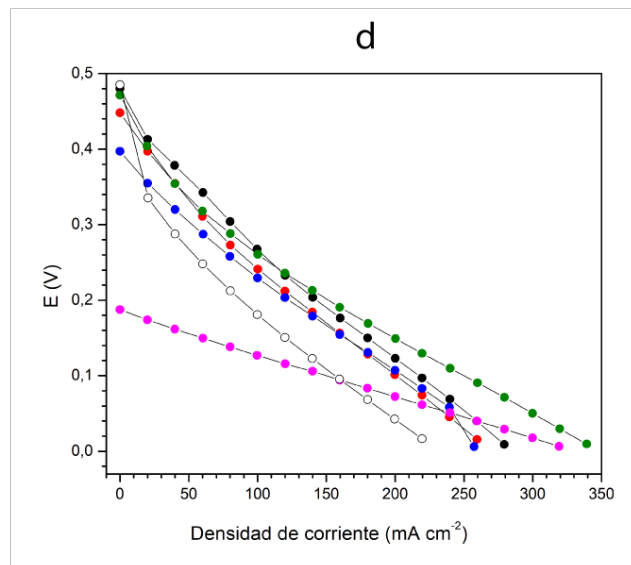
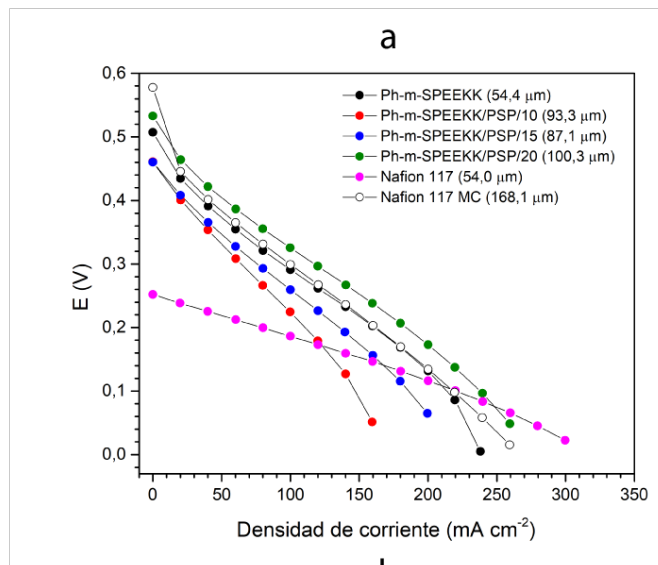


Figura 6.9 Curvas de polarización y densidad de potencia a 60 °C para las membranas poliméricas e híbridas de Ph-m-SPEEKK con PSP-P, comparadas con una membrana comercial de Nafion® 117. Flujo de metanol de 2 mL min<sup>-1</sup> en concentración 2 mol L<sup>-1</sup> (a-b) y 5 mol L<sup>-1</sup> (d-e). Incremento en la máxima densidad de potencia alcanzada en la DMFC con la concentración de la PSP con metanol 2 mol L<sup>-1</sup> (c) y 5 mol L<sup>-1</sup> (e).

Tabla 6.6. Propiedades de las membranas poliméricas e híbridas de Ph-*m*-SPEEKK y PSP-P

Membrana	IEC (meq g <sup>-1</sup> )	%WU <sup>a</sup>	D x 10 <sup>7</sup> (cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ) <sup>b</sup>	$\sigma$ (mS cm <sup>-1</sup> ) <sup>f</sup>	E <sub>a</sub> (kJ mol <sup>-1</sup> ) <sup>g</sup>	DPM (mW cm <sup>-2</sup> ) <sup>h</sup>	Referencia
Ph- <i>m</i> -SPEEKK	1.60	41.9	11.8	83.0	30.4	32.5	Este trabajo
Ph- <i>m</i> -SPEEKK/PSP-PDMS/20	–	N.D.	30.2	56.3	29.1	26.3	Este trabajo
Ph- <i>m</i> -SPEEKK/PSP-P/10	–	40.8	21.4	64.1	41.8	22.4	Este trabajo
Ph- <i>m</i> -SPEEKK/PSP-P/15	–	40.3	16.3	79.8	29.1	27.2	Este trabajo
Ph- <i>m</i> -SPEEKK/PSP-P/20	–	40.6	17.9	90.0	17.2	38.0	Este trabajo
Nafion® 117 (MC)	0.92 <sup>108</sup>	19.3	29.5	95.7	16.6	33.0	Este trabajo
Ph- <i>m</i> -SPEEKK	1.82	15	14.3 <sup>c</sup>	83	–	82.5 <sup>i</sup>	59
SPEEKK-3	1.77	11.5	4.95 <sup>d</sup>	80	16.8	–	
SPEEKK-50	1.52	29.9	3.24 <sup>d</sup>	72	–	–	120
SPEEKK-4	1.57	26.7	6.6 <sup>d</sup>	63	4.9	–	108
Me- <i>m</i> -SPEEKK	1.49	41.2	3.9 <sup>e</sup>	173 (100 °C)	–	–	52

<sup>a</sup> Absorción de agua determinada entre 20-25 °C.

<sup>b</sup> Determinados a 60 °C con metanol 2 mol L<sup>-1</sup> como disolución de alimentación.

<sup>c</sup> Determinado a 80 °C a través de mediciones electroquímicas en una DMFC.

<sup>d</sup> Determinado a 25 °C con cromatografía de gases como técnica analítica y metanol puro como disolución de alimentación.

<sup>e</sup> Determinado a 25 °C con cromatografía de gases como técnica analítica y metanol 10 mol L<sup>-1</sup> como disolución de alimentación.

<sup>f</sup> Determinada a 80 °C y 95-100 % RH.

<sup>g</sup> E<sub>a</sub> asociada al transporte protónico de las membranas, determinada a 95-100 % RH con el modelo de Arrhenius.

<sup>h</sup> Medida a 60 °C, una disolución de metanol 2.0 mol L<sup>-1</sup> y cargas de catalizador anódico y catódico de 2 mg cm<sup>-2</sup>.

<sup>i</sup> Medida a 80 °C, una disolución de metanol 2.0 mol L<sup>-1</sup> y cargas de catalizador anódico y catódico de 8 mg cm<sup>-2</sup> y 6 mg cm<sup>-2</sup>, respectivamente.

## 6.3 Membranas catiónicas poliméricas e híbridas de Nafion® 117

### 6.3.1 Preparación de membranas poliméricas e híbridas de Nafion® 117

Se obtuvieron membranas de un espesor entre 60 y 80  $\mu\text{m}$ . Se logró incorporar PSP-PDMS, PSP-T y PSP-P hasta con una  $C_{FPS}$  de 40 % en peso. Una concentración mayor generó membranas sumamente frágiles. Las membranas se nombrarán N/PSP-X/Y, donde X representa el tipo de PSP contenida en la membrana y Y la  $C_{FPS}$  en la misma, en unidades de porcentaje en peso.

### 6.3.2 Absorción de agua (WU) y metanol (MU)

En la Figura 6.10 se muestra la absorción de agua a temperatura ambiente y a 60 °C, se nota una diferencia entre la membrana de Nafion® 117 comercial (MC) y la membrana de Nafion® 117 preparada a partir de la disolución, donde en esta última la cantidad de agua absorbida es mayor, fenómeno incrementado con la temperatura. Para las membranas híbridas estudiadas, también se observa un incremento en el %WU con la temperatura. El efecto del entrecruzante es notable, ya que al adicionar un entrecruzante (ya sea TEOS o PTMS) a la PSP, se logra disminuir la cantidad de agua en la membrana a partir de una concentración de 20 % en peso de PSP, comparada con la membrana sin entrecruzar (N/PSP-PDMS/30). Como comparación, el %WU reportado para una membrana comercial de Nafion® 117 con un pretratamiento similar al utilizado en este trabajo es de 19.5 %<sup>121</sup> a 22 °C.

Resulta relevante estudiar la cantidad de disolución de metanol (5 mol L<sup>-1</sup>) que estos sistemas pueden incorporar dentro de su estructura, ya que en una DMFC la membrana tiene contacto con una disolución de este tipo. Los resultados de absorción de metanol a 60 °C se muestran en la Figura 6.11, en primera instancia, se nota un incremento en la masa de líquido absorbida por las membranas en una disolución acuosa de metanol 5 mol L<sup>-1</sup>, comparada con el agua. El coeficiente de partición para metanol entre una membrana de Nafion® 117 comercial y agua presenta un valor de 1.15 a 25 °C<sup>122</sup>, indicando una mayor afinidad del metanol por el polímero. Se espera que el valor del coeficiente sea mayor a 60 °C, por lo que el incremento de este parámetro aumentaría la cantidad de metanol absorbido por la membrana.

La absorción de agua y metanol a 60 °C de la membrana comercial de Nafion® 117 (MC) y la preparada a partir de la disolución presentan diferencias notables. Dicha diferencia se puede atribuir a dos factores principalmente: al método de preparación<sup>37</sup> y al pretratamiento de las mismas<sup>123</sup>, ya sean tratamientos químicos, térmicos o procesos de hidratación y secado<sup>122,124</sup>. Se ha encontrado que la morfología de la membrana de Nafion® está relacionada con el tipo de disolvente que se utiliza en el proceso de preparación<sup>37</sup>, ya que los agregados de Nafion® presentan diferente tamaño en disolución dependiendo del disolvente. La membrana comercial (MC) de Nafion® 117 fue pretratada con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, y la membrana preparada a partir de la disolución de Nafion® 117 no fue expuesta a dicho tratamiento. Sin embargo, todas las membranas híbridas preparadas a partir de la disolución de Nafion® 117 se trabajaron bajo las mismas condiciones. Se observa que en todos los casos, al adicionar la PSP es posible disminuir la cantidad de %MU respecto a la membrana prístina. Cuando se utiliza TEOS como entrecruzante en la fase de polisiloxanos, se nota una disminución en el %WU y %MU en función del incremento en la  $C_{FPS-T}$ .

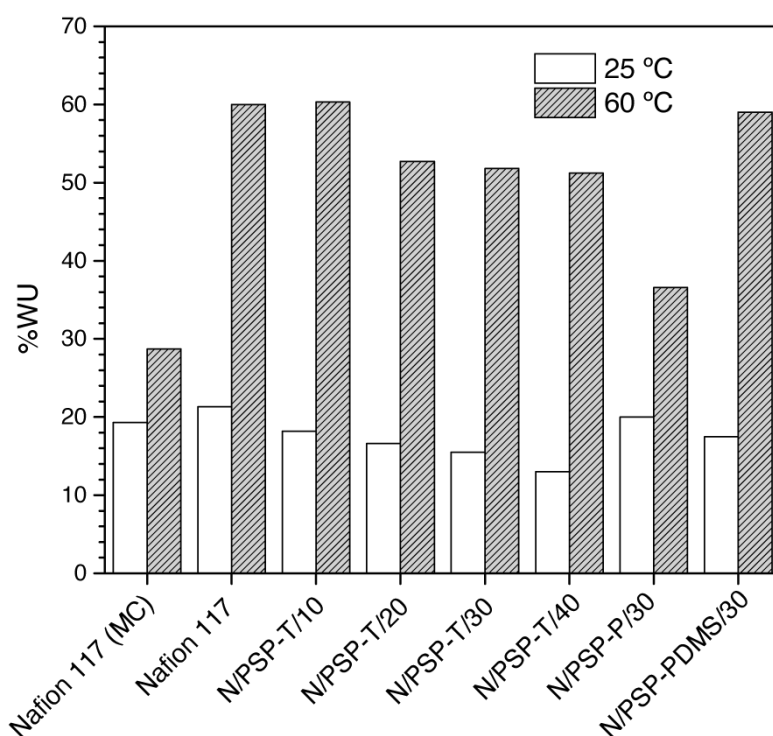


Figura 6.10. Absorción de agua determinada a 25 y 60 °C para membranas prístinas e híbridas de Nafion® 117.



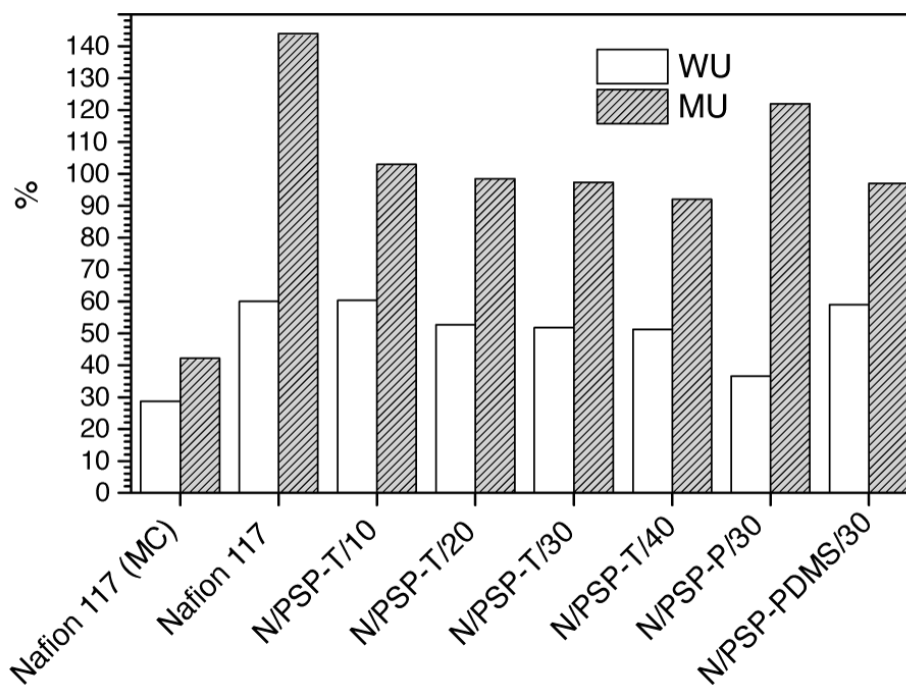


Figura 6.11. Absorción de agua y metanol (disolución 5 mol L<sup>-1</sup>) determinadas a 60 °C para membranas prístinas e híbridas de Nafion® 117.

### 6.3.3 Determinación del coeficiente de difusión de metanol (D)

Como se mencionó en la sección 2.2.3.5, una gran limitante del uso de membranas de Nafion® u otras membranas perfluoradas es que presentan alta permeabilidad a metanol, por lo que resulta importante obtener materiales con baja permeabilidad a dicho compuesto.

En la Figura 6.12, de nuevo se observa una diferencia en las propiedades de la membrana comercial (MC) de Nafion® 117 y la preparada a partir de la disolución, en este caso el valor del coeficiente de difusión de metanol es distinto. Como se discutió anteriormente, este resultado puede estar relacionado con el pretratamiento. Además, se determinó el coeficiente de difusión de metanol en las membranas híbridas N/PSP-T/Y, donde Y=10, 20, 30 y 40 % en peso. Se observa un decremento del valor del coeficiente de difusión de metanol en las membranas híbridas con la PSP-T en comparación con ambas membranas de Nafion® 117. La disminución de la capacidad de transporte se atribuye al entrecruzamiento de la PSP-T, ya que el decremento en el transporte de metanol no se observó en la membrana híbrida N/PSP-PDMS/30, donde el polisiloxano adicionado es lineal ( $D = 30.4 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ), comparada con N/PSP-T/30

( $D=21.7 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ), donde se logró disminuir en un 29 % el valor de  $D$ . Una de las características químicas de los polisiloxanos es su hidrofobicidad, por lo que al incrementar la  $C_{PSP}$  podría establecer una interacción favorable entre la PSP y el metanol, aumentando entonces el paso de la especie a través de la membrana. Tal efecto es ligeramente notable cuando se alcanza una concentración de 40 % en peso en N/PSP-T/40. En un estudio similar, Chia-Hung, et al<sup>125</sup>, determinaron el coeficiente de difusión de metanol para membranas de Nafion® 117 preparadas través del método de evaporación del disolvente a partir de una mezcla de isopropanol/agua similar a la del reactivo utilizado en este trabajo para la preparación de dichas membranas. Encontrando que a 30 °C el valor de  $D= 22.0 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  y a 70 °C,  $D= 55.8 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ , valores similares a los determinados en este trabajo.

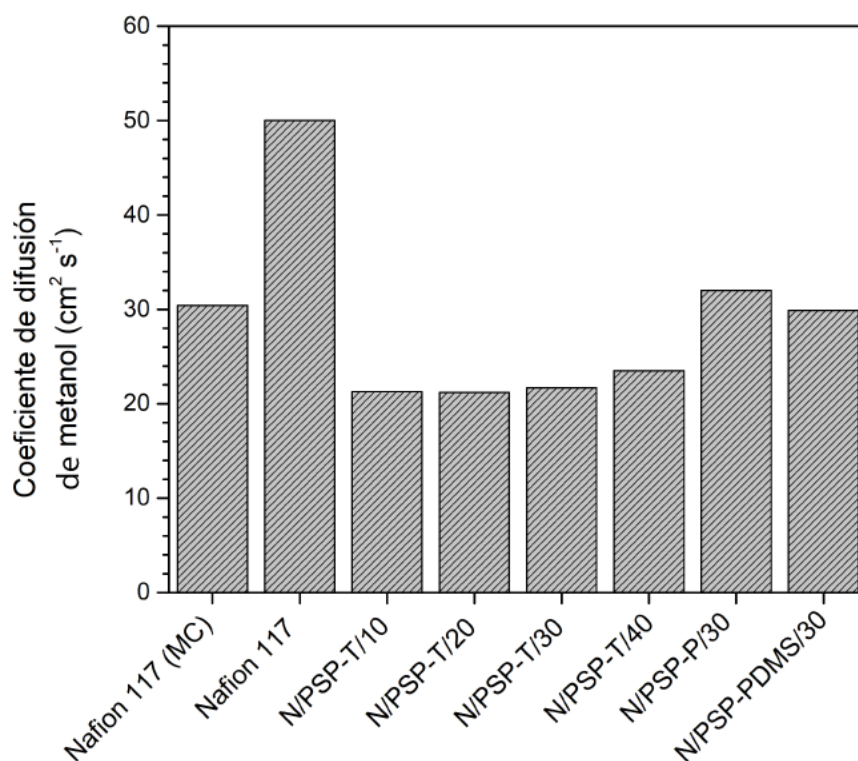


Figura 6.12. Coeficiente de difusión de metanol en membranas poliméricas e híbridas de Nafion® 117, determinado a 60 °C con una  $C_{MeOH} 5 \text{ mol L}^{-1}$ .

Comparando las membranas N/PSP-T/30 y N/PSP-P/30, con la misma concentración de PSP en la membrana, pero con diferente entrecruzante, la membrana con PTMS presenta un mayor valor de  $D$  y de %MU, esto puede estar relacionado con la estructura de la red de polisiloxanos formada. Para TEOS se espera la formación de una red entrecruzada con mayor conectividad entre cadenas de PDMS debido a que TEOS presenta cuatro grupos alcóxido que son

susceptibles en primera instancia a hidrólisis y su posterior condensación, cuando PTMS presenta únicamente tres de dichos grupos reactivos y finalmente una cadena lineal de PDMS, esto se representa gráficamente en la Figura 6.13.

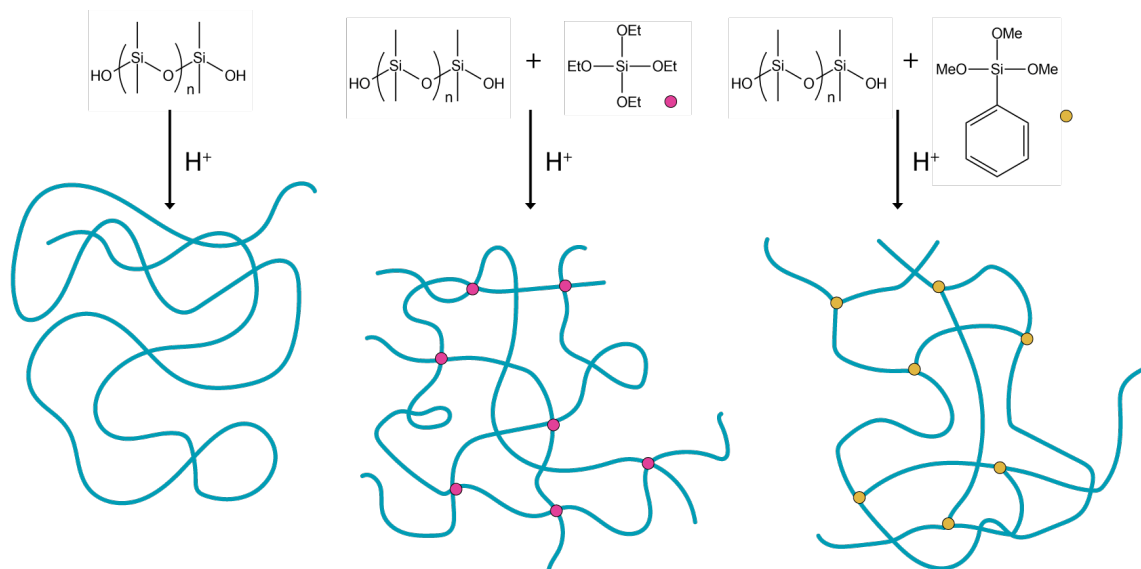


Figura 6.13. Representación gráfica de las diferentes fases de polisiloxanos preparadas. De izquierda a derecha, PSP-PDMS, PSP-T y PSP-P.

### 6.3.4 Determinación de la conductividad de membranas poliméricas e híbridas de Nafion® 117

Se determinó la conductividad de membranas poliméricas e híbridas de Nafion® 117 a diferentes temperaturas, manteniendo constante una humedad relativa del 95 % (Figura 6.14a). Se encontró que al adicionar la fase de polisiloxanos PSP-T, se observa un incremento en la conductividad al agregar una  $C_{PSP-T}$  del 10 % peso. Sin embargo, al adicionar una mayor cantidad de fase orgánica-inorgánica la conductividad disminuye, lo cual está relacionado con el incremento de la concentración de una fase hidrofóbica entrecruzada a la membrana, donde dicho entrecruzamiento puede modificar la interconectividad de los canales nanométricos a través de los cuales se puede transportar el protón a través de la membrana.

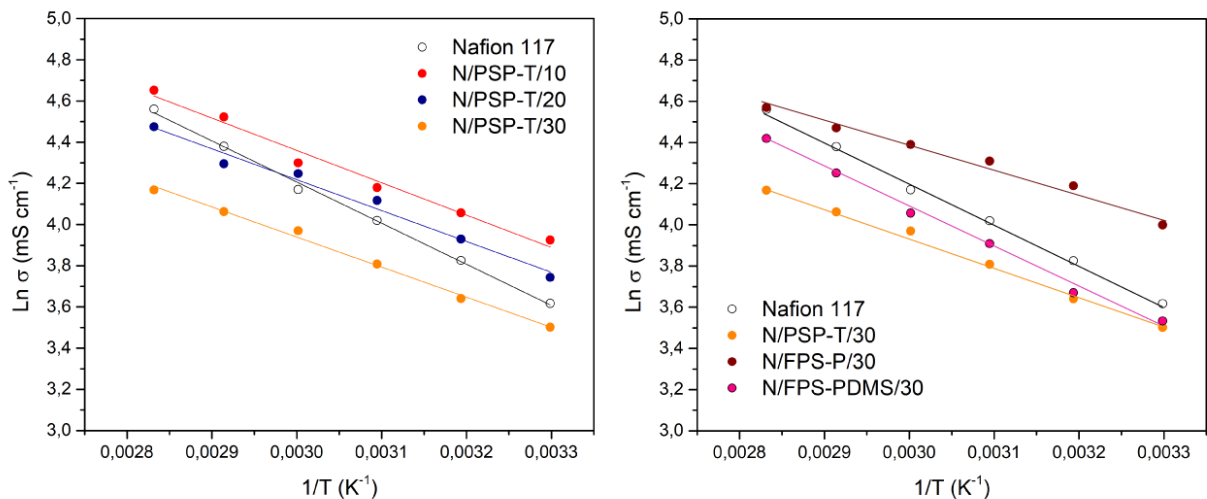


Figura 6.14. (a) Conductividad de membranas poliméricas e híbridas de Nafion® 117 con PSP-T, con una  $C_{FPS-T}$  de 10, 20 y 30 % en peso. (b) Conductividad de membranas poliméricas e híbridas de Nafion® 117 con PSP-T y PSP-P, con una  $C_{FPS-T}$  de 30 % en peso. Las conductividades se determinaron con un %HR del 95 %.

En la Figura 6.14b se compara la membrana N/PSP-T/30 con las membranas N/PSP-P/30 y N/PSP-PDMS/30, es decir, membranas híbridas con una concentración de 30 % en peso de la PSP correspondiente, sin entrecruzante y con dos entrecruzantes diferentes, TEOS y PTMS. Se observa que la membrana N/PSP-T/30 es la que presenta los menores valores de conductividad en el intervalo de temperaturas estudiado (30-80 °C). Al añadir una PSP sin entrecruzar se observa un incremento en dicha propiedad (membrana N/PSP-PDMS/30), y al utilizar PTMS como entrecruzante se alcanzan conductividades superiores incluso a las correspondientes a Nafion® 117. La diferencia en comportamiento se atribuye a la cantidad de agua presente en cada una de las membranas bajo las condiciones experimentales, ya que dicho valor está íntimamente relacionado con la conductividad. De acuerdo con la absorción de agua de las membranas mencionadas (Tabla 6.6), se observa que tanto a temperatura ambiente como a 60 °C, el orden de %WU es N/PSP-P/30 > N/PSP-PDMS/30 > N/PSP-T/30, correlacionando con las medidas de conductividad para estas tres membranas.

El proceso de transporte protónico es térmicamente activado, y el proceso se ajusta a la ecuación de Arrhenius linealizada<sup>56,73</sup> (Ecuación 6.1), donde  $\sigma$  representa la conductividad protónica,  $\sigma_0$  el factor pre-exponencial, relacionado con la probabilidad de que el proceso ocurra, y  $E_a$  es la energía de activación del proceso de transporte.

$$\ln(\sigma) = \ln(\sigma_0) - \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T} \right) \dots (6.1)$$

Utilizando el modelo de Arrhenius, se determinó la energía de activación asociada al transporte protónico para membranas poliméricas e híbridas de Nafion® 117 (Tabla 6.7). Para membranas comerciales de Nafion® 117 se han encontrado valores de  $E_a$  reportados entre 9.0 y 14.0 kJ mol<sup>-1</sup>, para membranas hidratadas en agua o en disoluciones acuosas de electrolitos<sup>126,127</sup>. Bajo las condiciones de trabajo experimentales probadas, utilizando una hidratación con vapor de agua a una humedad relativa del 95 %, se espera una  $E_a$  mayor (para este caso 16.6 kJ mol<sup>-1</sup>), debido a que la cantidad de agua presente al interior de la membrana debe ser menor, comparada con la que se encontraría al hidratar la misma en agua líquida.

Tabla 6.7 Propiedades de membranas poliméricas e híbridas de Nafion® 117.

Membrana	%WU <sup>a</sup>	%WU <sup>b</sup>	%MU <sup>c</sup>	$D \times 10^7$ (cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ) <sup>d</sup>	$\sigma$ (mS cm <sup>-1</sup> ) <sup>e</sup>	$E_a$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	
Nafion® (MC)	117	19.3	28.7	42.2	29.5	95.7	16.6
Nafion® 117		21.3	44.9	141.7	50.0	87.6	N.D
N/PSP-T/10		18.2	60.3	102.9	21.3	104.9	13.0
N/PSP-T/20		16.6	52.7	98.4	21.2	87.8	12.5
N/PSP-T/30		15.5	51.8	97.3	21.7	64.6	12.1
N/PSP-T/40		13.0	51.2	92.0	23.5	N.D.	N.D.
N/PSP-P/30		24.6	36.6	121.5	18.2	96.4	9.6
N/PSP-PDMS/30		17.5	59.0	96.9	29.9	83.0	16.1

<sup>a</sup> Propiedad determinada a T.A. tras sumergir la membrana seca en agua por 24 h.

<sup>b</sup> Propiedad determinada a 60 °C tras sumergir la membrana seca en agua por 24 h.

<sup>c</sup> Propiedad determinada a 60 °C tras sumergir la membrana seca en una disolución de metanol 5 mol L<sup>-1</sup> por 24 h.

<sup>d</sup> Propiedad determinada a 60 °C con una concentración de metanol 5 mol L<sup>-1</sup>.

Se puede observar que en todos los casos, las MHs tienen un valor menor de  $E_a$ , comparada con la membrana prístina de Nafion® 117. Este parámetro ha sido relacionado con el mecanismo de transporte protónico predominante bajo ciertas condiciones de hidratación<sup>128,129</sup>.

Como se mencionó anteriormente, el protón puede moverse dentro de las membranas a través de dos mecanismos principalmente: el mecanismo de Grotthuss y el mecanismo de difusión vehicular. El primero es predominante en condiciones de alta hidratación, donde el agua dentro de los canales hidrofílicos tiende a un comportamiento similar al que presenta en un disolvente sin confinar. Por otro lado, bajo condiciones de hidratación baja, el agua se encontrará relativamente fija en las membranas, solvatando fuertemente al grupo sulfonato y al protón<sup>129</sup>. Es posible entonces asociar un menor valor de  $E_a$  con un mecanismo de transporte tipo Grotthuss, predominante sobre el de difusión vehicular, ya que al modificar la relación hidrofóbica/hidrofílica del material híbrido se puede cambiar la estructura interna de la membrana, modificando el tamaño y la interconectividad de los canales hidratados a través de los cuales se mueve el protón. La membrana N/PSP-P/30 con una  $E_a$  de  $9.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ , presenta un transporte protónico más eficiente que el resto de las membranas estudiadas en este trabajo.

## 6.4 Membranas aniónicas

### 6.4.1 Síntesis de Ph/Me-m-PEEK

Se comenzó la síntesis a partir de las condiciones reportadas por Liu et al<sup>59</sup> para la síntesis del polímero Ph-m-PEEK Tabla 6.8 No. 1. Sin embargo, se observó la formación de un sólido en el fondo del matraz antes de cumplir el tiempo de reacción establecido en el trabajo de Liu, por lo que se procedió a optimizar las condiciones de la síntesis. Principalmente, las concentraciones de monómeros 2-metilhidroquinona (2MHQ) y 1,3-bis(4-fluorobenzoyl)benceno (4FB), y la relación de volúmenes de tolueno y DMAc utilizados, manteniendo la temperatura y el tiempo de reacción constantes. La disminución de la concentración de monómeros puede disminuir la velocidad de reacción y por lo tanto evitar la aparición del precipitado, que se atribuye a la formación de un polímero de cadena larga que se vuelve insoluble en el medio de reacción, ya que las reacciones de policondensación siguen un mecanismo de sustitución nucleofílica aromática  $S_NA$ , y es aceptado que el paso lento del mecanismo es la formación del intermediario aniónico estabilizado por resonancia, llamado el complejo de Mesenheimer<sup>130</sup>. Además, estas siguen un segundo o tercer orden de reacción<sup>131</sup>. El cambio en la relación de volúmenes se propuso para favorecer la solubilidad de los monómeros en la primera etapa del proceso de síntesis.

Para una concentración  $0.20 \text{ mol L}^{-1}$  de los monómeros y una relación cercana a 50:50 de los disolventes, se logró evitar la formación del precipitado y se alcanzó un 84 % de rendimiento. Al escalar la reacción, se obtuvo una cantidad de aproximadamente 31 g del polímero Ph/Me-m-PEEKK con un 64 % de rendimiento.

Tabla 6.8 Condiciones y rendimiento para la síntesis del polímero Ph/Me-m-PEEKK

No	2MHQ ( $\text{mol L}^{-1}$ )	4FB ( $\text{mol L}^{-1}$ )	$\text{K}_2\text{CO}_3$ ( $\text{mol L}^{-1}$ )	V tolueno (mL)	V DMAc (mL)	%Rendimiento
1	0.38	0.38	0.45	12.5	55	22
2	0.30	0.30	0.24	11	49	36
3	0.20	0.20	0.23	11	20	86

## 6.4.2 Caracterización de Ph/Me-m-PEEKK por RMN de $^1\text{H}$ y $^{13}\text{C}$ en 1 y 2D

### 6.4.2.1 RMN- $^{13}\text{C}$

En el espectro de RMN- $^{13}\text{C}$  de Ph/Me-m-PEEKK, se observaron 23 señales correspondientes a los carbonos magnéticamente diferenciables, de acuerdo con la estructura propuesta. Para el carbono del metilo (**7**) se observa una señal en 16.3 ppm y para los dos carbonos en los carbonilos (**12 y 19**) dos señales traslapadas 194.5 ppm. En la Figura 6.15, se presenta un acercamiento de la zona aromática, para los dos carbonos base de oxígeno con el carbonilo en posición  $\delta$  (**8 y 23**) se observan dos señales muy cercanas en 162.1 ppm. Los carbonos (**1, 4**), también base de oxígeno, pero prácticamente sin efecto de un grupo electroatractor (GEA) aparecen a campo alto respecto a los carbonos 8 y 23, el carbono 1 tiene mayor densidad electrónica en su vecindad que el carbono 4, debido al efecto inductivo del metilo en posición  $\alpha$ . Para los núcleos (**13 y 15**) se observan dos señales en 138.1 ppm. Se lograron asignar las 23 señales a los carbonos correspondientes con la estructura.

### 6.4.2.2 RMN- $^1\text{H}$

En el espectro de RMN- $^1\text{H}$  (Figura 6.16a) se observan 7 señales. De acuerdo con la estructura propuesta deberían observarse 12 señales diferentes, pero ya que prácticamente todos los protones pertenecen a un sistema aromático, estas señales aparecen entre 6.8 y 8.2 ppm, y algunas

señales están traslapadas. Se identifica rápidamente la señal de los protones en el metilo (**7**) en 2.20 ppm, cuya área integra para 3 protones. En la Figura 6.16b, se observa un acercamiento de la zona aromática del espectro; los protones (**14 y 17**) dan señales bien identificables, el protón 14 aparece a un valor de ppm mayor ya que se encuentra orto a dos carbonilos, que son GEAs. El protón (**17**), aparece en campo más alto, porque está meta a los dos carbonilos y su efecto electroattractor es menor en esta posición, ambas señales integran para un protón.

Los protones (**16 y 18**) aparecen como un multiplete entre 7.96 y 7.98 ppm, cuya señal integra para 2 protones. Los protones (**10 y 21**) aparecen como un doble de dobles, con constantes de acoplamiento  $^3J_{H-H}$  (orto) de 8.5 Hz y  $^4J_{H-H}$  (meta) de 6.0 Hz, la señal integra para 4 protones. El mismo caso se presenta para los protones (**9 y 22**), se observa un doble de dobles con el mismo valor de  $J$  orto y meta y una integración para 4 protones. Finalmente, entre 6.95 y 7.00 ppm, se observan señales traslapadas para los protones (**3, 5 y 6**), que integran para 3 protones.

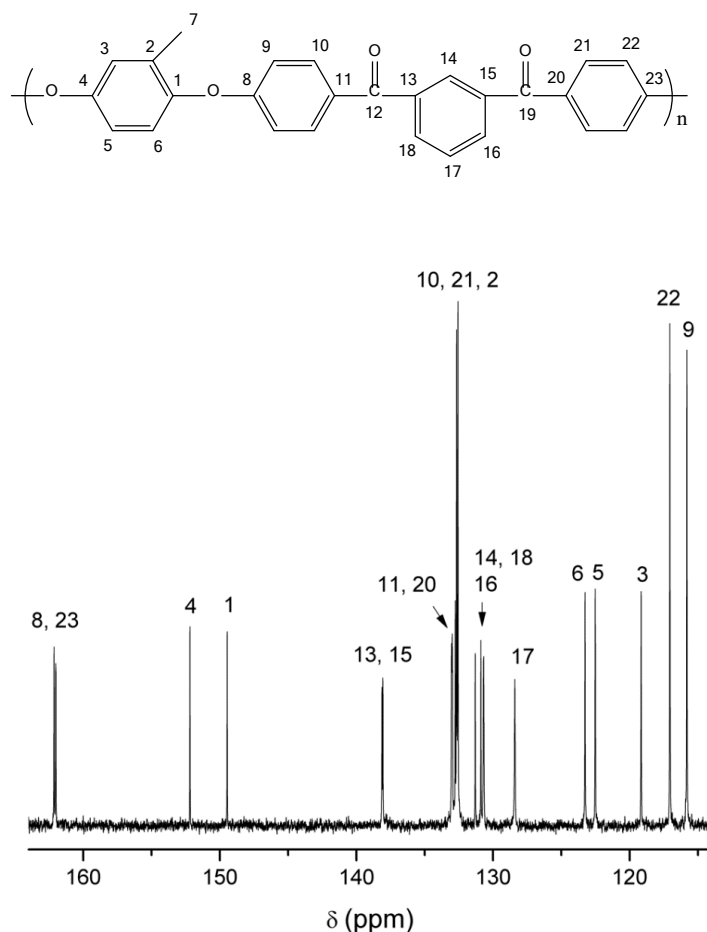


Figura 6.15. Estructura y espectro de  $^{13}C$  tomado a 400 MHz para el polímero Ph/Me-m-PEEK en  $CDCl_3$ .



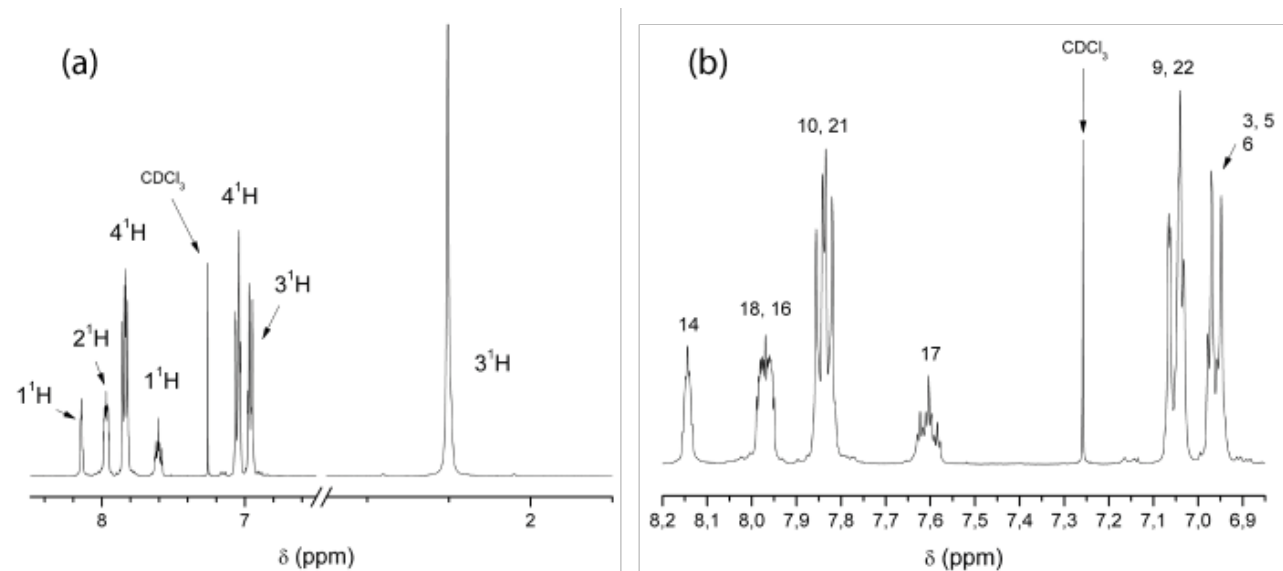


Figura 6.16 (a) Espectro de <sup>1</sup>H tomado a 400 MHz para el polímero Ph/Me-m-PEEKK en CDCl<sub>3</sub>, mostrando la integración de cada señal para un total de 18 protones. (b) Acercamiento y asignación del espectro de <sup>1</sup>H para el polímero Ph/Me-m-PEEKK en la zona aromática.

### 6.4.2.3 COSY

En el espectro COSY (Figura 6.17a), se observaron las interacciones entre protones a 3 enlaces de distancia con <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> de 8 Hz, esto para los protones 7-3, y en la zona aromática (Figura 6.17b), se observa interacción entre los protones 5-6, 9-10, 17-18-16, 21-22, además de una pequeña interacción a 4 enlaces de distancia con <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> de 2 Hz entre los protones 14-18-16.

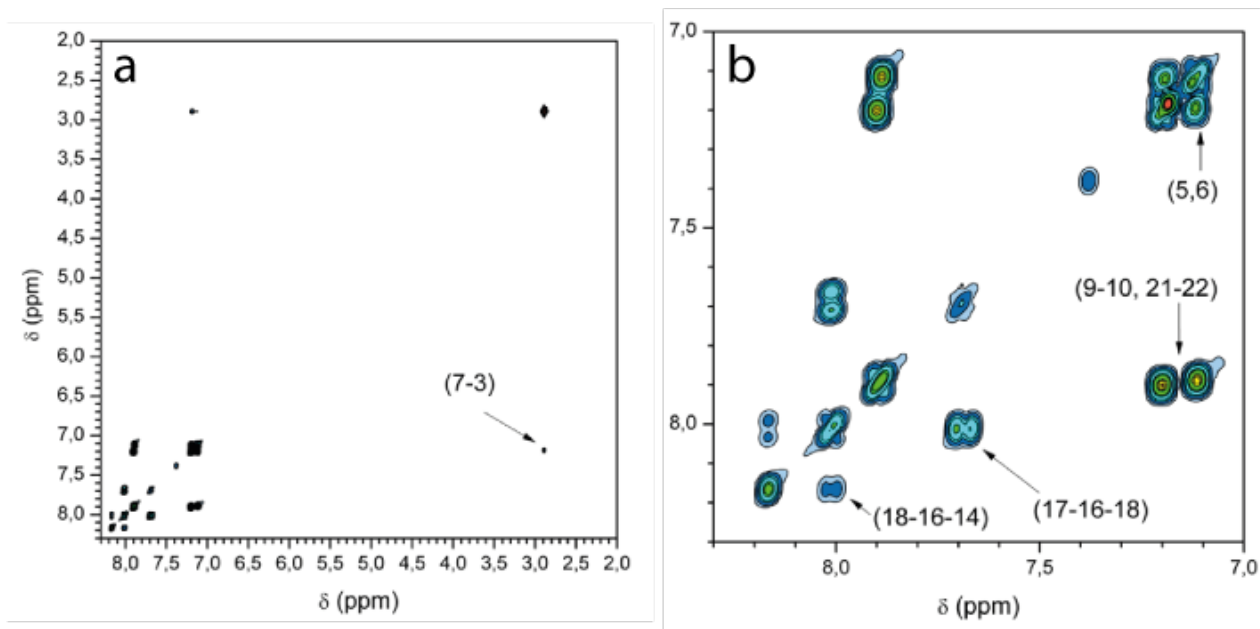


Figura 6.17 (a) Espectro COSY para el polímero Ph/Me-m-PEEKK. (b) Acercamiento a la zona aromática.

### 6.4.3 Síntesis de Ph/Br-m-PEEKK

Se realizó una bromación bencílica selectiva del polímero Ph/Me-m-PEEKK, utilizando *N*-bromosuccinimida (NBS) y peróxido de dibenzoilo (BPO) como iniciador de la reacción radicalaria. En primer lugar, se comenzó utilizando cloroformo como disolvente, lo que ha sido reportado para polímeros de la familia de las poli aril éter cetonas<sup>132,133</sup>, con la metodología que se describe a continuación. Se pesó 1.0 g (2.46 mmol de grupo reactivo) del polímero Ph/Me-m-PEEKK sintetizado previamente y se disolvieron en 25 mL de CHCl<sub>3</sub>, para preparar una disolución de concentración aproximada 0.1 mol L<sup>-1</sup>, se agregaron 0.90 g (5.05 mmol) de NBS y 0.07 g (0.29 mmol) de BPO como iniciador radicalario. La reacción se dejó a reflujo en un bloque de calentamiento con agitación magnética por 24 h, cambiando de color de una tonalidad amarilla a una naranja, y finalmente se procedió a precipitar y purificar. Sin embargo, en prácticamente todas las síntesis en cloroformo, se observó que la mezcla de reacción se torna sólida, formando un gel de forma inmediata al agregar la NBS. Después de 3.5 días se observó que la mezcla de reacción se transformó en un líquido rojo, el producto obtenido se precipitó en EtOH/agua y se purificó a reflujo en la mezcla de disolventes mencionada anteriormente. Finalmente, se secó a vacío y 70 °C por 48 h. El producto obtenido se caracterizó por RMN-<sup>1</sup>H (Figura 6.18), observando la aparición de señales entre 1 y 5 ppm no esperadas para el producto,

ya que se espera en la zona de los protones alifáticos sólo una señal singulete en 2.1 ppm (protones en carbono bencílico) y otra en 4.4 ppm (protones en el carbono tipo metileno en posición geminal al bromo). Esto puede significar que, debido al largo tiempo de reacción, la formación de radicales libres en el medio de reacción promueve la descomposición del polímero generando diferentes subproductos.

Derivado del fenómeno observado se disminuyó la concentración de los reactivos en el medio, conservando la relación molar entre ellos, como se muestra en la Tabla 6.9.

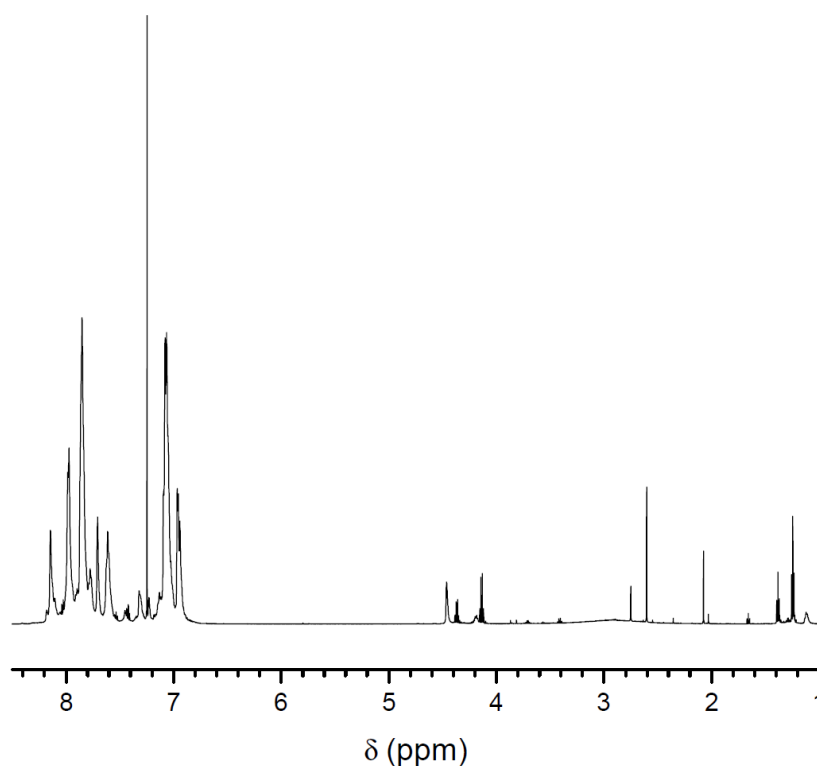


Figura 6.18 Espectro de  $^1\text{H}$  del producto recuperado tras la formación del precipitado (gel), en la bromación del polímero Ph/Me-m-PEEKK.

Bajo estas condiciones de reacción de las entradas 5 y 6 de la Tabla 6.9, se logró evitar la formación del gel, obteniendo un polímero con un ligero tono anaranjado. Se probaron dos tiempos de reacción, 4 y 16 h. En la Figura 6.19 se muestran los espectros de RMN- $^1\text{H}$ , observándose en ambos casos que la señal en 4.4 ppm<sup>134</sup>, corresponde al metileno bencílico generado a partir de la bromación, presenta una intensidad es mucho menor que la señal de 2.2 ppm correspondiente al metilo bencílico. Se calcularon las áreas de las señales y se encontraron

los valores de  $\delta_{4.4 \text{ ppm}}/\delta_{2.2 \text{ ppm}}$  como 0.053 para 4 h y 0.091 para 24 h, por lo que grado de bromación del polímero es bajo.

Tabla 6.9 Condiciones para la bromación bencílica del polímero Ph/Me-m-PEEKK.

No	Disolvente	C (PEEKK)/ (mol L <sup>-1</sup> )	C (NBS)/ (mol L <sup>-1</sup> )	C (BPO)/ (mol L <sup>-1</sup> )	Tiempo (h)	Formación de gel
1	Cloroformo	0.100	0.200	1.2x10 <sup>-2</sup>	24	Sí
2	Cloroformo	0.080	0.180	0.8x10 <sup>-2</sup>	108	Sí
3	Cloroformo	0.080	0.190	1.2x10 <sup>-2</sup>	108	Sí
4	Cloroformo	0.040	0.080	1.0x10 <sup>-2</sup>	~300	Sí
5	Cloroformo	0.008	0.018	2.0x10 <sup>-3</sup>	4	No
6	Cloroformo	0.008	0.018	2.0x10 <sup>-3</sup>	16	No
7	DCE*	Ph/Me-m-PEEKK insoluble en el medio				
8	TRCE**	Ph/Me-m-PEEKK insoluble en el medio				
9	DCB***	0.030	0.060	1.0x10 <sup>-3</sup>	4	No

\*1,2-dicloroetano

\*\*1,1,1-tricloroetano

\*\*\*1,2-diclorobenceno

Para aumentar el grado de bromación, se probaron diferentes disolventes clorados similares a los utilizados en la literatura para esta reacción de bromación en polímeros, entre ellos el 1,2-dicloroetano, el 1,1,1-tricloroetano y el 1,2-diclorobenceno. La solubilidad en caliente del polímero Ph/Me-m-PEEKK representó una limitante para el uso de 1,2-dicloroetano y 1,1,1-tricloroetano, ya que éste es prácticamente insoluble en estos disolventes. En el 1,2-diclorobenceno presentó una solubilidad parcial a 110 °C, por lo que se decidió probar una nueva metodología de reacción modificada de acuerdo a lo reportado<sup>135</sup> (Tabla 6.9, No. 9), obteniendo el polímero Ph/Br-m-PEEKK, de color rojizo como producto. En la Figura 6.20 se muestra el espectro de RMN-<sup>1</sup>H obtenido para Ph/Br-m-PEEKK, encontrando que la señal de 2.2 ppm correspondiente al metilo bencílico ha disminuido drásticamente su intensidad, observándose un incremento en la señal del metileno enlazado al bromo en 4.4 ppm, donde la relación de área

$\delta_{4.4 \text{ ppm}}/\delta_{2.2 \text{ ppm}}$  presenta un valor de 3.2, por lo que se ha logrado bromar una mayor cantidad de polímero que en los casos anteriormente estudiados.

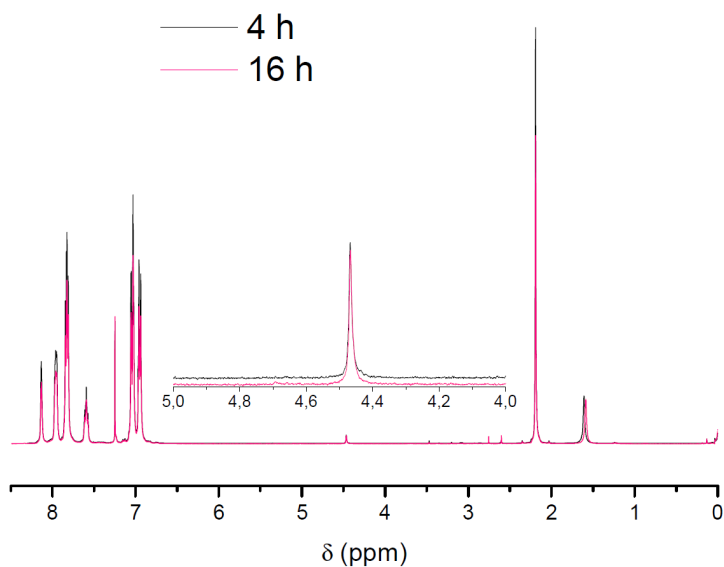


Figura 6.19 Espectro de <sup>1</sup>H de para el producto obtenido de la bromación del polímero Ph/Me-m-PEEKK con NBS, entradas 5 y 6 de la Tabla 6.9.

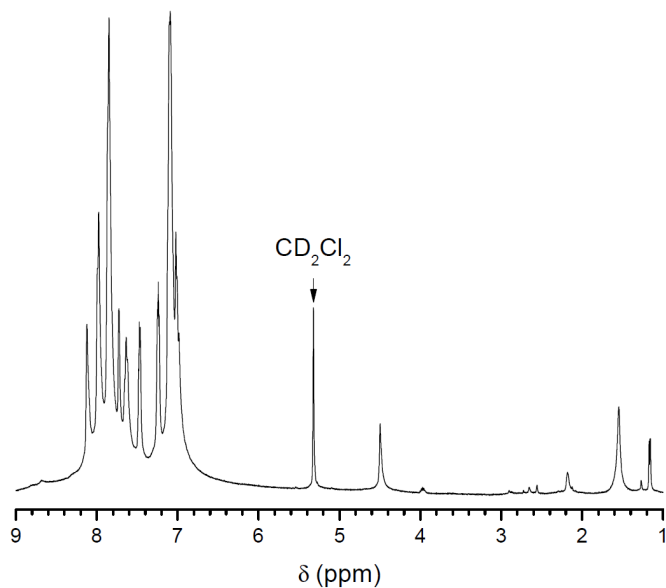


Figura 6.20 Espectro de <sup>1</sup>H de para el producto Ph/Br-m-PEEKK, obtenido de la bromación del polímero Ph/Me-m-PEEKK con NBS en 1,2-diclorobenceno.

#### 6.4.4 Preparación de membranas de Ph/Br-m-PEEKK

Se obtuvieron películas de Ph/Br-m-PEEKK de un espesor entre 60 y 70  $\mu\text{m}$ , que mostraron ser muy flexibles en la manipulación.

#### 6.4.5 Preparación de membranas de Ph/N-m-PEEKK

Se partió de una membrana de Ph/Br-m-PEEKK la cual se sumergió en una disolución acuosa de trimetilamina por 48 h bajo agitación. Después de transcurrido este tiempo se observó la aparición de un color amarillo en el material. Se eligió este método de preparación ya que el polímero Ph/Br-m-PEEKK presentó baja solubilidad en disolventes polares como DMAc, DMSO y acetona.

#### 6.4.6 Caracterización de los materiales

En los polímeros tipo Ph-m-PEEKK, se intercambiaba un hidrógeno por un bromuro y una sal de amonio cuaternaria en el carbono bencílico (Figura 6.21).

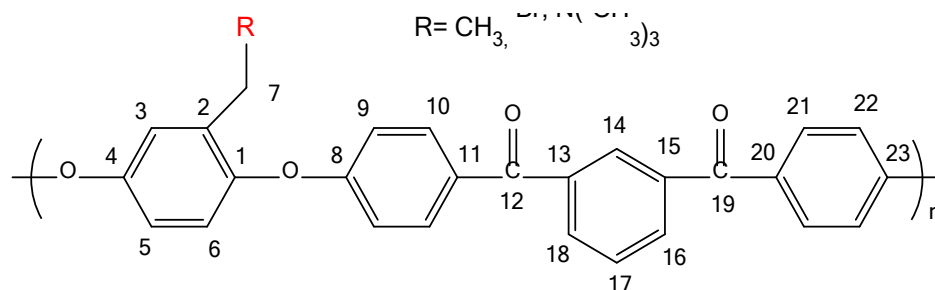


Figura 6.21 Estructura general de los polímeros sintetizados.

##### 6.4.6.1 FTIR-ATR

En los espectros de FTIR-ATR de los materiales sintetizados no se observó diferencia significativa entre los mismos, probablemente porque la concentración de los grupos funcionales en relación con el polímero es baja. Se observan dos señales en 1662 y 1595  $\text{cm}^{-1}$  atribuibles a las dos cetonas presentes en la estructura polimérica, además, se observa una pequeña señal alrededor de 613  $\text{cm}^{-1}$ , que puede ser asignada al estiramiento del enlace C-Br<sup>136</sup>, y la banda en

1380  $\text{cm}^{-1}$  corresponde al enlace C-N<sup>137</sup>. Se observa la aparición de una banda en 1724  $\text{cm}^{-1}$ , presente únicamente en el polímero Ph/Br-m-PEEKK.

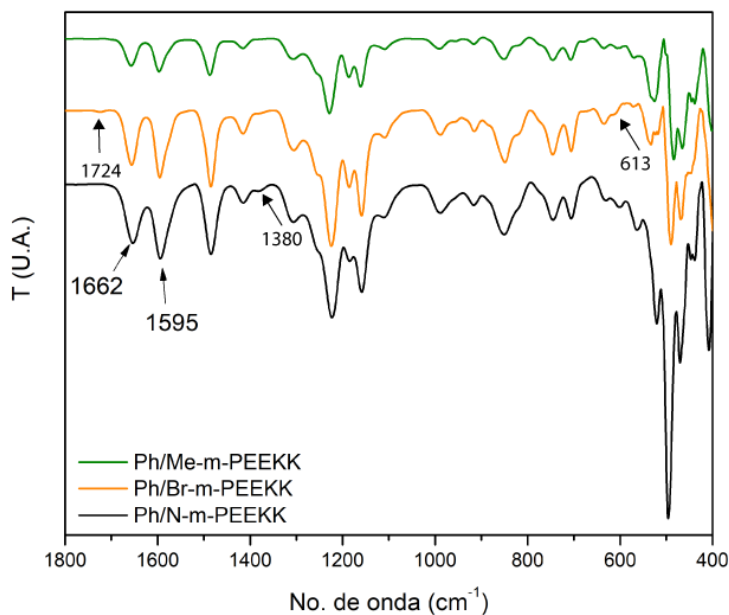


Figura 6.22 Espectro de FTIR-ATR para los polímeros Ph/Me-m-PEEKK, Ph/Br-m-PEEKK, Ph/N-m-PEEKK.

#### 6.4.6.2 Caracterización de la membrana de Ph/Br-m-PEEKK por microscopía de FTIR

Se utilizó un microscopio de FTIR para investigar la distribución de grupos funcionales en la superficie de una membrana de Ph/Br-m-PEEKK. Se determinó el espectro de FTIR con la técnica de reflectancia en un mapa de 500x500  $\mu\text{M}$  con una resolución de 45  $\mu\text{M}$  aproximadamente. Como soporte se utilizó una placa de Au y como blanco aire. Se aisló la absorbancia de la membrana a 1724  $\text{cm}^{-1}$  y se normalizó su valor, obteniendo el gráfico de la Figura 6.23 como resultado. Se observa una región en la parte superior izquierda (zona naranja-roja) donde la abundancia del grupo  $-\text{CH}_2\text{-Br}$  es mayor y otra región en la parte inferior derecha (zona verde-azul), donde la abundancia es menor. Por lo tanto, la distribución de este grupo funcional no es homogénea y, por ende, la posterior incorporación de la sal de amonio cuaternaria tampoco lo será. Esta cuestión es importante, ya que se ha reportado que la separación de fases hidrofóbica-hidrofílica (esqueleto polimérico-grupos polares) dentro de las membranas, es un parámetro crítico para el transporte de especies iónicas a través de ésta<sup>138-140</sup>.

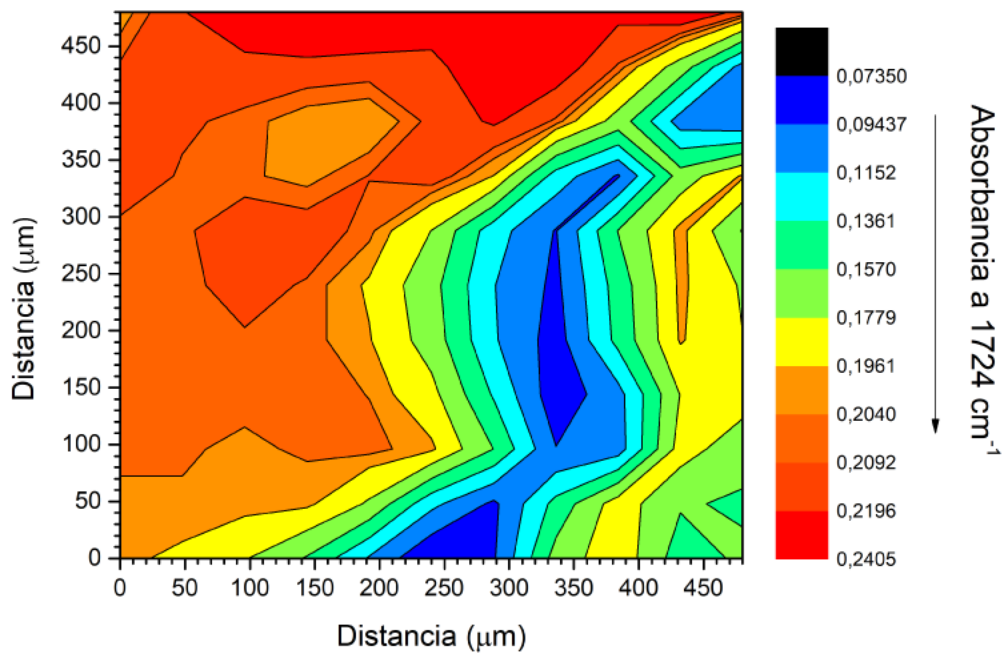


Figura 6.23 Espectros de FTIR-ATR para los polímeros Ph/Me-m-PEEK y Ph/Br-m-PEEK.



## 7. Conclusiones

1. Se sintetizaron a través de un proceso tipo sol-gel fases PSP orgánicas-inorgánicas no entrecruzadas y entrecruzadas, constituidas de PDMS como oligómero base y TEOS o PTMS como entrecruzantes.
2. Se optimizaron las condiciones de preparación de las membranas de Ph-*m*-SPEEKK para alcanzar espesores menores a 120  $\mu$ m, con la finalidad de lograr montar ensambles membrana-electrodos para las pruebas en DMFC.
3. Las PSP orgánicas-inorgánicas se lograron integrar con los polímeros sulfonados Ph-*m*-SPEEKK y Nafion 117. Con Ph-*m*-SPEEKK hasta un 20 % y con Nafion® 117 hasta un 40 % en peso, para el primero se observó una buena incorporación de fases a escala microscópica a través de imágenes de SEM.
4. La PSP-P dentro de una membrana híbrida con Ph-*m*-SPEEKK se caracterizó por RMN-<sup>29</sup>Si en estado sólido, encontrando únicamente señales relacionadas con silicios D<sup>2</sup> (PDMS) y T<sup>5</sup> (PTMS), por lo que el entrecruzante se encuentra totalmente condensado al interior de la membrana.
5. Las membranas híbridas N/PSP-T/10, N/PSP-P/30 y Ph-*m*-SPEEKK/PSP-P/20 lograron superar en conductividad a membranas prístinas de Nafion® 117 y Ph-*m*-SPEEKK.
6. Se prepararon membranas híbridas de Nafion® 117 con fases de polisiloxanos lineales u entrecruzadas con TEOS o PTMS. Se logró disminuir la absorción de agua y metanol, así como el coeficiente de difusión de metanol respecto a membranas de Nafion® 117 prístino.
7. La incorporación de PSP tanto en Nafion® 117 como en Ph-*m*-SPEEKK, disminuye la  $E_a$  asociada al transporte protónico, lo que parece, implica un predominio de un mecanismo tipo Grotthuss sobre el mecanismo de difusión vehicular en condiciones de 95 % de HR.

8. La incorporación de una PSP entrecruzada disminuye el transporte de metanol comparado con membranas híbridas de Nafion® 117 y Ph-*m*-SPEEKK con PSP sin entrecruzante. Se logró una disminución del coeficiente de difusión  $D$ , hasta un 27 % para Nafion® y un 60 % para Ph-*m*-SPEEKK.
9. El desempeño de la membrana híbrida Ph-*m*-SPEEKK/PSP-P/20 en una DMFC a 60 °C con concentraciones de metanol 2 y 5 mol L<sup>-1</sup>, superó a las membranas prístinas de Ph-*m*-SPEEKK y Nafion® 117. Esta membrana híbrida alcanzó una densidad de potencia máxima de 38.0 mW cm<sup>-2</sup> con metanol 2 mol L<sup>-1</sup>, valor 17 % superior a Ph-*m*-SPEEKK y un 15 % a Nafion® 117.
10. Se optimizaron las reacciones de síntesis de los polímeros Ph/Me-*m*-PEEKK, Ph/Br-*m*-PEEKK y Ph/N-*m*-PEEKK. Los productos se caracterizaron por FTIR-ATR y RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C en 1 y 2D.

## 8. Perspectivas

La caracterización a través de técnicas como SAXS y crio-microscopía de transmisión electrónica para las membranas híbridas preparadas (Nafion® o Ph-*m*-SPEEKK) resultaría enriquecedora en el sentido de elucidación del cambio en la morfología interna de la membrana asociada a los agregados iónicos formados, provocada por la adición de las diferentes fases de polisiloxanos añadidas, así como de su concentración. Se ha demostrado que la membrana Ph-*m*-SPEEKK/PSP-P/20 presenta un buen desempeño en una DMFC, sin embargo aún se debe evaluar su estabilidad bajo el uso continuo en una celda.

La preparación de membranas híbridas de Nafion® 117 con una fase de polisiloxanos entrecruzada con TEOS o PTMS presenta propiedades de transporte de metanol y protón optimizadas respecto al sistema de referencia, por lo que son candidatas para su prueba en una monocelda tipo DMFC. Se espera que su desempeño sea superior bajo condiciones de 60 °C y una concentración de metanol de 5 mol L<sup>-1</sup> en la disolución de alimentación de la celda. Queda pendiente el estudio de la estabilidad térmica y química de dichos materiales, además de su caracterización morfológica a través de SEM y TEM. Dichos resultados se presentarán en una próxima publicación.

Se ha sentado una base inicial en el grupo de trabajo respecto a la síntesis de polímeros de intercambio aniónico para la preparación de membranas, línea de investigación que actualmente tiene un gran desarrollo especialmente enfocado en la mejora de la estabilidad y conductividad de dichos polímeros aniónicos para su aplicación en celdas de combustible que operan en medio básico.

## 9. Referencias

1. IEA. Iea statistics. *Statistics* (2015).
2. Sathre, R. Comparing the heat of combustion of fossil fuels to the heat accumulated by their lifecycle greenhouse gases. *Fuel* **115**, 674–677 (2014).
3. Wang, J., Wang, H. & Fan, Y. Techno-Economic Challenges of Fuel Cell Commercialization. *Engineering* **4**, 352–360 (2018).
4. Sharma, S. & Pollet, B. G. Support materials for PEMFC and DMFC electrocatalysts—A review. *Journal of Power Sources* **208**, 96–119 (2012).
5. Kundu, A. & Jang, J. H. APPLICATIONS – PORTABLE | Portable Devices: Fuel Cells. in *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources* (ed. Garche, J.) 39–45 (Elsevier, 2009). doi:10.1016/B978-044452745-5.00349-X.
6. Jörissen, L. APPLICATIONS – STATIONARY | Residential Energy Supply: Fuel Cells. in *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources* (ed. Garche, J.) 108–123 (Elsevier, 2009). doi:10.1016/B978-044452745-5.00346-4.
7. Kreuer, K.-D. *Fuel Cells. Selected Entries from the Encyclopedia of Sustainability Science and Technology*. (Springer Science, 2013).
8. Sharaf, O. Z. & Orhan, M. F. An overview of fuel cell technology: Fundamentals and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **32**, 810–853 (2014).
9. Kamarudin, S. K., Achmad, F. & Daud, W. R. W. Overview on the application of direct methanol fuel cell (DMFC) for portable electronic devices. *International Journal of Hydrogen Energy* **34**, 6902–6916 (2009).
10. Olah, G. A. Towards Oil Independence Through Renewable Methanol Chemistry. *Angewandte Chemie International Edition* **52**, 104–107 (2013).
11. Supramariam Srinivasan. *Fuel Cells: From Fundamentals to Applications*. (Springer Science, 2006).
12. Horacio R. Corti, Erneesto R. González. *Direct Alcohol Fuel Cells: Materials, Performance, Durability and Applications*. (Springer Science, 2014).
13. Ong, B. C., Kamarudin, S. K. & Basri, S. Direct liquid fuel cells: A review. *International Journal of Hydrogen Energy* **42**, 10142–10157 (2017).
14. Demirci, U. B. How green are the chemicals used as liquid fuels in direct liquid-feed fuel cells? *Environment International* **35**, 626–631 (2009).
15. Gong, L. Recent development of methanol electrooxidation catalysts for direct methanol fuel cell. *Journal of Energy Chemistry* **11** (2018).
16. Siwal, S. S., Thakur, S., Zhang, Q. B. & Thakur, V. K. Electrocatalysts for electrooxidation of direct alcohol fuel cell: chemistry and applications. *Materials Today Chemistry* **14**, 100182 (2019).
17. Mansor, M. *et al.* Recent progress of anode catalysts and their support materials for methanol electrooxidation reaction. *International Journal of Hydrogen Energy* **44**, 14744–14769 (2019).
18. Gottesfeld, S. *et al.* Anion exchange membrane fuel cells: Current status and remaining challenges. *Journal of Power Sources* **375**, 170–184 (2018).
19. Osmieri, L., Pezzolato, L. & Specchia, S. Recent trends on the application of PGM-

free catalysts at the cathode of anion exchange membrane fuel cells. *Current Opinion in Electrochemistry* **9**, 240–256 (2018).

20. Frano Barbir. *PEM Fuel Cells: Theory and Practice*. (Elsevier, 2005).
21. Santarelli, M. G., Torchio, M. F. & Cochis, P. Parameters estimation of a PEM fuel cell polarization curve and analysis of their behavior with temperature. *Journal of Power Sources* **159**, 824–835 (2006).
22. Kraysberg, A. & Ein-Eli, Y. Review of Advanced Materials for Proton Exchange Membrane Fuel Cells. *Energy Fuels* **28**, 7303–7330 (2014).
23. Peighambardoust, S. J., Rowshanzamir, S. & Amjadi, M. Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications. *International Journal of Hydrogen Energy* **35**, 9349–9384 (2010).
24. Prykhodko, Y., Fatyeyeva, K., Hespel, L. & Marais, S. Progress in hybrid composite Nafion®-based membranes for proton exchange fuel cell application. *Chemical Engineering Journal* **409**, 127329 (2021).
25. Kim, D. J., Jo, M. J. & Nam, S. Y. A review of polymer–nanocomposite electrolyte membranes for fuel cell application. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **21**, 36–52 (2015).
26. Yoonoo, C., Dawson, C. P., Roberts, E. P. L. & Holmes, S. M. Nafion®/mordenite composite membranes for improved direct methanol fuel cell performance. *Journal of Membrane Science* **369**, 367–374 (2011).
27. Wang, Y., Ruiz Diaz, D. F., Chen, K. S., Wang, Z. & Adroher, X. C. Materials, technological status, and fundamentals of PEM fuel cells – A review. *Materials Today* **32**, 178–203 (2020).
28. Bahlakeh, G., Nikazar, M. & Mahdi Hasani-Sadrabadi, M. Understanding structure and transport characteristics in hydrated sulfonated poly(ether ether ketone)–sulfonated poly(ether sulfone) blend membranes using molecular dynamics simulations. *Journal of Membrane Science* **429**, 384–395 (2013).
29. Zhong, S. *et al.* Crosslinked sulfonated poly(ether ether ketone) proton exchange membranes for direct methanol fuel cell applications. *Journal of Power Sources* **164**, 65–72 (2007).
30. Kreuer, K.-D. Ion Conducting Membranes for Fuel Cells and other Electrochemical Devices. *Chem. Mater.* **26**, 361–380 (2014).
31. Huang, Q. M. *et al.* Methanol permeability and proton conductivity of Nafion membranes modified electrochemically with polyaniline. *Journal of Power Sources* **184**, 338–343 (2008).
32. Kusoglu, A. & Weber, A. Z. New Insights into Perfluorinated Sulfonic-Acid Ionomers. *Chem. Rev.* **117**, 987–1104 (2017).
33. Allen, F. I. *et al.* Morphology of Hydrated As-Cast Nafion Revealed through Cryo Electron Tomography. *ACS Macro Lett.* **4**, 1–5 (2015).
34. Mauritz, K. A. & Moore, R. B. State of Understanding of Nafion. *Chem. Rev.* **104**, 4535–4586 (2004).
35. Rollet, A.-L., Diat, O. & Gebel, G. A New Insight into Nafion Structure. *J. Phys. Chem. B* **106**, 3033–3036 (2002).
36. Hsu, W. Y. & Gierke, T. D. Ion transport and clustering in nafion perfluorinated

- membranes. *Journal of Membrane Science* **13**, 307–326 (1983).
37. Lin, H.-L., Yu, T. L., Huang, C.-H. & Lin, T.-L. Morphology study of Nafion membranes prepared by solutions casting. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **43**, 3044–3057 (2005).
38. Awatani, T., Midorikawa, H., Kojima, N., Ye, J. & Marcott, C. Morphology of water transport channels and hydrophobic clusters in Nafion from high spatial resolution AFM-IR spectroscopy and imaging. *Electrochemistry Communications* **30**, 5–8 (2013).
39. G. G. Scherer. *Fuel Cells I*. (Springer International Publishing, 2008).
40. Modestino, M. A., Kusoglu, A., Hexemer, A., Weber, A. Z. & Segalman, R. A. Controlling Nafion Structure and Properties via Wetting Interactions. *Macromolecules* **45**, 4681–4688 (2012).
41. Sekhon, S. S., Park, J.-S. & Choi, Y.-W. A SAXS study on nanostructure evolution in water free membranes containing ionic liquid: from dry membrane to saturation. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 13763 (2010).
42. Kusoglu, A., Savagatrup, S., Clark, K. T. & Weber, A. Z. Role of Mechanical Factors in Controlling the Structure–Function Relationship of PFSA Ionomers. *Macromolecules* **45**, 7467–7476 (2012).
43. Choi, P., Jalani, N. H. & Datta, R. Thermodynamics and Proton Transport in Nafion: II. Proton Diffusion Mechanisms and Conductivity. *J. Electrochem. Soc.* **152**, E123 (2005).
44. Savage, J., Tse, Y.-L. S. & Voth, G. A. Proton Transport Mechanism of Perfluorosulfonic Acid Membranes. *J. Phys. Chem. C* **118**, 17436–17445 (2014).
45. Kaliaguine, S. *et al.* Properties of SPEEK based PEMs for fuel cell application. *Catalysis Today* **82**, 213–222 (2003).
46. Li, L., Zhang, J. & Wang, Y. Sulfonated poly(ether ether ketone) membranes for direct methanol fuel cell. *Journal of Membrane Science* **226**, 159–167 (2003).
47. Fu, Y.-Z. & Manthiram, A. Synthesis and characterization of sulfonated polysulfone membranes for direct methanol fuel cells. *Journal of Power Sources* **157**, 222–225 (2006).
48. Zhou, J. *et al.* Overcoming undesired fuel crossover: Goals of methanol-resistant modification of polymer electrolyte membranes. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **138**, 110660 (2021).
49. Neburchilov, V., Martin, J., Wang, H. & Zhang, J. A review of polymer electrolyte membranes for direct methanol fuel cells. *Journal of Power Sources* **169**, 221–238 (2007).
50. Lakshmi, R. T. S. M. *et al.* Synthesis, characterisation and membrane properties of sulphonated poly(aryl ether sulphone) copolymers. *Reactive and Functional Polymers* **66**, 634–644 (2006).
51. Zhang, L., Chae, S.-R., Hendren, Z., Park, J.-S. & Wiesner, M. R. Recent advances in proton exchange membranes for fuel cell applications. *Chemical Engineering Journal* **204–206**, 87–97 (2012).
52. Zhang, H. *et al.* Fuel cell performance of pendent methylphenyl sulfonated poly(ether ether ketone)s. *Journal of Power Sources* **368**, 30–37 (2017).
53. Liu, B. *et al.* Aromatic Poly(ether ketone)s with Pendant Sulfonic Acid Phenyl Groups Prepared by a Mild Sulfonation Method for Proton Exchange Membranes. *Macromolecules* **40**, 1934–1944 (2007).
54. Iulianelli, A. & Basile, A. Sulfonated PEEK-based polymers in PEMFC and DMFC

- applications: A review. *International Journal of Hydrogen Energy* **37**, 15241–15255 (2012).
55. Parnian, M. J., Rowshanzamir, S. & Gashoul, F. Comprehensive investigation of physicochemical and electrochemical properties of sulfonated poly (ether ether ketone) membranes with different degrees of sulfonation for proton exchange membrane fuel cell applications. *Energy* **125**, 614–628 (2017).
56. Wang, C. *et al.* Proton-conducting poly(ether sulfone ketone)s containing a high density of pendant sulfonic groups by a convenient and mild post-sulfonation. *Polym. Chem.* **9**, 4984–4993 (2018).
57. Kang, K. & Kim, D. Pendant dual-sulfonated poly(arylene ether ketone) multi-block copolymer membranes for enhanced proton conductivity at reduced water swelling. *Journal of Membrane Science* **578**, 103–110 (2019).
58. Chandra Sutradhar, S. *et al.* Improved proton conductive membranes from poly(phenylenebenzophenone)s with pendant sulfonyl imide acid groups for fuel cells. *Journal of Power Sources* **442**, 227233 (2019).
59. Liu, B. *et al.* Preparation and DMFC performance of a sulfophenylated poly(arylene ether ketone) polymer electrolyte membrane. *Electrochimica Acta* **55**, 3817–3823 (2010).
60. Ahmad, H., Kamarudin, S. K., Hasran, U. A. & Daud, W. R. W. Overview of hybrid membranes for direct-methanol fuel-cell applications. *International Journal of Hydrogen Energy* **35**, 2160–2175 (2010).
61. Peng, F. *et al.* Hybrid Organic–Inorganic Membrane: Solving the Tradeoff between Permeability and Selectivity. *Chem. Mater.* **17**, 6790–6796 (2005).
62. Tripathi, B. P. & Shahi, V. K. Organic–inorganic nanocomposite polymer electrolyte membranes for fuel cell applications. *Progress in Polymer Science* **36**, 945–979 (2011).
63. Rodríguez-Garnica, P., Alatorre-Ordaz, A., Rodríguez Pierna, Á., Sánchez Guereño, M. & Lorenzo Martín, A. Silica based hybrid organic-inorganic materials for PEMFC application. *International Journal of Hydrogen Energy* **45**, 16698–16707 (2020).
64. Jiang, R., Kunz, H. R. & Fenton, J. M. Composite silica/Nafion® membranes prepared by tetraethylorthosilicate sol–gel reaction and solution casting for direct methanol fuel cells. *Journal of Membrane Science* **272**, 116–124 (2006).
65. Meenakshi, S. *et al.* Mesostructured-aluminosilicate-Nafion hybrid membranes for direct methanol fuel cells. *Electrochimica Acta* **89**, 35–44 (2013).
66. Ying, Y. P., Kamarudin, S. K. & Masdar, M. S. Silica-related membranes in fuel cell applications: An overview. *International Journal of Hydrogen Energy* (2018) doi:10.1016/j.ijhydene.2018.06.171.
67. Gómez-Romero, P., Ayyad, O., Suárez-Guevara, J. & Muñoz-Rojas, D. Hybrid organic–inorganic materials: from child’s play to energy applications. *J Solid State Electrochem* **14**, 1939–1945 (2010).
68. Katagiri, K., Ariga, K. & Kikuchi, J. Novel class of organic-inorganic hybrid vesicle “Cerasome” derived from various amphiphiles with alkoxysilyl head. in *Studies in Surface Science and Catalysis* (eds. Iwasawa, Y., Oyama, N. & Kunieda, H.) vol. 132 599–602 (Elsevier, 2001).
69. Aparicio, M., Mosa, J. & Durán, A. Hybrid organic-inorganic nanostructured membranes for high temperature proton exchange membranes fuel cells (PEMFC). *J Sol-Gel Sci Technol* **40**, 309–315 (2006).

70. Lin, Y.-F. *et al.* High proton-conducting Nafion®/–SO<sub>3</sub>H functionalized mesoporous silica composite membranes. *Journal of Power Sources* **171**, 388–395 (2007).
71. Lin, Y.-F. *et al.* Preparation and properties of high performance nanocomposite proton exchange membrane for fuel cell. *Journal of Power Sources* **165**, 692–700 (2007).
72. Jin, Y. *et al.* Novel Nafion composite membranes with mesoporous silica nanospheres as inorganic fillers. *Journal of Power Sources* **185**, 664–669 (2008).
73. Liu, X. *et al.* Semi-Interpenetrating Polymer Network Membranes from SPEEK and BPPO for High Concentration DMFC. *ACS Appl. Energy Mater.* **1**, 5463–5473 (2018).
74. Wang, M. *et al.* Self-crosslinked organic-inorganic nanocomposite membranes with good methanol barrier for direct methanol fuel cell applications. *Solid State Ionics* **315**, 71–76 (2018).
75. Di Vona, M. L. *et al.* A covalent organic/inorganic hybrid proton exchange polymeric membrane: synthesis and characterization. *Polymer* **46**, 1754–1758 (2005).
76. Mendoza-Reyes, L. G. *et al.* Crosslinking effects on hybrid organic–inorganic proton conducting membranes based on sulfonated polystyrene and polysiloxane. *Polymers for Advanced Technologies* **27**, 404–413 (2016).
77. Zhu, L., Yu, X. & Hickner, M. A. Exploring backbone-cation alkyl spacers for multi-cation side chain anion exchange membranes. *Journal of Power Sources* **375**, 433–441 (2018).
78. Pan, Z. F., An, L., Zhao, T. S. & Tang, Z. K. Advances and challenges in alkaline anion exchange membrane fuel cells. *Progress in Energy and Combustion Science* **66**, 141–175 (2018).
79. Cheng, J., He, G. & Zhang, F. A mini-review on anion exchange membranes for fuel cell applications: Stability issue and addressing strategies. *International Journal of Hydrogen Energy* **40**, 7348–7360 (2015).
80. Higa, M., Mehdizadeh, S., Feng, S., Endo, N. & Kakihana, Y. Cell performance of direct methanol alkaline fuel cell (DMAFC) using anion exchange membranes prepared from PVA-Based block copolymer. *Journal of Membrane Science* **597**, 117618 (2020).
81. Vijayakumar, V. & Nam, S. Y. Recent advancements in applications of alkaline anion exchange membranes for polymer electrolyte fuel cells. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* (2018) doi:10.1016/j.jiec.2018.10.026.
82. Si, Z. *et al.* Effects of substituents and substitution positions on alkaline stability of imidazolium cations and their corresponding anion-exchange membranes. *ACS Applied Materials and Interfaces* **6**, 4346–4355 (2014).
83. Merle, G., Wessling, M. & Nijmeijer, K. Anion exchange membranes for alkaline fuel cells: A review. *Journal of Membrane Science* **377**, 1–35 (2011).
84. Cheng, J., He, G. & Zhang, F. A mini-review on anion exchange membranes for fuel cell applications: Stability issue and addressing strategies. *International Journal of Hydrogen Energy* **40**, (2015).
85. Weiber, E. A. & Jannasch, P. Ion distribution in quaternary-ammonium-functionalized aromatic polymers: Effects on the ionic clustering and conductivity of anion-exchange membranes. *ChemSusChem* **7**, 2621–2630 (2014).
86. Hibbs, M. R. *et al.* Transport properties of hydroxide and proton conducting membranes. *Chemistry of Materials* **20**, 2566–2573 (2008).



87. Guo, D. *et al.* Interpenetrating anion exchange membranes using poly(1-vinylimidazole) as bifunctional crosslinker for fuel cells. *Journal of Membrane Science* **518**, 295–304 (2016).
88. Tuan, C. M. & Kim, D. Anion-exchange membranes based on poly(arylene ether ketone) with pendant quaternary ammonium groups for alkaline fuel cell application. *Journal of Membrane Science* **511**, 143–150 (2016).
89. Qiu, X. *et al.* Alkaline stable anion exchange membranes based on poly(phenylene-co-arylene ether ketone) backbones. *Polym. Chem.* **7**, 5988–5995 (2016).
90. Xu, S. *et al.* Synthesis and properties of a novel side-chain-type hydroxide exchange membrane for direct methanol fuel cells (DMFCs). *Journal of Power Sources* **209**, 228–235 (2012).
91. An, L., Li, N. & States, U. Facilitating Anion Transport in Polyolefin-Based Anion Exchange Membranes via Bulky Side Chains. *ACS Applied Materials and Interfaces* **8**, 23321–23330 (2016).
92. Gu, F., Dong, H., Li, Y., Si, Z. & Yan, F. Highly stable N3-substituted imidazolium-based alkaline anion exchange membranes: Experimental studies and theoretical calculations. *Macromolecules* **47**, 208–216 (2014).
93. Hugar, K. M., Kostalik, H. a. & Coates, G. W. Imidazolium Cations with Exceptional Alkaline Stability: A Systematic Study of Structure–Stability Relationships. *Journal of the American Chemical Society* **137**, (2015).
94. Huang, H. H., Orlor, B. & Wilkes, G. L. Structure-property behavior of new hybrid materials incorporating oligomeric species into sol-gel glasses. 3. Effect of acid content, tetraethoxysilane content, and molecular weight of poly(dimethylsiloxane). *Macromolecules* **20**, 1322–1330 (1987).
95. Ruiz-Segura, J. C., Mendoza-Reyes, L. G., Rodríguez de San Miguel, E., Ocampo, A. L. & de Gyves, J. Synthesis and characterization of hybrid membranes based on sulfonated poly(ether ether ketone) (SPEEK) and polysiloxane. *Desalination and Water Treatment* **3994**, 1–7 (2014).
96. Liu, X. *et al.* The roles of solvent type and amount of residual solvent on determining the structure and performance of sulfonated poly(ether ether ketone) proton exchange membranes. *Journal of Membrane Science* **523**, 163–172 (2017).
97. Navarro, A., del Río, C. & Acosta, J. L. Kinetic study of the sulfonation of hydrogenated styrene butadiene block copolymer (HSBS): Microstructural and electrical characterizations. *Journal of Membrane Science* **300**, 79–87 (2007).
98. Park, J.-S. *et al.* A study on fabrication of sulfonated poly(ether ether ketone)-based membrane-electrode assemblies for polymer electrolyte membrane fuel cells. *Journal of Power Sources* **178**, 642–650 (2008).
99. Carretta, N., Tricoli, V. & Picchioni, F. Ionomeric membranes based on partially sulfonated poly(styrene): synthesis, proton conduction and methanol permeation. *Journal of Membrane Science* **166**, 189–197 (2000).
100. 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. *Journal of Membrane Science* **243**, 293–299 (2004).
101. Monroy-Barreto, M. *et al.* Novel semi-interpenetrating polymer network hybrid

- membranes for proton conduction. *Journal of Membrane Science* **344**, 92–100 (2009).
102. Monroy-Barreto, M. *et al.* Preparation, characterization and evaluation of proton-conducting hybrid membranes based on sulfonated hydrogenated styrene–butadiene and polysiloxanes for fuel cell applications. *Journal of Power Sources* **195**, 8052–8060 (2010).
103. George Socrates. *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies. Tables and Charts.* (Wiley, 2005).
104. Téllez, L., Rubio, J., Rubio, F., Morales, E. & Oteo, J. L. FT-IR Study of the Hydrolysis and Polymerization of Tetraethyl Orthosilicate and Polydimethyl Siloxane in the Presence of Tetrabutyl Orthotitanate. *Spectroscopy Letters* **37**, 11–31 (2004).
105. Brus, J. Solid-State NMR Study of Phase Separation and Order of Water Molecules and Silanol Groups in Polysiloxane Networks. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **25**, 17–28 (2002).
106. Dral, A. P., Lievens, C. & ten Elshof, J. E. Influence of Monomer Connectivity, Network Flexibility, and Hydrophobicity on the Hydrothermal Stability of Organosilicas. *Langmuir* **33**, 5527–5536 (2017).
107. Xing, P. *et al.* Synthesis and characterization of sulfonated poly(ether ether ketone) for proton exchange membranes. *Journal of Membrane Science* **229**, 95–106 (2004).
108. Li, X. *et al.* Preparation and characterization of sulfonated poly(ether ether ketone) proton exchange membranes for fuel cell application. *Journal of Membrane Science* **255**, 149–155 (2005).
109. Zaidi, S. M. J., Mikhailenko, S. D., Robertson, G. P., Guiver, M. D. & Kaliaguine, S. Proton conducting composite membranes from polyether ether ketone and heteropolyacids for fuel cell applications. *Journal of Membrane Science* **173**, 17–34 (2000).
110. Zaidi, S. M. J. Preparation and characterization of composite membranes using blends of SPEEK/PBI with boron phosphate. *Electrochimica Acta* **50**, 4771–4777 (2005).
111. Ahmed, M. & Dincer, I. A review on methanol crossover in direct methanol fuel cells: challenges and achievements. *International Journal of Energy Research* **35**, 1213–1228.
112. Falcão, D. S., Oliveira, V. B., Rangel, C. M. & Pinto, A. M. F. R. Review on micro-direct methanol fuel cells. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **34**, 58–70 (2014).
113. Kamarudin, S. K., Daud, W. R. W., Ho, S. L. & Hasran, U. A. Overview on the challenges and developments of micro-direct methanol fuel cells (DMFC). *Journal of Power Sources* **163**, 743–754 (2007).
114. Lufrano, F., Baglio, V., Staiti, P., Antonucci, V. & Arico, A. S. Performance analysis of polymer electrolyte membranes for direct methanol fuel cells. *Journal of Power Sources* **243**, 519–534 (2013).
115. Kim, D. S., Kim, Y. S., Guiver, M. D. & Pivovar, B. S. High performance nitrile copolymers for polymer electrolyte membrane fuel cells. *Journal of Membrane Science* **321**, 199–208 (2008).
116. Pasupathi, S., Ji, S., Jan Bladergroen, B. & Linkov, V. High DMFC performance output using modified acid–base polymer blend. *International Journal of Hydrogen Energy* **33**, 3132–3136 (2008).
117. Hong, Y. T. *et al.* Improvement of electrochemical performances of sulfonated poly(arylene ether sulfone) via incorporation of sulfonated poly(arylene ether benzimidazole). *Journal of Power Sources* **175**, 724–731 (2008).

118. Tsai, J.-C. & Lin, C.-K. Preparation of main-chain-type and side-chain-type sulfonated poly(ether ether ketone) membranes for direct methanol fuel cell applications. *Journal of Power Sources* **196**, 9308–9316 (2011).
119. Li, X., Zhao, C., Lu, H., Wang, Z. & Na, H. Direct synthesis of sulfonated poly(ether ether ketone)s (SPEEKs) proton exchange membranes for fuel cell application. *Polymer* **46**, 5820–5827 (2005).
120. Zhang, G. *et al.* 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* **189**, 875–881 (2009).
121. Nandan, D., Mohan, H. & Iyer, R. M. Methanol and water uptake, densities, equivalent volumes and thicknesses of several uni- and divalent ionic perfluorosulphonate exchange membranes (Nafion-117) and their methanol-water fractionation behaviour at 298 K. *Journal of Membrane Science* **71**, 69–80 (1992).
122. Diaz, L. A., Abuin, G. C. & Corti, H. R. Methanol sorption and permeability in Nafion and acid-doped PBI and ABPBI membranes. *Journal of Membrane Science* **411–412**, 35–44 (2012).
123. Skou, E., Kauranen, P. & Hentschel, J. Water and methanol uptake in proton conducting Nafion® membranes. *Solid State Ionics* **97**, 333–337 (1997).
124. Karan, K. Interesting Facets of Surface, Interfacial, and Bulk Characteristics of Perfluorinated Ionomer Films. *Langmuir* **35**, 13489–13520 (2019).
125. Ma, C.-H. *et al.* Morphology and properties of Nafion membranes prepared by solution casting. *Polymer* **50**, 1764–1777 (2009).
126. Halseid, R., Vie, P. J. S. & Tunold, R. Influence of Ammonium on Conductivity and Water Content of Nafion 117 Membranes. *J. Electrochem. Soc.* **151**, A381 (2004).
127. Li, L. & Zhang, Y. Chemical modification of Nafion membrane with 3,4-ethylenedioxythiophene for direct methanol fuel cell application. *Journal of Power Sources* **175**, 256–260 (2008).
128. Saito, M., Hayamizu, K. & Okada, T. Temperature Dependence of Ion and Water Transport in Perfluorinated Ionomer Membranes for Fuel Cells. *J. Phys. Chem. B* **109**, 3112–3119 (2005).
129. Zawodzinski, T. A., Neeman, M., Sillerud, L. O. & Gottesfeld, S. Determination of water diffusion coefficients in perfluorosulfonate ionomeric membranes. *J. Phys. Chem.* **95**, 6040–6044 (1991).
130. Ganguly, S. & Gibson, H. W. Synthesis of a novel macrocyclic arylene ether sulfone. <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ma00062a003> (2002) doi:10.1021/ma00062a003.
131. Yang, Y., Muhich, C. L. & Green, M. D. Kinetics and mechanisms of polycondensation reactions between aryl halides and bisphenol A. *Polym. Chem.* **11**, 5078–5087 (2020).
132. Song, Y., Liu, C., Zhao, J. & Luo, J. Imidazolium-functionalized anion exchange polymer containing fluorine group for fuel cell application. *International Journal of Hydrogen Energy* **41**, 10446–10457 (2016).
133. Wang, B. *et al.* Comparison of alkaline stability of benzyltrimethylammonium, benzylmethylimidazolium and benzyldimethylimidazolium functionalized poly(arylene ether ketone) anion exchange membranes. *International Journal of Hydrogen Energy* **41**, 3102–

3112 (2016).

134. Shi, Q. *et al.* Synthesis and properties of poly ( arylene ether sulfone ) anion exchange membranes with pendant benzyl-quaternary ammonium groups. *Polymer* **121**, 137–148 (2017).

135. Weiber, E. A. & Jannasch, P. Polysulfones with highly localized imidazolium groups for anion exchange membranes. *Journal of Membrane Science* **481**, 164–171 (2015).

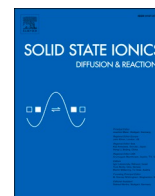
136. Rao, A. H. N., Nam, S. & Kim, T.-H. Crosslinked poly(arylene ether sulfone) block copolymers containing pendant imidazolium groups as both crosslinkage sites and hydroxide conductors for highly selective and stable membranes. *International Journal of Hydrogen Energy* **39**, 5919–5930 (2014).

137. Qaisrani, N. A. *et al.* Anion exchange membrane with a novel quaternized ammonium containing long ether substituent. *Journal of Membrane Science* **581**, 293–302 (2019).

138. Kimura, T., Akiyama, R., Miyatake, K. & Inukai, J. Phase separation and ion conductivity in the bulk and at the surface of anion exchange membranes with different ion exchange capacities at different humidities. *Journal of Power Sources* **375**, 397–403 (2018).

139. Abouzari-lotf, E. *et al.* Phase separated nanofibrous anion exchange membranes with polycationic side chains. *J. Mater. Chem. A* **5**, 15326–15341 (2017).

140. Einsla, M. L. *et al.* Toward Improved Conductivity of Sulfonated Aromatic Proton Exchange Membranes at Low Relative Humidity. *Chem. Mater.* **20**, 5636–5642 (2008).



# Organic-inorganic (polysiloxane) crosslinked sulphonated poly(ether ether ketone ketone) hybrid membranes for direct methanol fuel cells

Alejandro Gutiérrez-Sánchez, Juan C. Ruíz-Segura, Ana L. Ocampo-Flores, Josefina de Gyves\*

Departamento de Química Analítica, Facultad de Química, UNAM, Ciudad Universitaria, 04510 CDMX, México

## ARTICLE INFO

### Keywords:

Ph-m-SPEEKK  
Hybrid membrane  
Polysiloxane  
Methanol permeability  
Proton conductivity  
Fuel cell performance

## ABSTRACT

A series of Ph-m-SPEEKK/polysiloxanes organic-inorganic hybrid proton exchange membranes (HMs) were prepared. The Ph-m-SPEEKK was synthesized from 2-phenylhydroquinone and 1,3-bis(4-fluorobenzoyl)benzene, and sulphonated in a controlled way until a  $1.60 \text{ meq g}^{-1}$  ion exchange capacity was reached. The crosslinked polysiloxane phase (PSP) was prepared by the sol-gel route from PDMS as the linear fraction and phenyl-trimethoxysilane (PTMS) as crosslinker, the non-crosslinked PSP contained only PDMS. The crosslinked PSP was characterized by FTIR and solid state  $^{29}\text{Si}$  NMR, which revealed that the PTMS is fully crosslinked in the PSP structure. SEM micrographs of the HMs showed no apparent macro phase separation of the organic-inorganic components. The macroscopic properties of the HMs investigated were water uptake, swelling, methanol permeability and proton conductivity. The methanol permeability of the crosslinked HMs decreased to a limiting value between  $16.3$  and  $17.9 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  at  $60^\circ\text{C}$ . A continuous increase of the proton ion conductivity ( $64.1$ – $90.0 \text{ mS cm}^{-1}$  at  $80^\circ\text{C}$  and  $95\% \text{ RH}$ ) was achieved with the addition of increasing amounts of the crosslinked PSP content as compared with the non-crosslinked HM. The HM with a 20 wt% of PSP presented a proton conductivity of  $90.0 \text{ mS cm}^{-1}$  and an activation energy for proton transport of  $17.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ , both comparable to Nafion 117 and in a single DMFC test the electrode assembly fabricated with this HM reached a maximum power density of  $38.0$  and  $30.5 \text{ mW cm}^{-2}$  for 2 and 5 M methanol concentrations, respectively, higher than Nafion 117 and the pristine Ph-m-SPEEKK membranes.

## 1. Introduction

The production of clean energy and the development of fuel cells that can provide low emissions and high efficiencies has been of great concern for several decades. In recent years, direct methanol fuel cells (DMFCs) have proved to be a promising alternative, especially for portable devices and automotive applications [1,2], because of the advantages they possess such as low operating temperature and easy fuel storage [3–5]. Additionally, methanol is considered an environmentally friendly solvent, and it can be obtained from renewable sources [5,6]. In a DMFC, the proton conducting membrane is a key issue. It allows the transport of proton ions while separating the fuel and oxidant during the electrochemical reaction. Until today, the most representative material in proton exchange membranes (PEMs) for fuel cells is Nafion®, a perfluorinated polymer with sulphonic acid groups first commercialized by Dupont. Although Nafion exhibits excellent conductivity and good mechanical and thermal stabilities, it presents high methanol crossover (permeability) from the anode to the cathode, this has been identified as

the main drawback since it causes cathode overpotential enhancement and loss of fuel [4,7]. Other common drawbacks for DMFC applications are: low conductivity values at high temperatures ( $> 100^\circ\text{C}$ ), poor long-term operation stability and high cost [6,8–11]. To overcome these limitations different types of aromatic sulphonated polymers have been studied, i.e. polystyrene (Ps) [12], polysulphones (PS) [13], polybenzimidazoles [14] and polyether ether ketones (SPAEEKs) [15–17]. Among these possibilities, SPAEEKs represent an excellent alternative because they present good mechanical, thermal and oxidative stabilities [18,19] and a lower cost than Nafion 117 [20,21]. However, to obtain a high proton conductivity, a high sulphonation degree is needed [22], but usually an increase in methanol permeability and water uptake, which leads to swelling of the membrane, diminishing the mechanical [23] and dimensional [19,24] stabilities, is observed. One of the procedures that can be used to reduce methanol permeability, water uptake, and modify the proton conductivity is the preparation of organic-inorganic hybrid membranes (HMs) by adding an inorganic phase to the sulphonated polymer (ionomer). The combination of the properties

\* Corresponding author.

E-mail address: [degyves@unam.mx](mailto:degyves@unam.mx) (J. de Gyves).

<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2021.115596>

Received 13 July 2020; Received in revised form 8 February 2021; Accepted 26 February 2021

Available online 9 March 2021

0167-2738/© 2021 Elsevier B.V. All rights reserved.

of both phases, results in a membrane with a potentially better performance than the pristine polymer [25,26]. Generally, the ionomer provides mechanical properties and is responsible for the ionic conductivity, while the inorganic phase may reduce the methanol permeability and improve the chemical and thermal stabilities [27,28].

In addition, the combination of a linear sulphonated polymer and a crosslinked inorganic network form a hybrid semi-interpenetrating network (hybrid semi-IPN) [29], in which, because of the crosslinking of the inorganic polymer and the nature of the polymeric architecture of the semi-IPN, the swelling can be diminished, and the methanol cross-over limited [30–32]. Also, related to the chemical nature of the components, the phase separation between the hydrophilic and hydrophobic domains can be modified [27] giving rise to efficient formation of ionic channels enhancing the proton transport and consequently, a membrane with higher proton conductivity can be obtained [29,33]. In the literature HMs based on a semi-IPN of SPEEK type polymers and a phosphonic acid modified siloxane network have been reported [28,34]. The obtained HMs presented enhanced mechanical and thermal stabilities, and an increased average ionic cluster size as a consequence of the phosphonic acid groups in the siloxane structure, improving the proton conductivity and obtaining comparable DMFC performance with Nafion 117.

In this work, we present the synthesis of hybrid semi-IPN membranes (HMs), by a facile method using a linear Ph-m-SPEEKK polymer with a pendant sulphonic acid group as the organic polymer, and an organic-inorganic polysiloxane phase (PSP) composed of non-crosslinked poly(dimethyl siloxane) (PDMS) and PDMS crosslinked with phenyltrimethoxysilane (PTMS). These hybrid semi-IPN membranes can be classified as a Class I hybrid materials, held together by weak interactions between the organic and inorganic components [35].

The HMs obtained were characterized by FTIR, elemental analysis (EA), solid state  $^{29}\text{Si}$ -HPEDC MAS-NMR and scanning electron microscopy (SEM). Other properties such as water uptake (%WU), swelling, through plane proton conductivity at different temperatures and relative humidity, activation energy ( $E_a$ ) for the proton transport, and methanol permeability were also determined. Finally, the single cell performance of the HMs in a DMFC was tested. The results obtained indicate a good compatibility between the ionomer and the PDMS/PTMS organic-inorganic phase probably due to the aromatic nature of both components. HMs show a considerably better performance as regards to the pristine Ph-m-SPEEKK. To date, to the best of our knowledge, no work has been reported that incorporates an organic-inorganic network into a SPEEKK polymeric matrix.

## 2. Experimental

### 2.1. Materials and reagents

The next reagents and solvents were used for the synthesis of the Ph-m-SPEEKK polymer: 2-phenylhydroquinone (Aldrich, 97%), 1,3-bis(4-fluorobenzoyl)benzene (Aldrich, 98%),  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (Meyer, 99%),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (J. T. Baker, 98.5%), toluene (J. T. Baker, 99.9%) and N,N-dimethylacetamide (DMAc, Aldrich, 99%). Polydimethylsiloxane (PDMS, Aldrich, 99%), phenyltrimethoxysilane (PTMS, ABCR, 97%), HCl (Aldrich, 37%), 2-propanol (Meyer, 99.5%) and tetrahydrofuran (THF, J. T. Baker, 99.9%) were used for the polysiloxanes phase (PSP) preparation. DMSO (Aldrich, 99.9%) was used as solvent for the membranes preparation, and methanol (J. T. Baker, 99.9%) for the determination of the permeability and DMFC tests. Toluene was dried with Na/benzophenone prior to use, DMAc and DMSO were dried with molecular sieves (4 Å), all other reagents were used as received without further purification. A commercial Nafion 117 was used as reference membrane, which was pre-treated according to Alberti et al. [36], with some modifications. The Nafion 117 membrane was submerged in  $\text{H}_2\text{O}_2$  (3%) at 80 °C for 30 min, next with deionized water at 80 °C for 1 h, and  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (0.5 M) at 80 °C for 30 min, and finally rinsed with deionized

water.

### 2.2. Synthesis of Ph-m-PEEKK

The synthesis of the polymer Ph-m-PEEKK was performed according to a procedure analogous to the reported by Liu et al. [37]. To a 500 mL three neck round bottom flask, adapted with a thermometer, nitrogen inlet and a Dean-Stark trap, weighed amounts of 2-phenylhydroquinone (23.0 g, 0.12 mol), 1,3-bis(4-fluorobenzoyl)benzene (39.5 g, 0.12 mol) and anhydrous  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (21.8 g, 0.16 mol) were added, followed by 250 mL of dry toluene and 250 mL of DMAc. The reaction was magnetically stirred and set at reflux for 8 h, after which the azeotropic mix toluene/water was distilled, 250 mL of DMAc were added, and the reaction was allowed to reflux for another 50 h. The product was precipitated in ethanol and washed extensively with an ethanol:water 1:1 mix. Finally, the product was dried at 80 °C for 24 h. (Yield = 80%). The product was characterized by FTIR-ATR.

### 2.3. Ph-m-PEEKK sulphonation

To a 2 L round bottom flask, 10 g of Ph-PEEKK and 500 mL of concentrated sulphuric acid were added, the reaction was mechanically stirred for different times, 2, 4, 9, 16 and 24 h. The sulphonated polymer was precipitated in ice and washed with deionized water until a neutral pH was achieved, then the product was dried at 70 °C in vacuum for 24 h and characterized by  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR.

### 2.4. Polysiloxane phase (PSP) preparation

The preparation of the organic-inorganic polymer was carried out based on the studies of Huang et al. [38] with some modifications. In a 25 mL round bottom flask, 1 g of PDMS, 0.5 g of the crosslinker (PDMS:PTMS 1:1.4 molar ratio), 1 mL of 2-propanol, 250  $\mu\text{L}$  of THF, 68  $\mu\text{L}$  of water and 22  $\mu\text{L}$  of HCl as catalyzer were placed and allowed to react. The reaction was set at reflux for 40 min. The product was characterized by FTIR-ATR.

### 2.5. Membranes preparation

Ph-m-SPEEKK and HMs were prepared by the solvent casting method. 0.2 g of the sulphonated polymer were dissolved in 10 mL of DMSO, then an appropriate amount (0, 10, 15, or 20 wt%) of the PSP was added to the solution. After 2 h of magnetic stirring, the mixture was poured in a glass Petri dish and the solvent was evaporated at 75 °C under vacuum for 24–36 h. Finally, the membrane was peeled out the Petri dish, and treated with  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 M) for 24 h for complete removal of inner residual solvent [39], and then rinsed and stored in DI water prior to use. The membranes thickness was determined with a digital micrometer. In the following sections, the hybrid membranes will be described as Ph-m-SPEEKK/PSP/X, where X is the weight percent of the crosslinked PSP in the membrane. With the blend of Ph-m-SPEEKK and PSP 25 wt% it was not possible to obtain a film.

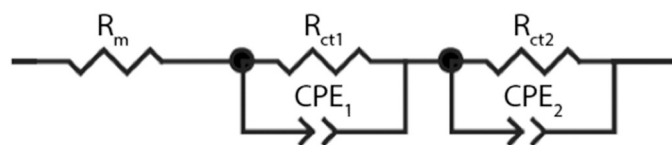
### 2.6. Characterization

#### 2.6.1. FTIR

Infrared spectra of the samples were obtained using a Perkin Elmer Spectrum GX coupled with an ATR DureSamp IR II, SensIR Technologies. For each sample 20 scans from 600–4000  $\text{cm}^{-1}$  were made with a resolution of 4  $\text{cm}^{-1}$ , the spectra were processed in the QUANT v 4.51 software.

#### 2.6.2. NMR

Solution Ph-m-SPEEKK  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR 1 and 2D spectra were obtained in  $\text{DMSO}-d_6$  and High Performance Decoupling Magic Angle Spinning (HPDEC-MAS) solid state  $^{29}\text{Si}$  NMR of the hybrid membranes



**Fig. 1.** Equivalent circuit used for the impedance spectra fitting, where  $R_m$  is the resistance of the membrane (high frequency intercept),  $R_{ct1}$  and  $R_{ct2}$  the charge transfer resistance of the electrodes and  $CPE_1$  and  $CPE_2$  are the constant phase elements.

were recorded using a 400 MHz Varian Unity Inova VNMRs spectrometer, with TMS as internal reference.

### 2.6.3. Elemental analysis (EA)

The sulphonated polymers were analyzed by EA in a Perkin Elmer 2400 analyzer for C, H, N and S.

The ion exchange capacity of the polymer was determined by means of Eq. (1) [40]:

$$IEC \left( \frac{meq}{g} \right) = \frac{(\%S \div 32)}{32} \times 1000 \quad (1)$$

where %S is the sulphur content in the samples.

The sulphonation degree (SD) was determined by Eq. (2) [17],

$$SD (\%mol) = \frac{M_{w,p} \times CIP}{1000 - (M_{w,f} \times CIP)} \times 100 \quad (2)$$

where  $M_{w,p}$  is the molecular weight of the monomer and  $M_{w,f}$  is the molecular weight of the sulphonic group.

### 2.6.4. Methanol permeability

The methanol permeability was determined at 20 and 60 °C. The experiments were carried out in a two-compartment transport cell with a 1.2 cm radius circular window. The membrane was clamped between the compartments, the feed compartment A was filled with 90 mL of a 5 M methanol aqueous solution and the stripping compartment B with 90 mL of deionized water. Both compartments were mechanically stirred, and the temperature of the cell was controlled by a water bath. Samples of 0.5 mL were taken each hour for 5 h. The concentration of permeating methanol was measured by refractive index using an Anton Paar Abbemat 350 refractometer. Under pseudosteady-state conditions, the methanol concentration in the stripping compartment B as a function of time can be expressed using Eq. (3).

$$C_B(t) = \frac{A}{V_A} \frac{DK}{l} C_A(t - t_0) \quad (3)$$

where  $C$  is the concentration,  $A$  the membrane area,  $V_A$  is the volume of the feed compartment, the product  $DK$  is the methanol permeability,  $l$  the membrane thickness and  $t_0$  is the time lag. Details of the Eq. (3) can be found elsewhere [12,41].

### 2.6.5. Proton conductivity

Through plane proton conductivity of the membranes were determined in a four-point cell by electrochemical impedance spectroscopy (EIE) using a Solartron 1260 phase analyzer, coupled with a Scribner MTS-740 for %RH and temperature control. The frequency was swept from 1 to  $10^6$  Hz with a 10 mV amplitude. The temperature was set at 30 and 80 °C, varying the %RH from 95 to 50%. The membrane was set between the electrodes under a pressure of 1.5 MPa. The resultant impedance spectra were fitted using the equivalent circuit shown in Fig. 1, where the resistance of the membranes was determined. The Eq. (4) was used to obtain the proton conductivity [42].

$$\sigma \left( \frac{S}{cm} \right) = \frac{l}{RA} \quad (4)$$

where  $l$  is the membrane thickness,  $R$  the membrane resistance and  $A$  the area of the membrane in contact with the electrodes.

### 2.6.6. SEM

The morphology of pristine and HMs were observed by SEM images obtained with a JEOL JSM-6510LV scanning electron microscope in low voltage mode (5 kV).

## 2.7. Membrane electrode assemblies (MEAs) and tests

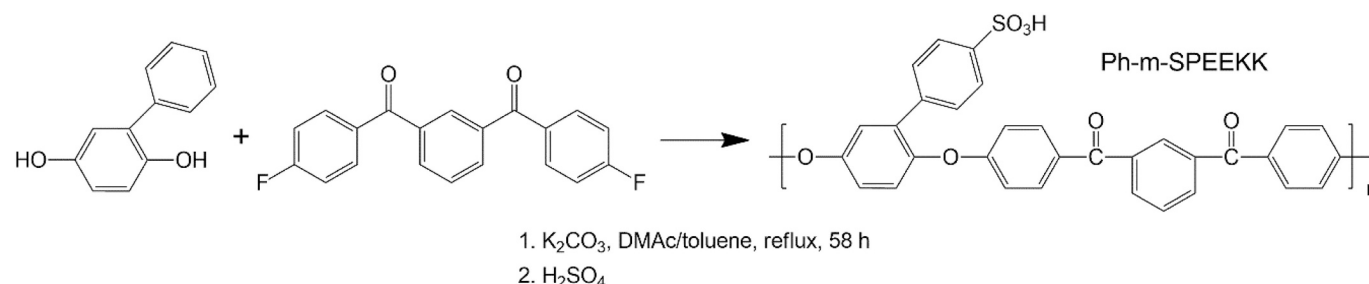
The MEAs were prepared with two gas diffusion electrodes (GDEs, Fuel Cells Etc) loaded with catalyzers, with 2 mg  $cm^{-2}$  of Pt black in the cathode GDE and 2 mg  $cm^{-2}$  of Pt–Ru (1:1) mol in the anode GDE using Nafion as binder. The membranes were clamped between two  $2.5 \times 2.5$   $cm^2$  GDEs and pressed at 105 °C under 8.9 kN force for 5 min. The geometric cell area was 5  $cm^2$ . Polarization curves for single cells were obtained using a Fuel Cell Test System 850e (Scribner Associates); 2 and 5 M methanol solutions were fed into the anode with a flow rate of 2  $L min^{-1}$ ,  $O_2$  was fed into the cathode with a flow rate of 50  $mL min^{-1}$  while the cell was held at 60 °C.

## 3. Results and discussion

### 3.1. Synthesis and characterization of Ph-m-SPEEKK

Ph-m-PEEKK ( $C_{32}H_{20}O_4$ ) (Fig. S1) was prepared through a nucleophilic polycondensation reaction, using commercially available reagents. The FTIR spectrum showed the characteristic bands of the carbonyl group of aromatic ketones ( $1656$   $cm^{-1}$ ), out of plane vibrations of aromatic rings ( $700$ – $900$   $cm^{-1}$ ), 1,3-disubstituted ring ( $909$  and  $701$   $cm^{-1}$ ), 1,2-disubstituted ring ( $842$  and  $744$   $cm^{-1}$ ), stretching of the C=C bonds in the aromatic rings ( $1500$  and  $1596$   $cm^{-1}$ ) and a characteristic band of the ether linkage ( $1224$   $cm^{-1}$ ).

The sulphonation of Ph-m-PEEKK was achieved in mild conditions, using  $H_2SO_4$  at room temperature. The sulphonated product Ph-m-SPEEKK (Fig. 2) was characterized by solution  $^1H$  and  $^{13}C$  NMR in 1 and 2D (COSY (Fig. S2) a and HSQC (Fig. S3) spectra, presented in the supplementary data) which are in concordance with the previously



**Fig. 2.** Two step synthesis of Ph-m-SPEEKK.

**Table 1**

Ion exchange capacity (IEC), sulphonation degree (%SD) determined by elemental analysis (EA) and reaction yield for different sulphonation reaction times.

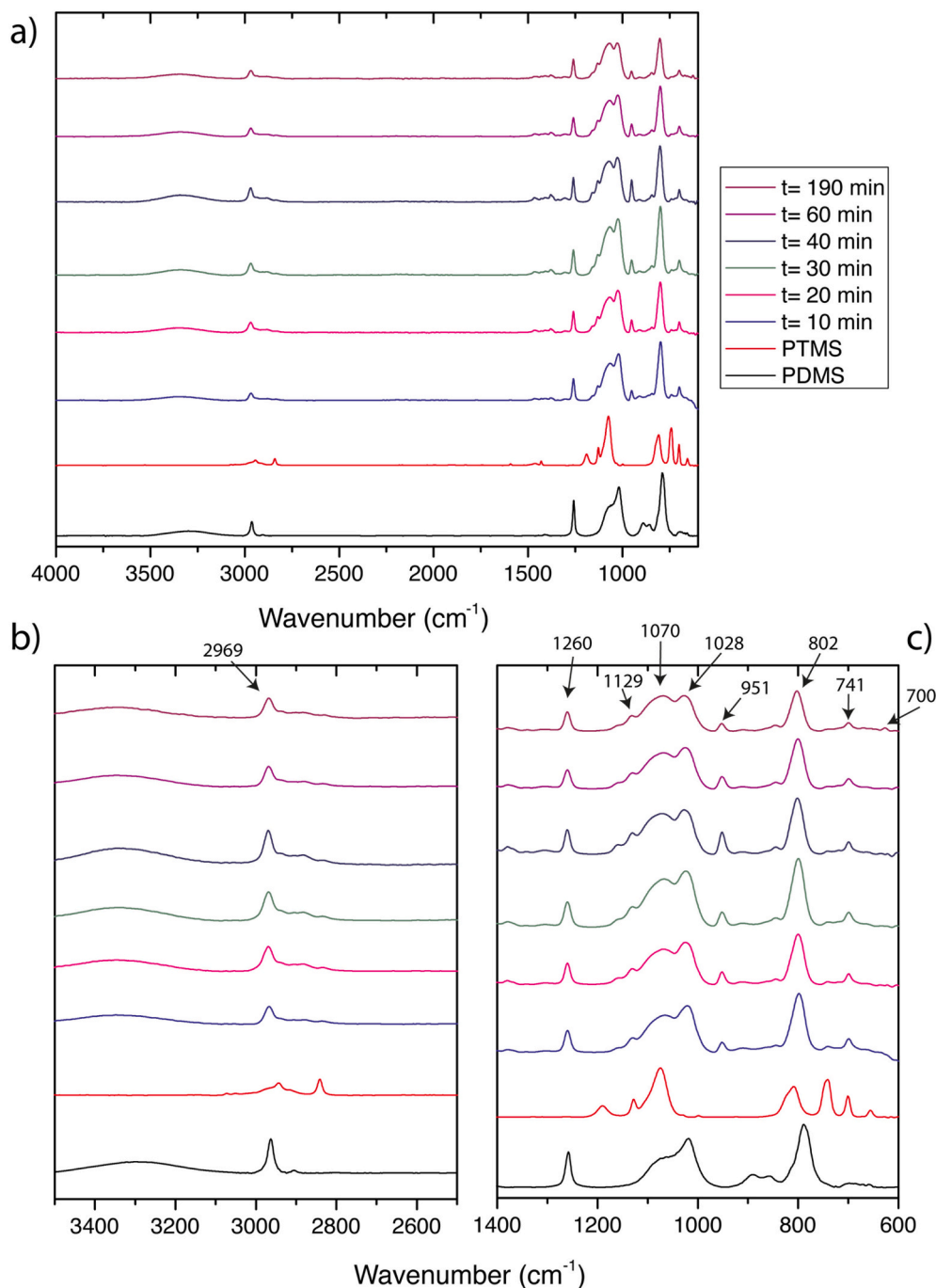
Reaction time (h)	IEC (meq g <sup>-1</sup> )	%SD	%Yield
1.0	–	–	–
2.5	1.63 ± 0.02	88.2 ± 1.0 <sup>a</sup>	21
5.0	1.65 ± 0.01	89.3 ± 0.7 <sup>a</sup>	70
9.0	1.60 ± 0.05	86.5 ± 2.8 <sup>b</sup>	77
16.0	1.61 ± 0.05	86.7 ± 3.0 <sup>b</sup>	76
24.0	1.64 ± 0.01	88.7 ± 0.8 <sup>b</sup>	80

<sup>a</sup> n = 7.

<sup>b</sup> n = 4.

reported data [37]. <sup>1</sup>H NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ ppm, 7.00–7.05 (dd, 2H), 7.21–7.27 (m, 3H), 7.29–7.33 (d, 1H), 7.35–7.38 (s, 1H), 7.47–7.52 (d, 2H), 7.57–7.62 (d, 2H), 7.65–7.73 (m, 1H), 7.73–7.78 (dd, 2H), 7.84–7.88 (dd, 2H), 7.89–8.02 (m, 2H), 7.97–7.99 (s, 1H). <sup>13</sup>C NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ ppm, 116.2, 117.2, 121.1, 122.5, 125.6, 123.7, 125.5, 128.2, 128.8, 129.8, 130.6, 131.1, 132.5, 132.9, 135.2, 136.1, 137.5, 147.3, 147.7, 152.0, 161.2, 161.5, 193.5, 193.7.

To control the SD of the polymer, different reaction times (1.0, 2.5, 5.0, 9.0, 16.0 and 24.0 h) were assayed. According to the results shown in Table 1, within 1.0 and 2.5 h of reaction time, the IEC increases rapidly, and reaches a limiting value; a similar effect is observed for the yield of the sulphonation reaction. The reaction time was fixed at 9 h, wherefrom a product with high IEC (1.60 meq g<sup>-1</sup>) and acceptable yield



**Fig. 3.** FTIR-ATR spectra of the PSP sol-gel reaction. a) At the bottom, the spectra of the two precursors (PDMS and PTMS) are shown, at the top spectra of PSP reaction mixture as a function of time. In (b-c) a zoom of the spectra is shown, from (b) 3500–2500 cm<sup>-1</sup> and (c) 1400–600 cm<sup>-1</sup>.



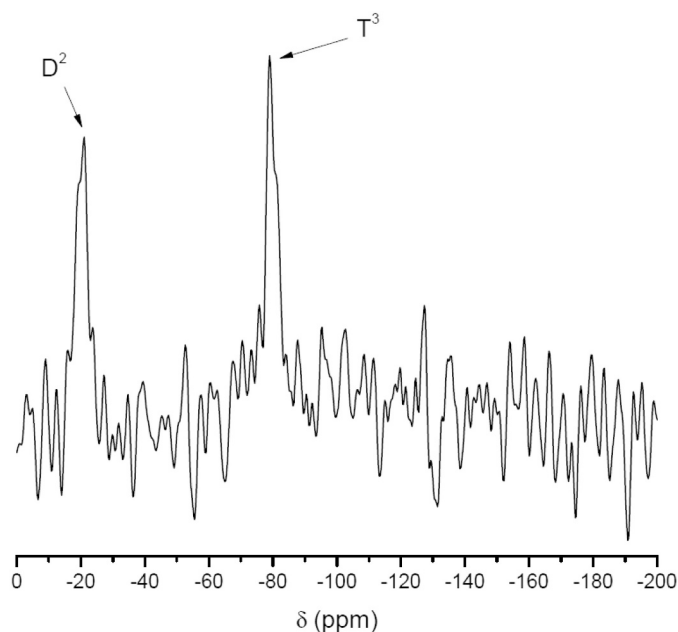


Fig. 4. Solid state  $^{29}\text{Si}$  HPDEC-MAS NMR spectrum for the HM Ph-m-SPEEKK/PSP/20.

(77%) is obtained. The IEC of the 9 h sulphonated polymer was also determined by a titration method, using a normalized NaOH solution and phenolphthaleine as acid-base indicator, obtaining an IEC of  $1.75 \pm 0.02 \text{ meq g}^{-1}$ . For the determination of the IEC, generally, the values obtained by the titration procedure are more precise since a sample size of  $\pm 1 \text{ g}$  is usually used while for EA the sample size required is 3–4 mg. In this work, due to the limited amount of sample available, the EA procedure was used. It was also observed that at short reaction times, the polymer Ph-m-PEEKK does not solubilized completely, which leads to a low reaction yield of the sulphonated Ph-m-SPEEKK polymer. The adequate control of the SD via the post-sulphonation methodology by means of the reaction time, can be attributed to the structure of the monomer in Ph-m-PEEKK in which the sulphonic acid group is attached almost exclusively in the position 4 of the pendant phenyl groups and that the reaction conditions are quite mild.

### 3.2. Organic-inorganic network (polysiloxane phase, PSP) synthesis and characterization

#### 3.2.1. FTIR

Once all the components of the reaction mix were added, samples were taken every 5 min, and the spectra were acquired immediately (Fig. 3). In  $1260 \text{ cm}^{-1}$  a signal related to the symmetric deformation of the methyl group in PDMS is observed. In the region of  $1000\text{--}1100 \text{ cm}^{-1}$ , the spectra present two bands corresponding to the Si-O-Si ( $1028$  and  $1088 \text{ cm}^{-1}$ ) and Si-O-C ( $1080 \text{ cm}^{-1}$ ) bonds. As the reaction time increases, the band in  $1070 \text{ cm}^{-1}$  also increases in intensity. This band is associated with two overlapped signals for the Si-O-Si and Si-O-C bonds, the bands are wide, indicating the formation of a long chain polymer [43]. In  $2969 \text{ cm}^{-1}$  the characteristic signal of the  $\text{CH}_3$  group stretching in PDMS is observed [44], and in  $3341 \text{ cm}^{-1}$  a broad band attributed to the OH group of 2-propanol and water.

### 3.3. Polymeric and hybrid membranes preparation and characterization

Polymeric and hybrid membranes prepared by the solvent casting method showed macroscopic good compatibility of the organic and organic-inorganic phases, a yellow translucent homogeneous appearance and a good flexibility.

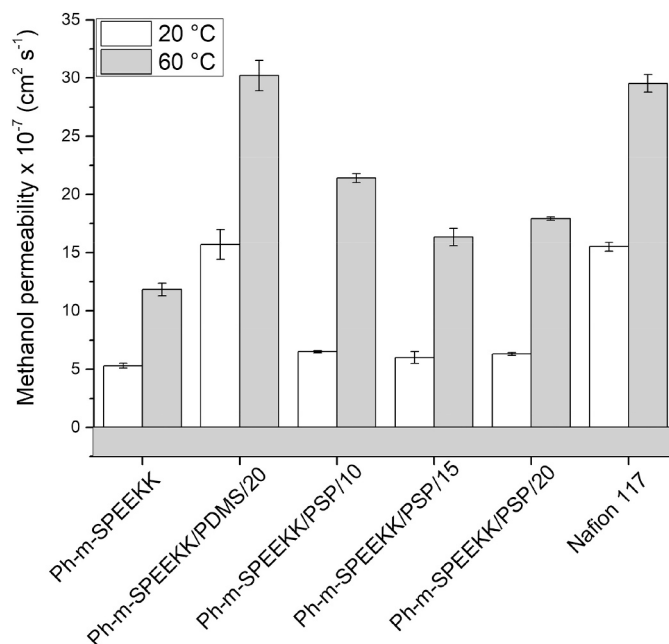


Fig. 5. Methanol permeability at 20 and 60 °C of the pristine Ph-m-SPEEKK, Ph-m-SPEEKK/PDMS/20, Ph-m-SPEEKK/PSP/10, Ph-m-SPEEKK/PSP/15, Ph-m-SPEEKK/PSP/20 also a commercial Nafion 117 membranes. Feed solution: 5 M methanol,  $n = 2$ .

#### 3.3.1. HPDEC-MAS solid state $^{29}\text{Si}$ NMR

The solid state  $^{29}\text{Si}$  HPDEC-MAS NMR spectrum for the HM Ph-m-SPEEKK/PSP/20 shows two broad signals in  $-21.3$  and  $-78.9 \text{ ppm}$ , which corresponds to PDMS [45] ( $\text{D}^2$ )  $\text{Si}(\text{OR})_2\text{R}_2$  and the PTMS [46] ( $\text{T}^3$ )  $\text{Si}(\text{OR})_3\text{R}$ , respectively (Fig. 4). The structure of the polysiloxane network is highly dependant on the preparation conditions. In this case, with a 0.11:1 HCl:PTMS molar ratio, as no  $\text{T}^2$  signal for PTMS is observed (approximately in  $-70 \text{ ppm}$ ), a full crosslinking of PTMS is achieved. Also, the high acid content shortens the self-condensation stage of the PDMS chains that combined with the high proportion of crosslinker as compared to the oligomer, results in a well distributed network formed of short PDMS chains [38] and PTMS. This can be related with the  $^{29}\text{Si}$  NMR spectrum, no long chain of co-condensed PDMS ( $n > 10$ ) ( $-22.5 \text{ ppm}$ ) can be observed, but the  $-21.3 \text{ ppm}$  signal can be assigned to co-condensation of the  $\text{D}^2$  PDMS with the crosslinker [29,45].

#### 3.3.2. Methanol permeability

The use of a high methanol concentration in a DMFCs is desirable because of a higher energy density [9,47], but at these conditions the methanol permeability becomes an important parameter to control, especially in DMFCs with a high methanol concentration because it can decrease the power output of the DMFC through methanol reaction at the cathode [48] and create water management problems. It is necessary to develop PEMs with low methanol permeability to maximize the DMFCs performance. For the membranes investigated in this work, the methanol transport profiles  $C_{\text{MeOH}}$ -vs- time, presented a linear behavior and the methanol permeability is related with the slope of the function. In Fig. 5 the methanol permeability of the pristine polymer membrane and HMs at 20 and 60 °C is shown. It can be observed that at 20 °C and 60 °C, the addition of the non-crosslinked PDMS and crosslinked PSP increases the methanol transport compared to the pristine Ph-m-SPEEKK membrane (Table 2). This may be due to the more hydrophobic character of the polysiloxanes in comparison to the sulphonated polymer, so these HMs could interact more favorably with the methanol and thus increase the methanol transport through it. With the addition of PTMS as crosslinker, the methanol permeability starts to decrease compared with

**Table 2**  
Properties of polymeric membranes and HMs.

Membrane	IEC (meq g <sup>-1</sup> )	% WU <sup>a</sup>	Methanol permeability × 10 <sup>-7</sup> (cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ) <sup>b</sup>	Proton conductivity (mS cm <sup>-1</sup> ) <sup>f</sup>	E <sub>a</sub> (kJ mol <sup>-1</sup> ) <sup>g</sup>	Max Power Density (mW cm <sup>-2</sup> ) <sup>h</sup>	Reference
Ph-m-SPEEKK	1.60	41.9	11.8	83.0	30.4	32.5	This work
Ph-m-SPEEKK/ PDMS/20	–	N.D.	30.2	56.3	29.1	26.3	This work
Ph-m-SPEEKK/PSP/ 10	–	40.8	21.4	64.1	41.8	22.4	This work
Ph-m-SPEEKK/PSP/ 15	–	40.3	16.3	79.8	29.1	27.2	This work
Ph-m-SPEEKK/PSP/ 20	–	40.6	17.9	90.0	17.2	38.0	This work
Nafion 117	0.92[54]	33.9	29.5	95.7	16.6	33.0	This work
Ph-m-SPEEKK	1.82	15	14.3 <sup>c</sup>	83	–	82.5 <sup>i</sup>	[37]
SPEEKK-3	1.77	11.5	4.95 <sup>d</sup>	80	16.8	–	[55]
SPEEKK-50	1.52	29.9	3.24 <sup>d</sup>	72	–	–	[56]
SPEEKK-4	1.57	26.7	6.6 <sup>d</sup>	63	4.9	–	[54]
Me-m-SPEEKK	1.49	41.2	3.9 <sup>e</sup>	173 (100 °C)	–	–	[57]

<sup>a</sup> Water uptake determined between 20 and 25 °C.

<sup>b</sup> Determined at 60 °C with methanol 2 M as a feed solution.

<sup>c</sup> Determined at 80 °C from single cell electrochemical measurements.

<sup>d</sup> Determined at 25 °C with gas chromatography as analytical technique and pure methanol in the feed compartment.

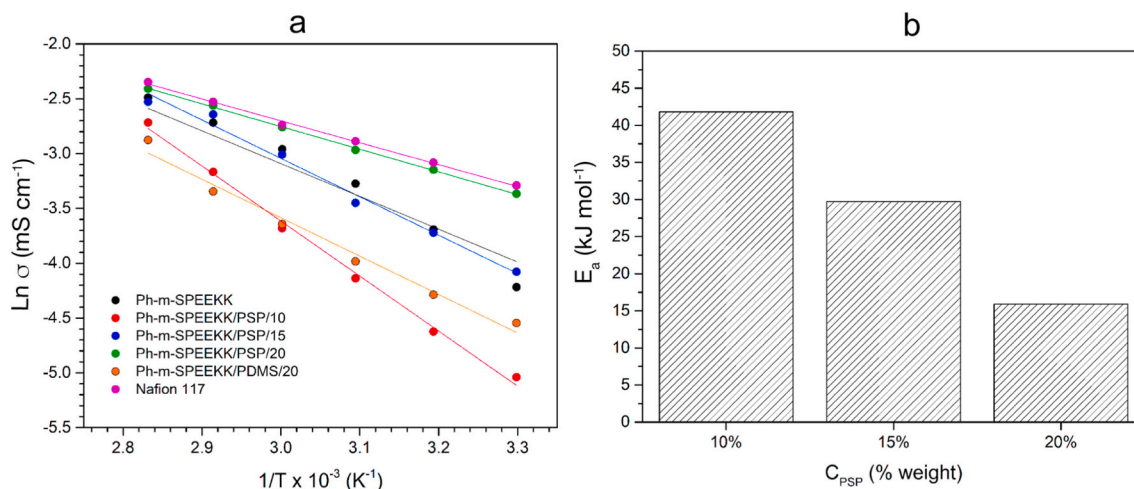
<sup>e</sup> Determined at 25 °C with gas chromatography as analytical technique and a 10 M methanol solution in the feed compartment.

<sup>f</sup> Determined at 80 °C and 95–100% RH.

<sup>g</sup> E<sub>a</sub> associated to membranes proton transport, determined at 95–100% RH with the Arrhenius model.

<sup>h</sup> Measured at 60 °C with 2 M methanol feed solution, and an anodic 2 mg cm<sup>-2</sup> and cathodic 2 mg cm<sup>-2</sup> catalysts loads, respectively.

<sup>i</sup> Measured at 80 °C with 2 M methanol feed solution, and an anodic 8 mg cm<sup>-2</sup> and cathodic 6 mg cm<sup>-2</sup> catalysts loads, respectively.



**Fig. 6.** a) Through plane proton conductivity of the pristine Ph-m-SPEEKK and HMs Ph-m-SPEEKK/PDMS/20, Ph-m-SPEEKK/PSP/10, Ph-m-SPEEKK/PSP/15, and Ph-m-SPEEKK/PSP/20, determined at 95% RH. b) Activation energy associated to membranes proton transport as a function of the HMs crosslinked PSP content.

the non-crosslinked Ph-m-SPEEKK/PDMS/20 membrane, the effect of the PSP concentration in the membrane's permeability is not noticeable at 20 °C, but at 60 °C the methanol permeability decreases for Ph-m-SPEEKK/PSP/10 and Ph-m-SPEEKK/PSP/15 and slightly increases for the Ph-m-SPEEKK/PSP/20. According to the solid state <sup>29</sup>Si HPDEC-MAS NMR experiments, the PSP has a highly crosslinked structure that could decrease the methanol transport, the observed permeability values correlate with these phenomena, from a concentration of 15–20% of PSP the crosslinking effect diminishes the permeability reaching a limiting value. For equal concentrations of non-crosslinked (Ph-m-SPEEKK/PDMS/20) and crosslinked polysiloxanes (Ph-m-SPEEKK/PSP/20), the permeability decreases for the crosslinked HMs 2.5 times at 20 °C and 1.5 times at 60 °C, also it is noticeable that all the crosslinked HMs have a minor permeability value than the Nafion 117 commercial membrane used as reference.

### 3.3.3. Proton conductivity

The through plane proton conductivities of the pristine membrane and HMs are shown in Fig. 6a as a function of the temperature (30–80 °C) at 95% RH. The conductivity of all the membranes increases at higher temperature as expected, following the Arrhenius model (Eq. (5) [49]), where *A* is the pre-exponential factor, *E<sub>a</sub>* the activation energy, *R* the gas constant and *T* the temperature. The pristine Ph-m-SPEEKK membrane showed a good conductivity, but still it does not surpass the performance expectations of the commercial Nafion 117 membrane used as reference. With the addition of PDMS without the crosslinking agent to the Ph-m-SPEEKK polymer it is observed that the conductivity drops at the range of temperature between 30 and 80 °C, this can be attributed to the fact that the PDMS is not a proton conductor. But when the crosslinked PSP is incorporated to the membrane, an increase in proton conduction is observed from 10 to 20% weight concentration, finally reaching a conductivity comparable to Nafion 117 for the Ph-m-SPEEKK/PSP/20 membrane (Table 2). Also, the activation energies (*E<sub>a</sub>*)

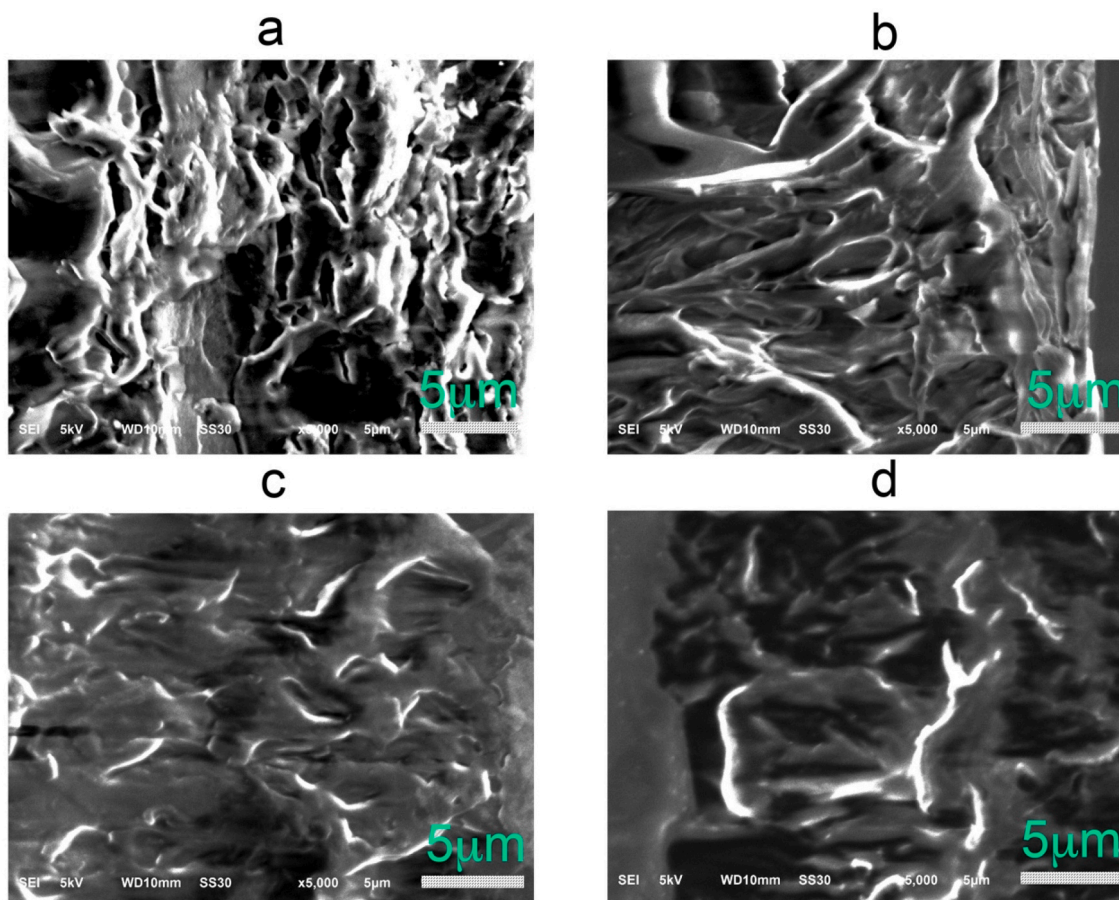


Fig. 7. SEM images for the cross-sectional area of a) Pristine Ph-m-SPEEKK, b) Ph-m-SPEEKK/PSP/10, c) Ph-m-SPEEKK/PSP/15 and d) Ph-m-SPEEKK/PSP/20 polymeric and hybrid membranes.

associated to the proton transport phenomena were determined from the slopes of the  $\ln(\sigma) = f(1/T)$  plots (Fig. 6a). It was found that the  $E_a$  for proton transport decreases with the crosslinked PSP concentration in the HMs. The HM Ph-m-SPEEKK/PSP/20 presents an  $E_a$  of  $17.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ , this value is lower than the  $E_a$  of the pristine Ph-m-SPEEKK membrane ( $30.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) and is comparable to Nafion 117 ( $16.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) (Table 2). Reported values for  $E_a$  for Nafion 117 commercial membrane vary from approximately  $9$  to  $14 \text{ kJ mol}^{-1}$  [50,51] for membranes equilibrated in liquid water or electrolyte aqueous solutions.

$$\ln(\sigma) = \ln(A) - \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T} \right) \quad (5)$$

The PSP with its mainly hydrophobic chemical nature, can promote a more pronounced hydrophilic/hydrophobic nanophase separation in the membrane, this nanophase separation is intimately related with the membranes structure, and thus with its transport properties [52]. It has been reported that a more defined hydrophilic/hydrophobic nano-phase separation leads to a more defined transport channel and thus an enhanced proton conductivity [53].

Also, determination of the swelling effect was carried out for selected membranes. The measured swelling thicknesses for the Nafion 117, the pristine Ph-m-SPEEKK and the Ph-m-SPEEKK/PSP/20 membranes were 4.8, 4.0 and 2.7%, respectively. The swelling was determined by measuring the thicknesses of the dry and wet membranes ( $\% \text{Thickness swelling} = [(l_{\text{wet}} - l_{\text{dry}})/l_{\text{dry}}] * 100$ ), after soaking them in deionized water at  $60^\circ\text{C}$  for 24 h, according to [58]. It was observed that the PSP reduced slightly the swelling in the thickness direction compared to the pristine and Nafion 117 membranes, most probably due to the crosslinking of the organic-inorganic phase.

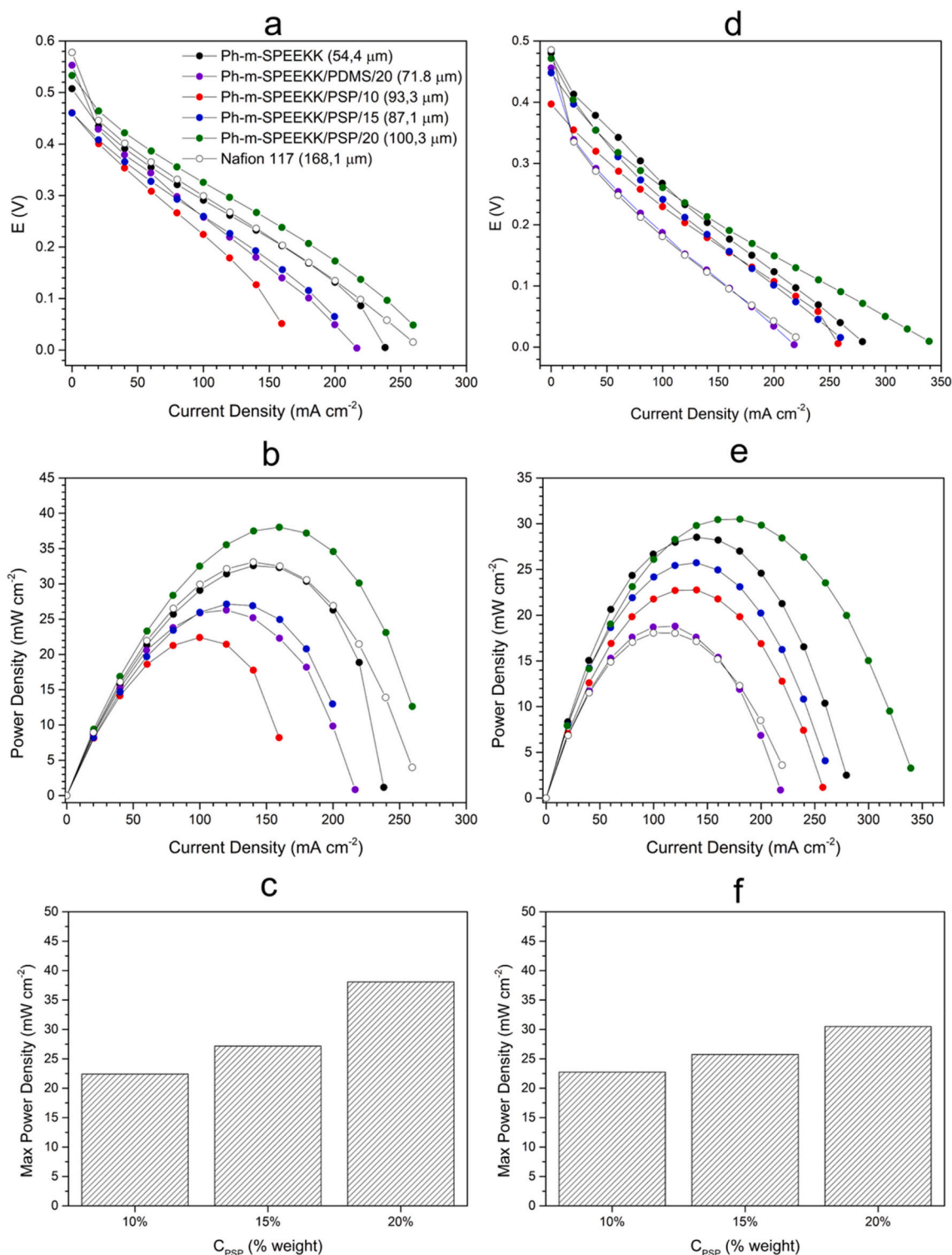
### 3.3.4. SEM

In Fig. 7 SEM images of the cross-sectional area of pristine polymer membrane and HMs are shown. It is important to notice that no phase separation or pore formation at microscale is appreciated in the HMs SEM images, so there is an acceptable compatibility between the Ph-m-SPEEKK and PSP moieties, even at the 20 wt% PSP concentration HM.

### 3.3.5. Performance in a single cell DMFC

The MEAs of the Ph-m-SPEEKK polymeric and HMs were investigated at  $60^\circ\text{C}$  in the presence of 2 and 5 M methanol concentrations. Using a 2 M methanol concentration (Fig. 8a–b) the pristine Ph-m-SPEEKK and the Nafion 117 membranes show a comparable performance with a maximum power density of  $32.5$  and  $33.0 \text{ mW cm}^{-2}$ , respectively (Table 2). For comparison purposes the maximum power density of pristine Ph-m-SPEEKK and commercial Nafion 117 membranes obtained with similar experimental conditions are presented, Ph-m-SPEEKK:  $167 \text{ mW cm}^{-2}$  (Cell temperature:  $80^\circ\text{C}$ , area:  $5 \text{ cm}^2$ . Anode: 2 M methanol concentration with a  $2 \text{ mL min}^{-1}$  flow and  $8 \text{ mg cm}^{-2}$  Pt:Ru catalyst load. Cathode: air with a  $500 \text{ mL min}^{-1}$  flow and  $6 \text{ mg cm}^{-2}$  Pt catalyst load) [37], for a commercial Nafion 117 membrane:  $85 \text{ mW cm}^{-2}$  (Cell temperature:  $60^\circ\text{C}$ , area:  $5 \text{ cm}^2$ . Anode: 2 M methanol concentration with a  $6 \text{ mL min}^{-1}$  flow and a  $4 \text{ mg cm}^{-2}$  Pt:Ru catalyst load. Cathode: air with a  $600 \text{ mL min}^{-1}$  flow and  $4 \text{ mg cm}^{-2}$  Pt catalyst load) [59].

After adding the crosslinked PSP to the Ph-m-SPEEKK polymer, it is seen that the overall performance improves with the crosslinked PSP content, where the HM Ph-m-SPEEKK/PSP/20 with a  $38.0 \text{ mW cm}^{-2}$  maximum power density, surpasses the pristine Ph-m-SPEEKK and Nafion 117 membranes. These observations are related to the fact that



**Fig. 8.** Polarization and power density curves for Ph-m-SPEEKK polymeric and HMs compared with a commercial Nafion 117 membrane at 60 °C with a 2 mL min<sup>-1</sup> methanol flow of (a-b) 2 M and (d-e) 5 M, e) Increase in the maximum power density of the DMFC with the PSP content at a 2 M (c) and 5 M (e) methanol concentration.

while the conductivity of the HMs increases at the extent of reaching a comparable conductivity to Nafion 117, the methanol permeability decreases with the PSP content compared with the pristine membrane and Nafion 117. Still at this low methanol concentration some of the HMs present a lower performance than Nafion 117. With a 5 M concentration, the performance of all the crosslinked HMs is better than for Nafion 117, where the Ph-m-SPEEKK/PSP/20 reaches a maximum power density of

30.5 mW cm<sup>-2</sup>, approximately a 40% higher than Nafion 117 and a 10% higher than the pristine Ph-m-SPEEKK membrane. With the increase of methanol concentration to 5 M, the polarization curve shape is strongly influenced by the membrane's permeability to methanol, diminishing in a substantial manner the performance of the perfluorosulphonic acid membrane which has a high methanol permeability, but the effect of the crosslinked PSP is sufficient to maintain the maximum power density

without a dramatic change, compared with the non-crosslinked Ph-m-SPEEK/PDMS/20 membrane. The Ph-m-SPEEK/PSP/20 membrane showed the best performance, achieving higher current densities for the 5 M methanol feed concentration.

#### 4. Conclusions

Polymeric and HMs with PDMS (20%) and a crosslinked PSP (0, 10, 15 and 20%) were successfully prepared by a facile solvent casting method. The crosslinked PSP was prepared with PDMS and PTMS as crosslinker in a 1:1.4 molar ratio via a sol-gel process. The membranes showed good macroscopic and microscopic dispersion of the two phases. They were characterized by solid state HPDEC-MAS <sup>29</sup>Si NMR and SEM, showing a fully crosslinked PSP structure inside the membrane, with a well distributed short chain PDMS in the PTMS moiety. The membranes %WU was practically non-affected by the PSP addition. The Ph-m-SPEEK/PSP/20 HM presented a proton conductivity at 80 °C and % RH = 95% (90.0 mS cm<sup>-1</sup>) and an activation energy (17.2 kJ mol<sup>-1</sup>) for proton transport comparable to Nafion 117 as well as a lower swelling measured in the thickness direction at 60 °C. The HMs methanol permeability decreases after adding the crosslinked PSP compared with the non-crosslinked and is lower than for Nafion 117. The polymeric and HMs were tested on a DMFC obtaining a maximum power density of 38.0 mW cm<sup>-2</sup> and 30.5 mW cm<sup>-2</sup> for the Ph-m-SPEEK/PSP/20 at a 2 M and 5 M methanol concentrations, respectively.

#### Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

#### Acknowledgements

This work was supported by DGAPA-UNAM (Proyect IN117411-3) and CONACyT (Proyect CB-180110). Alejandro Gutiérrez-Sánchez thanks CONACyT for the doctoral scholarship. Gratitude is also expressed to the technical services of UNAM (Víctor Lemus, Nayeli López Balbiux and Minerva Monroy Barreto) USAI-FQ-UNAM), Victor H. Meza Laguna (ICN-UNAM) for the SEM images and UAM-I (Atilano Gutiérrez Carrillo and Antonio Vera Ramírez from NMR Laboratory).

#### Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2021.115596>.

#### References

- N.W. DeLuca, Y.A. Elabd, Polymer electrolyte membranes for the direct methanol fuel cell: a review, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 44 (n.d.) 2201–2225. doi: <https://doi.org/10.1002/polb.20861>.
- B.C. Ong, S.K. Kamarudin, S. Basri, Direct liquid fuel cells: A review, *Int. J. Hydrog. Energy* 42 (2017) 10142–10157, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.01.117>.
- M. Wang, G. Liu, X. Cui, Y. Feng, H. Zhang, G. Wang, S. Zhong, Y. Luo, Self-crosslinked organic-inorganic nanocomposite membranes with good methanol barrier for direct methanol fuel cell applications, *Solid State Ionics* 315 (2018) 71–76, <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2017.12.001>.
- A. Casalegno, P. Grassini, R. Marchesi, Experimental analysis of methanol crossover in a direct methanol fuel cell, *Appl. Therm. Eng.* 27 (2007) 748–754, <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2006.10.007>.
- S.K. Kamarudin, F. Achmad, W.R.W. Daud, Overview on the application of direct methanol fuel cell (DMFC) for portable electronic devices, *Int. J. Hydrog. Energy* 34 (2009) 6902–6916, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.06.013>.
- G.A. Olah, Towards oil independence through renewable methanol chemistry, *Angew. Chem. Int. Ed.* 52 (2013) 104–107, <https://doi.org/10.1002/anie.201204995>.
- A. Heinzl, V.M. Barragán, A review of the state-of-the-art of the methanol crossover in direct methanol fuel cells, *J. Power Sources* 84 (1999) 70–74, [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(99\)00302-X](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(99)00302-X).
- S.J. Peighambaroust, S. Rowshanzamir, M. Amjadi, Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications, *Int. J. Hydrog. Energy* 35 (2010) 9349–9384, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.05.017>.
- M. Ahmed, I. Dincer, A review on methanol crossover in direct methanol fuel cells: challenges and achievements, *Int. J. Energy Res.* 35 (n.d.) 1213–1228. doi: <https://doi.org/10.1002/er.1889>.
- J. Li, G. Xu, X. Luo, J. Xiong, Z. Liu, W. Cai, Effect of nano-size of functionalized silica on overall performance of swelling-filling modified Nafion membrane for direct methanol fuel cell application, *Appl. Energy* 213 (2018) 408–414, <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.01.052>.
- J.-C. Tsai, H.-P. Cheng, J.-F. Kuo, Y.-H. Huang, C.-Y. Chen, Blended Nafion®/SPEEK direct methanol fuel cell membranes for reduced methanol permeability, *J. Power Sources* 189 (2009) 958–965, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.12.071>.
- N. Carretta, V. Tricoli, F. Picchioni, Ionomeric membranes based on partially sulfonated poly(styrene): synthesis, proton conduction and methanol permeation, *J. Membr. Sci.* 166 (2000) 189–197, [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(99\)00258-6](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(99)00258-6).
- Y.-Z. Fu, A. Manthiram, Synthesis and characterization of sulfonated polysulfone membranes for direct methanol fuel cells, *J. Power Sources* 157 (2006) 222–225, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.08.007>.
- R. Wycisk, J.K. Lee, P.N. Pinturo, Sulfonated polyphosphazene-polybenzimidazole membranes for DMFCs, *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) A892–A898, <https://doi.org/10.1149/1.1874692>.
- A. Kraysberg, Y. Ein-Eli, Review of advanced materials for proton exchange membrane fuel cells, *Energy Fuel* 28 (2014) 7303–7330, <https://doi.org/10.1021/ef501977k>.
- X. Li, X. Hao, D. Xu, G. Zhang, S. Zhong, H. Na, D. Wang, Fabrication of sulfonated poly(ether ether ketone) membranes with high proton conductivity, *J. Membr. Sci.* 281 (2006) 1–6, <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.06.002>.
- J.-S. Park, P. Krishnan, S.-H. Park, G.-G. Park, T.-H. Yang, W.-Y. Lee, C.-S. Kim, A study on fabrication of sulfonated poly(ether ether ketone)-based membrane-electrode assemblies for polymer electrolyte membrane fuel cells, *J. Power Sources* 178 (2008) 642–650, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.08.008>.
- L. Wang, Y.Z. Meng, X.H. Li, M. Xiao, S.J. Wang, A.S. Hay, Oxidatively stable and highly proton conductive membrane from poly(arylene ether)s containing biphenyl moiety as pendent groups, *J. Membr. Sci.* 280 (2006) 108–115, <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.01.012>.
- K. Kang, D. Kim, Pendant dual-sulfonated poly(arylene ether ketone) multi-block copolymer membranes for enhanced proton conductivity at reduced water swelling, *J. Membr. Sci.* 578 (2019) 103–110, <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.02.043>.
- A. Iulianelli, A. Basile, Sulfonated PEEK-based polymers in PEMFC and DMFC applications: a review, *Int. J. Hydrog. Energy* 37 (2012) 15241–15255, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.07.063>.
- M.A. Hickner, H. Ghassemi, Y.S. Kim, B.R. Einsla, J.E. McGrath, Alternative polymer systems for proton exchange membranes (PEMs), *Chem. Rev.* 104 (2004) 4587–4612, <https://doi.org/10.1021/cr020711a>.
- D. Brush, M. Danilczuk, S. Schlick, Phase separation in sulfonated poly(ether ether ketone) (SPEEK) ionomers by spin probe ESR: effect of the degree of sulfonation and water content, *Macromolecules* 48 (2015) 637–644, <https://doi.org/10.1021/ma502359g>.
- S. Vetter, B. Ruffmann, I. Buder, S.P. Nunes, Proton conductive membranes of sulfonated poly(ether ketone ketone), *J. Membr. Sci.* 260 (2005) 181–186, <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2005.02.036>.
- G. Portale, A. Carbone, A. Martinelli, E. Passalacqua, Microstructure, state of water and proton conductivity of sulfonated poly(ether ether ketone), *Solid State Ionics* 252 (2013) 62–67, <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2013.08.031>.
- Y.P. Ying, S.K. Kamarudin, M.S. Masdar, Silica-related membranes in fuel cell applications: an overview, *Int. J. Hydrog. Energy* (2018), <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.06.171>.
- B.P. Tripathi, V.K. Shahi, Organic-inorganic nanocomposite polymer electrolyte membranes for fuel cell applications, *Prog. Polym. Sci.* 36 (2011) 945–979, <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2010.12.005>.
- H. Ahmad, S.K. Kamarudin, U.A. Hasran, W.R.W. Daud, Overview of hybrid membranes for direct-methanol fuel-cell applications, *Int. J. Hydrog. Energy* 35 (2010) 2160–2175, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.12.054>.
- D.X. Luu, D. Kim, Semi-interpenetrating polymer network electrolyte membranes composed of sulfonated poly(ether ether ketone) and organosiloxane-based hybrid network, *J. Power Sources* 196 (2011) 10584–10590, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.08.113>.
- L.G. Mendoza-Reyes, A. Gutiérrez-Sánchez, J.C. Ruiz-Segura, M. Monroy-Barreto, J.C. Aguilar, E.R. De S. Miguel, J. de Gyves, Crosslinking effects on hybrid organic-inorganic proton conducting membranes based on sulfonated polystyrene and polysiloxane, *Polym. Adv. Technol.* 27 (2016) 404–413, <https://doi.org/10.1002/pat.3685>.
- M. Matsuguchi, H. Takahashi, Methanol permeability and proton conductivity of a semi-interpenetrating polymer networks (IPNs) membrane composed of Nafion® and cross-linked DVB, *J. Membr. Sci.* 281 (2006) 707–715, <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.04.043>.
- L. Chikh, V. Delhorbe, O. Fichet, (Semi-)Interpenetrating polymer networks as fuel cell membranes, *J. Membr. Sci.* 368 (2011) 1–17, <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.11.020>.
- W. Zhang, C.-M. Tang, J. Kerres, Development and characterization of sulfonated-unmodified and sulfonated-aminated PSU Udel® blend membranes, *Sep. Purif.*

- Technol. 22–23 (2001) 209–221, [https://doi.org/10.1016/S1383-5866\(00\)00131-3](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(00)00131-3).
- [33] X. Liu, Y. Zhang, S. Deng, C. Li, J. Dong, J. Wang, Z. Yang, D. Wang, H. Cheng, Semi-interpenetrating polymer network membranes from SPEEK and BPPO for high concentration DMFC, *ACS Appl. Energy Mater.* 1 (2018) 5463–5473, <https://doi.org/10.1021/acsaem.8b01041>.
- [34] K. Kang, D. Kim, Toughened polymer electrolyte membranes composed of sulfonated poly(arylene ether ketone) block copolymer and organosiloxane network for fuel cell, *Solid State Ionics* 335 (2019) 23–31, <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2019.02.005>.
- [35] A.F. Hashim, K. Youssef, S.R. Roberto, K.A. Abd-El Salam, Chapter 3 - hybrid inorganic-polymer nanocomposites: synthesis, characterization, and plant-protection applications, in: K.A. Abd-El Salam (Ed.), *Multifunct. Hybrid Nanomater. Sustain. Agri-Food Ecosyst.*, Elsevier, 2020, pp. 33–49, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-821354-4.00003-0>.
- [36] G. Alberti, R. Narducci, M. Sganappa, Effects of hydrothermal/thermal treatments on the water-uptake of Nafion membranes and relations with changes of conformation, counter-elastic force and tensile modulus of the matrix, *J. Power Sources* 178 (2008) 575–583, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.09.034>.
- [37] B. Liu, W. Hu, Y.S. Kim, H. Zou, G.P. Robertson, Z. Jiang, M.D. Guiver, Preparation and DMFC performance of a sulfophenylated poly(arylene ether ketone) polymer electrolyte membrane, *Electrochim. Acta* 55 (2010) 3817–3823, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.02.014>.
- [38] H.H. Huang, B. Orlor, G.L. Wilkes, Structure-property behavior of new hybrid materials incorporating oligomeric species into sol-gel glasses. 3. Effect of acid content, tetraethoxysilane content, and molecular weight of poly(dimethylsiloxane), *Macromolecules* 20 (1987) 1322–1330, <https://doi.org/10.1021/ma00172a026>.
- [39] X. Liu, S. He, S. Liu, H. Jia, L. Chen, B. Zhang, L. Zhang, J. Lin, The roles of solvent type and amount of residual solvent on determining the structure and performance of sulfonated poly(ether ether ketone) proton exchange membranes, *J. Membr. Sci.* 523 (2017) 163–172, <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.10.007>.
- [40] A. Navarro, C. del Río, J.L. Acosta, Kinetic study of the sulfonation of hydrogenated styrene butadiene block copolymer (HSBS): microstructural and electrical characterizations, *J. Membr. Sci.* 300 (2007) 79–87, <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2007.05.009>.
- [41] P. Mukoma, B.R. Jooste, H.C.M. Vosloo, A comparison of methanol permeability in Chitosan and Nafion 117 membranes at high to medium methanol concentrations, *J. Membr. Sci.* 243 (2004) 293–299, <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2004.06.032>.
- [42] K.R. Cooper, Progress toward accurate through-plane ion transport resistance measurement of thin solid electrolytes, *J. Electrochem. Soc.* 157 (2010) B1731, <https://doi.org/10.1149/1.3481561>.
- [43] George Socrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies. Tables and Charts*, 3a ed., Wiley, 2005.
- [44] F. Gaudière, I. Masson, S. Morin-Grognet, O. Thoumire, J.-P. Vannier, H. Atmani, G. Ladam, B. Labat, Mechano-chemical control of cell behaviour by elastomer templates coated with biomimetic layer-by-layer nanofilms, *Soft Matter* 8 (2012) 8327, <https://doi.org/10.1039/c2sm25614b>.
- [45] J. Brus, Solid-state NMR study of phase separation and order of water molecules and silanol groups in polysiloxane networks, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 25 (2002) 17–28, <https://doi.org/10.1023/A:1016032809131>.
- [46] A.P. Dral, C. Lievens, J.E. ten Elshof, Influence of monomer connectivity, network flexibility, and hydrophobicity on the hydrothermal stability of organosilicas, *Langmuir* 33 (2017) 5527–5536, <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b00971>.
- [47] D.S. Falcão, V.B. Oliveira, C.M. Rangel, A.M.F.R. Pinto, Review on micro-direct methanol fuel cells, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 34 (2014) 58–70, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.03.004>.
- [48] C. Ru, Y. Gu, H. Na, H. Li, C. Zhao, Preparation of a cross-linked sulfonated poly(arylene ether ketone) proton exchange membrane with enhanced proton conductivity and methanol resistance by introducing an ionic liquid-impregnated metal organic framework, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 11 (2019) 31899–31908, <https://doi.org/10.1021/acsaami.9b09183>.
- [49] L. Liu, W. Chen, Y. Li, An overview of the proton conductivity of nafion membranes through a statistical analysis, *J. Membr. Sci.* 504 (2016) 1–9, <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.12.065>.
- [50] R. Halseid, P.J.S. Vie, R. Tunold, Influence of ammonium on conductivity and water content of Nafion 117 membranes, *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) A381, <https://doi.org/10.1149/1.1641035>.
- [51] L. Li, Y. Zhang, Chemical modification of Nafion membrane with 3,4-ethylenedioxythiophene for direct methanol fuel cell application, *J. Power Sources* 175 (2008) 256–260, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.09.001>.
- [52] Y. Hu, X. Li, L. Yan, B. Yue, Improving the overall characteristics of proton exchange membranes via nanophase separation technologies: a Progress review, *Fuel Cells* 17 (2017) 3–17, <https://doi.org/10.1002/fuce.201600172>.
- [53] S. Chandra Sutradhar, M.M. Rahman, F. Ahmed, T. Ryu, Jin Lei, S. Yoon, S. Lee, Y. Jin, W. Kim, Improved proton conductive membranes from poly(phenylenebenzophenone)s with pendant sulfonyl imide acid groups for fuel cells, *J. Power Sources* 442 (2019) 227233, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.227233>.
- [54] X. Li, C. Liu, H. Lu, C. Zhao, Z. Wang, W. Xing, H. Na, Preparation and characterization of sulfonated poly(ether ether ketone) proton exchange membranes for fuel cell application, *J. Membr. Sci.* 255 (2005) 149–155, <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2005.01.046>.
- [55] X. Li, C. Zhao, H. Lu, Z. Wang, H. Na, Direct synthesis of sulfonated poly(ether ether ketone)s (SPEEKs) proton exchange membranes for fuel cell application, *Polymer* 46 (2005) 5820–5827, <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.04.067>.
- [56] G. Zhang, T. Fu, K. Shao, X. Li, C. Zhao, H. Na, H. Zhang, Novel sulfonated poly(ether ether ketone)s for direct methanol fuel cells usage: synthesis, water uptake, methanol diffusion coefficient and proton conductivity, *J. Power Sources* 189 (2009) 875–881, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.12.155>.
- [57] H. Zhang, R.J. Stanis, Y. Song, W. Hu, C.J. Cornelius, Q. Shi, B. Liu, M.D. Guiver, Fuel cell performance of pendent methylphenyl sulfonated poly(ether ether ketone)s, *J. Power Sources* 368 (2017) 30–37, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.09.053>.
- [58] M. Vinothkannan, A.R. Kim, G. Gnana Kumar, D.J. Yoo, Sulfonated graphene oxide/Nafion composite membranes for high temperature and low humidity proton exchange membrane fuel cells, *RSC Adv.* 8 (2018) 7494–7508, <https://doi.org/10.1039/C7RA12768E>.
- [59] Y. Wei, S. Matar, L. Shen, X. Zhang, Z. Guo, H. Zhu, H. Liu, A novel membrane for DMFC – Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> nanotubes/Nafion® composite membrane: performances studies, *Int. J. Hydrog. Energy* 37 (2012) 1857–1864, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.08.107>.