

Programa de Maestría en Tecnología de Polímeros


Saltillo, Coahuila a 18 de diciembre de 2020

**Coordinación de Posgrado
Presente**


Por este conducto nos permitimos informar a esta coordinación que, el documento de tesis preparado por **ADRIANA SALDÍVAR MARTÍNEZ** titulado Modificación Química de Peek y Go Mediante Sulfonación para el Desarrollo de Membranas Compuestas con Aplicación en Sistemas de Conversión de Energía, el cual fue presentado el día 17 de diciembre de 2020, ha sido modificado de acuerdo a las observaciones, comentarios y sugerencias, realizadas por el Comité Evaluador asignado. Por tal motivo, avalamos que el documento adjunto corresponde a la versión final del documento de tesis.

Atentamente,

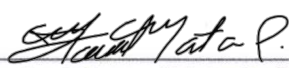
Sinodales



Dr. Ricardo Acosta Ortiz
Presidente




Dra. Leticia Melo López
Secretario




Dr. José Manuel Mata Padilla
Vocal

Vo. Bo. de los Asesores



Dra. Diana Morales Acosta



Dr. Roberto Benavides Cantú

TESIS CON CARACTER ABIERTO

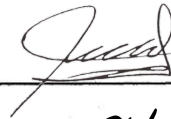
PROGRAMA: MAESTRÍA EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

AUTOR: ADRIANA SALDÍVAR MARTÍNEZ FIRMA Adriana Saldívar mtz.

TITULO: Modificación Química de Peek y Go Mediante Sulfonación para el Desarrollo de Membranas Compuestas con Aplicación en Sistemas de Conversión de Energía.

ASESORES: Dra. Diana Morales Acosta

FIRMA



Dr. Roberto Benavides Cantú

FIRMA



El Centro de Investigación en Química Aplicada clasifica el presente documento de tesis como ABIERTO.

Un documento clasificado como Abierto se expone en los estantes del Centro de Información para su consulta. Dicho documento no puede ser copiado en ninguna modalidad sin autorización por escrito del Titular del Centro de Información o del Director General del CIQA.

Saltillo, Coahuila, a 17 de Diciembre de 2020



Sello de la Institución



Dr. Oliverio Santiago Rodríguez Fernández
Director General del CIQA



CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA
Programa de Maestría en Tecnología de Polímeros

TESIS

**Modificación Química de Peek y Go Mediante Sulfonación para el
Desarrollo de Membranas Compuestas con Aplicación en
Sistemas de Conversión de Energía**

Presentada por:

ADRIANA SALDÍVAR MARTÍNEZ

Para obtener el grado de:

Maestro en Tecnología de Polímeros

Asesorada por:

Dra. Diana Morales Acosta
Dr. Roberto Benavides Cantú

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA
Programa de Maestría en Tecnología de Polímeros

TESIS

**Modificación Química de Peek y Go Mediante Sulfonación para el
Desarrollo de Membranas Compuestas con Aplicación en
Sistemas de Conversión de Energía**

Presentada por:

ADRIANA SALDÍVAR MARTÍNEZ

Para obtener el grado de:

Maestro en Tecnología de Polímeros

Asesorada por:

**Dra. Diana Morales Acosta
Dr. Roberto Benavides Cantú**


SINODALES



Dr. Ricardo Acosta Ortiz
Presidente



Dra. Leticia Melo López
Secretario



Dr. José Manuel Mata Padilla
Vocal

DECLARACIÓN

Declaro que la información contenida en la Parte Experimental así como en la Parte de Resultados y Discusiones de este documento y que forman parte de las actividades de investigación y desarrollo realizadas durante el período que se me asignó para llevar a cabo mi trabajo de tesis, será propiedad del Centro de Investigación en Química Aplicada.

Saltillo, Coahuila a 17 de diciembre de 2020

Adriana Saldívar Mtz.

ADRIANA SALDÍVAR MARTÍNEZ

Nombre y Firma

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer a mis padres por el apoyo brindado y la libertad para que regresara a estudiar, espero poder retomar pronto las comidas semanales de los viernes. Quiero agradecer a mi hermano por ser el mejor comrade-in-arms y a mi prima Lale que no puede faltar.

Gracias al Centro de Investigación en Química Aplicada por la oportunidad de continuar con mi formación académica.

Al CONACYT por el financiamiento otorgado a este trabajo de investigación mediante la beca y fondos otorgados a través de los proyectos de Ciencia Básica-259010 y al Laboratorio Nacional de Materiales Grafénicos LNMG-293371

A mis asesores, la Dra. Diana Morales Acosta y el Dr. Roberto Benavides Cantú por todo el apoyo y la fe que tuvieron en mí para llevar a cabo el proyecto. De igual manera, al Dr. Luciano Da Silva por su asesoría. Agradezco a los sinodales; Dr. Ricardo Acosta, Dr. Manuel Mata y Dra. Leticia Melo, por sus observaciones y sugerencias. Gracias a la coordinación de posgrado; Dra. Leticia Larios López y Lic. Nancy Guadalupe Espinosa Pinales.

A todos los amigos que hice durante la maestría; en especial a Lariza, Edith, Alan, Luis Osvaldo, Carmen, Aimé y Noé.

A mis compañeros de laboratorio; Perla, Luana, Nora, Elton, Sarahí y David.

A Gaby que fue la mejor amiga y compañera de laboratorio que pude haber pedido.

A mis amigos en la vida; Lore, Choche y Rodri (_rodrigov).

También quiero agradecer a todos los técnicos y encargados que me apoyaron en la realización de esta tesis; Dr. Javier Borjas Ramos, Dr. Uriel Alejandro Sierra Gómez, Dr. Edgar Cuara Díaz, Dr. Jesús Alfonso Mercado, Dr. Román Torres, Dra. Odilia Pérez, Lic. Maricela García Zamora, M.C. Luis Enrique Reyes Vielma, M.C. María del Rosario Rangel Ramírez y Dra. Adriana Siller.

ÍNDICE

RESUMEN.....	8
INTRODUCCIÓN.....	9
CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO.....	11
1.1 Celdas de combustible	11
1.1.1 Celdas de combustible de membrana de intercambio protónico (PEMFC) .	12
1.2 Membranas de intercambio protónico (PEM)	13
1.2.1 Clasificación de materiales usados en la síntesis de PEM.....	14
1.2.2 Mecanismos de conducción protónica en PEM.....	17
1.3 Poli(éter éter cetona) (PEEK) en membranas tipo PEM.....	21
1.3.1 Sulfonación de PEEK	21
1.3.2 Influencia del grado de sulfonación (DS) y capacidad de intercambio iónico (IEC) en membranas de sPEEK	26
1.3.3 Modificación de membranas de sPEEK para PEMFC.....	29
1.3.3.1 sPEEK-WC	30
1.3.3.2 Membranas SiS-PPSU/sPEEK y SiS-PEEK.....	31
1.3.3.3 Membranas híbridas sPEEK/HPA	31
1.3.3.4 Membranas híbridas sPEEK/PANI	32
1.3.3.5 Membranas híbridas sPEEK/PBI.....	32
1.3.3.6 Membranas compuestas BPO ₄ /sPEEK	32
1.3.3.7 Materiales inorgánicos en membranas de sPEEK.....	33
1.3.4 Materiales a base de carbono (GO, sGO, MWCNT)	33
1.3.4.1 Materiales a base de carbono en membranas de sPEEK.....	33
1.3.4.2 Óxido de grafeno.....	34
1.3.4.3 Óxido de grafeno reducido	36
CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES	37
HIPÓTESIS	42
OBJETIVO GENERAL	43
OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	43
CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA	44
3.1 Reactivos y materiales.....	45
3.2 Sulfonación de PEEK	45
3.3 Síntesis de GO	46
3.4 Reducción de GO	46

3.5	Sulfonación de rGO	47
3.6	Caracterización fisicoquímica de PEEK y sPEEK	47
3.7	Caracterización fisicoquímica de GO, rGO y srGO	47
3.8	Pruebas de solubilidad del sPEEK.....	48
3.9	Determinación del grado de sulfonación (DS) de sPEEK.....	48
3.9.1	Cálculo de DS a partir de TGA	48
3.9.2	Cálculo de DS a partir de ¹ H RMN.....	49
3.10	Preparación de membranas.....	50
3.11	Evaluación de propiedades de las membranas.....	51
3.11.1	Capacidad de retención de agua de las membranas (WU)	51
3.11.2	Capacidad intercambio iónico de las membranas (IEC).....	51
3.11.3	Conductividad protónica (σ).....	52
CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....		53
4.1	Caracterización de sPEEK.....	53
4.1.1	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR).....	53
4.1.2	Análisis termogravimétrico (TGA)	56
4.1.3	Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	58
4.1.4	Resonancia magnética nuclear (RMN)	60
4.1.4.1	Resonancia magnética nuclear de protón (¹ H RMN)	60
4.1.4.2	Resonancia magnética nuclear de carbono-13 (¹³ C RMN)	62
4.1.5	Grado de sulfonación de sPEEK.....	63
4.1.6	Pruebas de solubilidad	65
4.1.6.1	Efecto del disolvente en las membranas	66
4.2	Caracterización fisicoquímica de GO, rGO y srGO	67
4.2.1	Espectroscopía FT-IR de GO, rGO y srGO.....	67
4.2.2	Espectroscopía RAMAN de grafito, GO, rGO y srGO	69
4.2.3	Difracción de rayos X de grafito, GO, rGO y srGO.....	70
4.2.4	Análisis termogravimétrico de grafito, GO, rGO y srGO	72
4.3	Caracterización de las membranas.....	73
4.3.1	Análisis termogravimétrico de las membranas.....	75
4.3.2	Evaluación de la capacidad de retención de agua de las membranas	77
4.3.3	Evaluación de la capacidad de intercambio iónico de las membranas.....	80
4.3.4	Evaluación de la conductividad protónica de las membranas	81
CONCLUSIONES		86
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....		88

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Diseño esquemático de una PEMFC. Imagen adaptada de [1]	13
Figura 2. Morfología ideal de PEM [2].....	14
Figura 3. Estructura química del Nafion® [11].....	16
Figura 4. Modelo esquemático de la red de clústeres formados en condiciones de hidratación [11]	17
Figura 5. Esquema del mecanismo de salto de protón, imagen adaptada de [15].....	17
Figura 6. Esquema del mecanismo vehicular [14].....	18
Figura 7. Estructura química de PEEK.....	21
Figura 8. Mecanismo de formación del electrófilo	22
Figura 9. Mecanismo de reacción de sulfonación de benceno	23
Figura 10. Esquema de sulfonación de PEEK.....	23
Figura 11. Comparación de las estructuras de Nafion® y poliétercetona sulfonada, imagen adaptada de [22].....	26
Figura 12. Evolución de la microestructura con el grado de sulfonación, imagen adaptada de [29]	28
Figura 13. Esquema de tipos de modificaciones de sPEEK.....	30
Figura 14. Estructura propuesta del GO basada en el modelo Lerf-Klinowski [41].....	35
Figura 15. Esquema de la incorporación de GO y sGO a las membranas poliméricas, imagen adaptada de [37]	38
Figura 16. Diagrama esquemático de la interacción entre sPEEK y sGO [6]	39
Figura 17. Mecanismo de transporte en membranas (a) GO/sPEEK y (b) sGO/sPEEK para DMFC, imagen adaptada de [6].....	40
Figura 18. Esquema de interacción entre enlaces de hidrógeno entre sGO y sPEEK [7].	41
Figura 19. Esquema general de la metodología.....	44
Figura 20. Nomenclatura de los protones aromáticos de la unidad repetitiva de PEEK y sPEEK	49
Figura 21. PEEK sulfonado a distintas temperaturas y tiempos.....	53
Figura 22. Espectros FT-IR de PEEK y sPEEK.....	54
Figura 23. Curvas TGA de sPEEK.....	57
Figura 24. Termogramas DSC de PEEK y sPEEK.....	58
Figura 25. Interacción por puentes de hidrógeno entre grupos de ácido sulfónico en sPEEK, imagen adaptada de [63]	59

Figura 26. Espectro ^1H RMN de sPEEK a distintos tiempos de reacción	60
Figura 27. Espectro ^{13}C RMN de sPEEK 702, sPEEK 703 y sPEEK 704.....	62
Figura 28. Esquema de reacción de sulfonación de primer y segundo tipo.....	63
Figura 29. DS vs tiempo de reacción calculado a partir de TGA y ^1H RMN.....	64
Figura 30. Posibles interacción entre el grupo $-\text{SO}_3\text{H}$ del sPEEK y DMF, imagen adaptada de [27,28].....	66
Figura 31. Esquema de reacción para la descomposición de DMF en presencia de H_2SO_4 , imagen adaptada de [28]	67
Figura 32. Espectros FT-IR de GO, rGO y srGO.....	68
Figura 33. Espectros Raman de GO, rGO, srGO y grafito (inserto).....	69
Figura 34. Representación esquemática de rGO y srGO, imagen adaptada de [71]	70
Figura 35. Difractogramas de grafito, GO, rGO y srGO.....	71
Figura 36. Termogramas de grafito, GO, rGO y srGO.....	72
Figura 37. Membranas de sPEEK 702-705 (a), membranas compuestas sPEEK702-705/0.5% wt srGO (b), membranas compuestas sPEEK702-705/2% wt srGO (c) y membranas compuestas sPEEK702-705/2% wt rGO (d)	74
Figura 38. Termogramas de las membranas de sPEEK704 y compuestas (a) y sPEEK 705 y compuestas (b)	76
Figura 39. WU de las membranas de sPEEK y compuestas.....	78
Figura 40. Diagramas de Nyquist para membranas de sPEEK y membranas compuestas de sPEEK/2% rGO, sPEEK/2% srGO, sPEEK/0.5% srGO a distintos tiempos de sulfonación 2-5 h.	82

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Propiedades de operación de distintos tipos de celdas de combustible (FC) [3]	12
Tabla 2. Clasificación de membranas para PEMFC – estructura y propiedades [11]	15
Tabla 3. Ventajas y desventajas de los distintos métodos de modificación de PEM's [3].	19
Tabla 4. Desempeño de membranas sPEEK para aplicación en PEMFC y DMFC	24
Tabla 5. Solubilidad de sPEEK a 25 °C [10].....	27
Tabla 6. Reactivos utilizados en la síntesis y sulfonación de PEEK, GO, rGO y membranas compuestas.....	45
Tabla 7. Relación de intensidades entre bandas características para sPEEK a distintas horas de reacción	56
Tabla 8. Parámetros obtenidos a partir de análisis de TGA	57
Tabla 9. DS calculado a partir de integración de área de pico de los espectros ¹ H RMN de sPEEK a distintos tiempos de reacción y % DS	61
Tabla 10. Pruebas de solubilidad para sPEEK.....	65
Tabla 11. Espesor de las membranas.....	75
Tabla 12. Capacidad de intercambio iónico de las membranas	80
Tabla 13. Resumen de parámetros obtenidos para las membranas de sPEEK y membranas compuestas.....	83

ABREVIATURAS

^1H RMN	Resonancia magnética nuclear de protón
^{13}C RMN	Resonancia magnética nuclear de carbono-13
CNT	Nanotubo de carbono
CMG	Grafeno modificado químicamente
CO	Monóxido de carbono
CO ₂	Dióxido de carbono
-C=O	Grupo funcional carbonilo
-COOH	Grupo funcional carboxílico
σ	Conductividad protónica
DMA	N,N-Dimetilacetamida
DMF	N,N-Dimetilformamida
DMFC	Celda de combustible de metanol directo
DMSO	Dimetilsulfóxido
DS	Grado de sulfonación
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
EIS	Espectroscopía de impedancia electroquímica
FC	Celda de combustible
FT-IR	Espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier
G	Grafeno
GO	Óxido de grafeno
HCl	Ácido clorhídrico
H-COOH	Ácido fórmico
H ₂ O ₂	Peróxido de hidrógeno
H ₃ PO ₄	Ácido fosfórico
H ₂ SO ₄	Ácido sulfúrico
IEC	Capacidad de intercambio iónico
KMnO ₄	Permanganato de potasio
MWCNT	Nanotubos de carbono de pared múltiples
NaBH ₄	Borohidruro de sodio
NaCl	Cloruro de sodio
NaOH	Hidróxido de sodio
NMP	N-metil-2-pirrolidona
NO _x	Óxidos de nitrógeno
-OH	Grupo funcional hidroxilo
PEEK	Poli(éter éter cetona)
PEM	Membrana de intercambio protónico
PEMFC	Celda de combustible de membrana de intercambio protónico
rGO	Óxido de grafeno reducido
SO ₃	Trióxido de azufre
-SO ₃ H	Grupo de ácido sulfónico
SO _x	Óxidos de azufre
sPEEK	Poli(éter éter cetona) sulfonada
srGO	Óxido de grafeno reducido sulfonado
T _g	Temperatura de transición vítrea

TGA	Análisis termogravimétrico
THF	Tetrahidrofurano
WU	Absorción de agua o capacidad de retención de agua
DRX	Difracción de rayos-X

RESUMEN

El poli(éter éter cetona) sulfonado (sPEEK) es considerado como un material polimérico alternativo prometedor para el desarrollo de membranas de intercambio protónico (PEM) debido a sus propiedades mecánicas, resistencia a altas temperaturas y excelente resistencia química. El grado de sulfonación (DS) del sPEEK se puede controlar mediante el tiempo y temperatura de reacción, así como el tipo de agente sulfonante. Por otro lado, sus propiedades pueden ser mejoradas mediante la adición de estructuras de carbono, como el óxido de grafeno reducido (rGO). El grado de sulfonación (DS) del sPEEK se puede controlar mediante el tiempo de reacción y la temperatura, así como el tipo de agente sulfonante. En este trabajo se reporta la preparación de sPEEK con DS variable y distintas concentraciones en peso de óxido de grafeno reducido (rGO) y óxido de grafeno reducido sulfonado (srGO) para el desarrollo de membranas PEM compuestas para celdas de combustible. La sulfonación de PEEK se realizó con ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4) como agente sulfonante, a $70\text{ }^\circ\text{C}$ y varios tiempos de reacción (1-5 h). El GO sintetizado por el método de Tour se redujo y modificó químicamente utilizando el mismo agente sulfonante a $70\text{ }^\circ\text{C}$. La sulfonación de PEEK y rGO se caracterizó por técnicas de ^1H RMN, FT-IR y TGA-DSC. FT-IR y ^1H RMN confirmaron la sulfonación exitosa de sPEEK, observándose mediante los resultados de TGA y ^1H RMN que el tiempo de reacción prolongado aumenta el DS de 52 a 74% sin afectar su estabilidad térmica hasta por encima de los $300\text{ }^\circ\text{C}$. Por otro lado, la reducción y sulfonación del GO y rGO se confirmó por medio de FT-IR, TGA, DRX y espectroscopía RAMAN. Las membranas de sPEEK y compuestas sPEEK/rGO y sPEEK/srGO mostraron propiedades de capacidad de intercambio iónico ($\text{IEC}\sim 2.2\text{-}3.4\text{ meq}\cdot\text{g}^{-1}$), retención de agua ($\text{WU}\sim 15\text{-}40\%$) y conductividad protónica ($\sigma\sim 3.2\text{-}5.3\text{ }\times 10^{-3}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$) obteniéndose valores similares y en algunos casos mayores a los reportados en la literatura, mostrando potencial de convertirse en un prospecto de aplicación en PEMFC.

INTRODUCCIÓN

Las celdas de combustible (FC) son ampliamente consideradas como fuentes de energía eficiente y limpia, y una alternativa a los recursos limitados de combustibles fósiles. Gracias a sus características particulares, las FC están al borde de crear un gran cambio revolucionario en el campo de la energía sustentable.

Algunas ventajas de las FC sobre otro tipo de sistemas generadores de energía son su alta eficiencia, la eliminación de contaminación sonora (ya que su operación es silenciosa) y que son amigables con el medio ambiente gracias a que no generan emisiones de gases contaminantes como SO_x , NO_x , CO_2 y CO . La desventaja de las FC es su alto costo, lo cual se busca solucionar aplicando nuevas tecnologías para el desarrollo de sus componentes.

Dentro de los diferentes tipos de FC, las celdas de combustible de membranas de intercambio protónico (PEMFC) y las celdas de combustible de metanol directo (DMFC), han atraído una atención creciente en los últimos años. Ambas representan una tecnología alternativa para la producción de energía en el campo de aplicaciones tanto portátiles como estacionarias, debido a la capacidad de convertir la energía química de un combustible (hidrógeno o metanol) directamente en electricidad mediante reacciones electroquímicas [1–3].

Tanto las PEMFC y las DMFC están basadas en la tecnología PEM (membrana de intercambio protónico) y requieren membranas poliméricas con características muy específicas. La membrana es la responsable del transporte de protones desde el ánodo al cátodo y el rendimiento completo de la celda de combustible en conjunto con los catalizadores. Además de exhibir alta conductividad protónica, debe actuar como aislante eléctrico y como barrera a los reactantes (oxígeno e hidrógeno o metanol), manteniendo buenas propiedades de estabilidad química, mecánica, térmica, oxidativa e hidrolítica.

En las últimas décadas se han desarrollado diversos tipos de membranas tipo PEM para PEMFC y DMFC; siendo las de ácido perfluorosulfónico las más comunes (ej. Nafion®, Flemion®, Aciplex®) [4]. Debido a su estructura química poseen excelente estabilidad química, mecánica y térmica, así como alta conductividad protónica [5]. No obstante, su costo elevado y su limitada temperatura de operación bajo condiciones de alta hidratación (<100 °C) han generado la búsqueda de membranas alternativas.

Entre los diversos polímeros hidrocarbonados aromáticos que han sido desarrollados para resolver estos problemas, están los ionómeros basados en polietersulfona, polifenileno, polibenzimidazol, poliimida, poliétercetona y el poliéter éter cetona [1,3].

El poliéter éter cetona (PEEK) es un polímero semi-cristalino con características de alta estabilidad química y térmica. Como membrana de intercambio, sus propiedades de conducción protónica son obtenidas mediante la inserción de grupos funcionales sulfónicos ($-\text{SO}_3\text{H}$) en la cadena polimérica para considerarse una PEM [1]. Sin embargo, debido a sus fuertes interacciones moleculares y la rigidez de su estructura, la solubilidad en disolventes orgánicos es muy limitada, lo que dificulta su posterior procesamiento como membrana.

Recientemente, en la literatura se han explorado diversas estrategias para mejorar las propiedades químicas y mecánicas del PEEK sulfonado (sPEEK) como por ejemplo, mediante la formación de copolímeros o el uso de rellenos inorgánicos o similares, como nanopartículas y nanoestructuras de carbono [1,3]. Particularmente, el óxido de grafeno (GO) ha sido utilizado en membranas de sPEEK, donde se ha observado un incremento en las propiedades mecánicas y de retención de agua. Además, al ser modificado químicamente, mediante la inserción de grupos sulfónicos (sGO), puede incrementar la conductividad protónica [6–8].

En este trabajo se propone el desarrollo de membranas compuestas de sPEEK/srGO a partir de PEEK sulfonado y óxido de grafeno reducido sulfonado, y la evaluación de sus propiedades fisicoquímicas y térmicas para su aplicación como membranas de intercambio protónico en PEMFC. Se espera generar un incremento en las propiedades térmicas y en la capacidad de retención de agua y de intercambio iónico y, por lo tanto, mayor conductividad protónica.

CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO

Debido a la necesidad actual de buscar alternativas para la generación de energía, las celdas de combustible (FC) presentan gran potencial como una tecnología prometedora para obtener energía limpia y eficiente.

1.1 Celdas de combustible

Una FC es un sistema electroquímico en donde un flujo continuo de combustible (ya sea hidrógeno, metanol, etanol, etc.) y un oxidante (como O_2) se utilizan para convertirse directamente (sin combustión) en energía eléctrica mediante reacciones electroquímicas controladas, así como agua y calor como subproductos [3].

Las FC pueden clasificarse en base a diversos parámetros relacionados con las condiciones de operación y estructura tales como el tipo de electrolito usado, el ión que es intercambiado a través del electrolito, los reactantes y la temperatura de operación. La más común se basa en la naturaleza del electrolito, considerando esta clasificación se pueden dividir en [3]:

- Celdas de combustible alcalinas (AFC), donde se usa una solución alcalina como electrolito (por ejemplo, KOH).
- Celdas de combustible de ácido fosfórico (PAFC), con una solución ácida como electrolito (por ejemplo, ácido fosfórico).
- Celdas de combustible de membrana de intercambio protónico (PEMFC), donde la membrana consiste de un electrolito polimérico.
- Celdas de combustible de carbonatos fundidos (MCFC), con sales de carbonato fundido como electrolito.
- Celdas de combustible de óxido sólido (SOFC), con electrolito conductor de iones en forma de óxidos sólidos.

La Tabla 1 muestra un comparativo de las principales características para los distintos tipos de FC. De la Tabla 1 se puede observar que particularmente las PEMFC generan una alta densidad de energía y eficiencia de conversión del combustible a una temperatura de operación media.

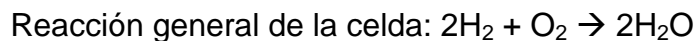
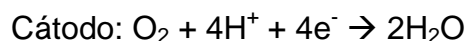
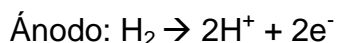
Tabla 1. Propiedades de operación de distintos tipos de celdas de combustible (FC) [3]

Tipo de FC	Temperatura de operación (°C)	Densidad de energía (mW/cm ²)	Eficiencia del combustible (químico a eléctrico)	Tiempo de vida (h)
AFC	60-90	100-200	40-60	>10,000
PAFC	160-220	200	55	>40,000
PEMFC	50-80	350	45-60	>40,000
MCFC	600-700	100	60-65	>40,000
SOFC	800-1000	240	55-65	>40,000

1.1.1 Celdas de combustible de membrana de intercambio protónico (PEMFC)

Las PEMFC y DMFC son conceptualmente iguales, esencialmente trabajan de la misma manera excepto por el combustible que se utiliza (hidrógeno y metanol, respectivamente) [9]. Ambas utilizan membranas de intercambio protónico.

En una PEMFC alimentada por hidrógeno, el combustible entra en el ánodo donde es electroquímicamente convertido en iones de hidrógeno (protones) y electrones por la acción de un catalizador, usualmente Pt. Los electrones se mueven a través de un circuito externo hacia el cátodo produciendo una corriente eléctrica; mientras que los protones pasan a través de la membrana electrolítica hacia el cátodo, donde reaccionan con el oxígeno, para producir agua y calor como se esquematiza en la Figura 1 [3]. Las reacciones que ocurren en el ánodo y cátodo son las siguientes:



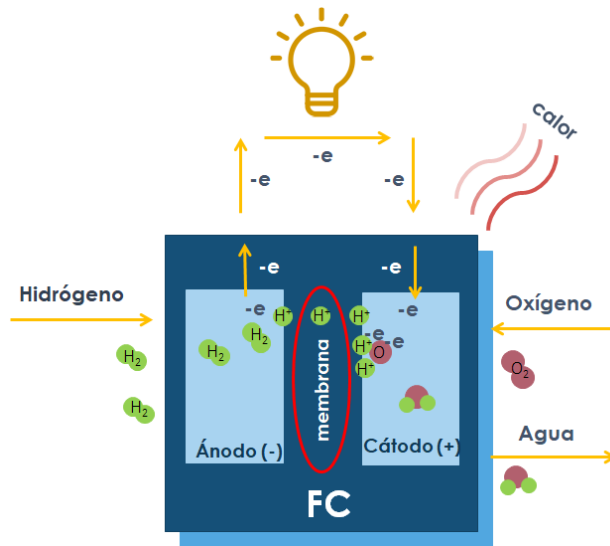


Figura 1. Diseño esquemático de una PEMFC. Imagen adaptada de [1]

El componente más importante de la celda es el ensamble membrana-electrodo (MEA), que consiste de los electrocatalizadores y la membrana, aquí ocurren las reacciones electroquímicas responsables de producir corriente eléctrica.

1.2 Membranas de intercambio protónico (PEM)

Las membranas de intercambio protónico (PEM) juegan un papel especialmente importante en las PEMFC, ya que son las responsables del transporte de protones desde el ánodo al cátodo y del rendimiento final de la celda de combustible [2]. Las PEM más comúnmente utilizadas son de electrolito polimérico, además de transportar protones, también deben separar los gases reactivos y actuar como un aislante eléctrico (para prevenir el paso de electrones a través de la membrana).

Las PEM deben cumplir ciertos requerimientos como tener conductividad protónica razonable en el orden de $10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, alta estabilidad química y térmica en el ambiente de la celda, adecuadas propiedades mecánicas, baja permeabilidad al combustible, durabilidad y bajo costo [3,10]. La conductividad protónica depende de la capacidad de intercambio iónico (IEC) relacionada con el contenido de grupos sulfónicos y el nivel de hidratación de la membrana. La presencia de agua genera canales para el transporte iónico, sin embargo, niveles muy altos de hidratación también son signo de estabilidad dimensional baja ya que el agua modifica la microestructura del polímero y las propiedades mecánicas. Por lo tanto, la determinación de retención de agua podría servir como una medida

cuantitativa para predecir el rendimiento de la membrana considerando la aplicación en PEMFC [3].

Como se mencionó, es deseable para la conducción protónica efectiva, la formación de estructuras con canales que funcionan como caminos para los iones a través de la membrana. La morfología ideal para conseguir una alta conductividad protónica y capacidad de intercambio iónico moderada, consiste en la separación de dominios en donde los segmentos poliméricos hidrófilos sulfonados forman una red tridimensional interconectada la cual es responsable del transporte eficiente de protones; mientras que una red complementaria de segmentos hidrófobos no sulfonados imparte un efecto reforzante, previniendo el hinchamiento excesivo en agua, manteniendo la insolubilidad de la membrana en agua y sobre todo mejorando las propiedades mecánicas. La Figura 2 muestra la morfología ideal para una PEM [2]

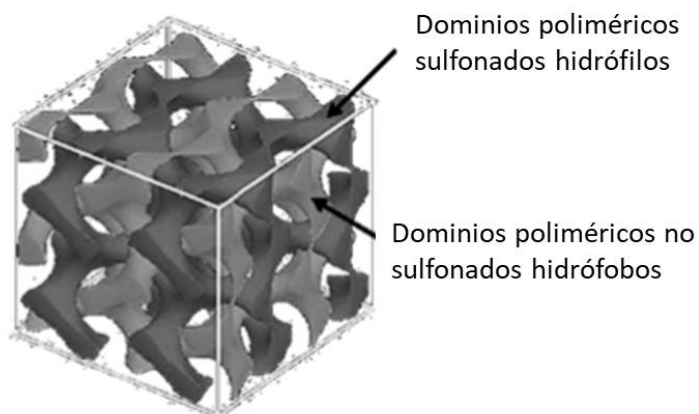


Figura 2. Morfología ideal de PEM [2]

1.2.1 Clasificación de materiales usados en la síntesis de PEM

Los materiales usados para fabricar membranas PEM generalmente consisten en diferentes sistemas de polímeros que pueden en general clasificarse como [11]:

- Polímeros perfluorados
- Polímeros parcialmente fluorados
- Polímeros no fluorados con cadena aromática
- Polímeros hidrocarbonados no fluorados
- Mezclas ácido-base

La Tabla 2 detalla las relaciones estructura-propiedades de los distintos tipos de membranas (PEMs) reportadas en literatura.

Tabla 2. Clasificación de membranas para PEMFC – estructura y propiedades [11]

Categoría	Estructura	Propiedades físicas	Desempeño
Membranas perfluoradas	<ul style="list-style-type: none"> • Cadena principal fluorada como PTFE • Cadena lateral de fluorocarbono • Clusters iónicos que consisten de iones de ácido sulfónico unidos a las cadenas laterales 	<ul style="list-style-type: none"> • Membranas resistentes y estables en ambientes oxidativos y reductores 	<ul style="list-style-type: none"> • Membranas duraderas, hasta 60,000 h • Conductividad protónica en membranas hidratadas en el orden de $0.2 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a T de operación de PEMFC
Membranas parcialmente fluoradas	<ul style="list-style-type: none"> • Base de fluorocarbono • Cadena lateral hidrocarbonada o aromática, injertada en la cadena principal, que puede ser modificada 	<ul style="list-style-type: none"> • Membranas relativamente resistentes en comparación a PF pero se degradan rápidamente 	<ul style="list-style-type: none"> • Menos duraderas que las perfluoradas • Bajo rendimiento • Modificadas presentan conductividad protónica comparable
Membranas hidrocarbonadas no fluoradas	<ul style="list-style-type: none"> • Base hidrocarbonada, típicamente modificada con grupos polares 	<ul style="list-style-type: none"> • Membranas que poseen buena resistencia mecánica • Estabilidad química y térmica pobre 	<ul style="list-style-type: none"> • Conductores pobres de protones • Exhiben baja durabilidad debido al hinchamiento por la incorporación de grupos polares a la matriz polimérica
Membranas aromáticas no fluoradas	<ul style="list-style-type: none"> • Base aromática, típicamente modificada con grupos polares o ácido sulfónico 	<ul style="list-style-type: none"> • Buena resistencia mecánica • Buena estabilidad química y térmica aun a temperaturas elevadas 	<ul style="list-style-type: none"> • Buena capacidad de retención de agua • Se puede conseguir relativamente alta conductividad protónica
Membranas de mezclas ácido-base	<ul style="list-style-type: none"> • Incorporación de un componente ácido en una base polimérica alcalina 	<ul style="list-style-type: none"> • Estable en ambientes oxidativos, reductores y ácidos • Alta estabilidad térmica 	<ul style="list-style-type: none"> • Buena estabilidad dimensional • Conductividad protónica comparable al Nafion®

Entre los diversos tipos de membranas que se han desarrollado en la últimas décadas para celdas de combustible, las de ácido perfluorosulfónico son las más comunes [4]. En PEMFC, se ha encontrado que la membrana de polímero perfluorado, conocida comercialmente como Nafion® y producida por Du Pont Co., es la más ampliamente utilizada [10].

La membrana de Nafion® está compuesta por una cadena hidrófoba de politetrafluoroetileno y cadenas laterales colgantes perfluoradas que son hidrófilas y contienen grupos de ácido sulfónico en sus terminaciones [12]. Debido a su estructura, el Nafion® presenta buena estabilidad química y térmica, así como alta conductividad protónica. La Figura 3 muestra la estructura del Nafion®.

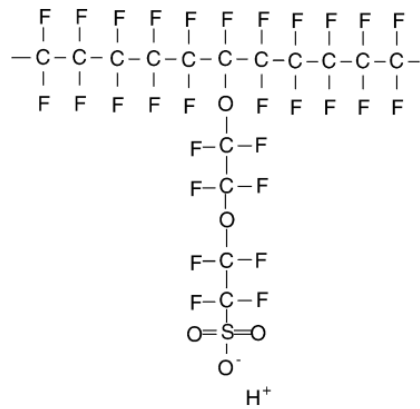


Figura 3. Estructura química del Nafion® [11]

En la membrana de Nafion®, el nivel de hidratación es un parámetro crítico que debe mantenerse para conservar su rendimiento, incluso a temperaturas superiores a 100 °C. Al estar en contacto con agua, los protones y los grupos de ácido sulfónico están en forma solvatada, facilitando el mecanismo de transporte de protones mediante “salto de protones” (que se abordará en más detalle en la siguiente sección). Una descripción ampliamente aceptada sobre el transporte de protones, propuesta por Gierke y Hsu [13] en la década de los 80s, consiste en sitios de intercambio iónico que se separan de la cadena principal fluorocarbonada formando clústeres esféricos (poros), que están conectados por canales cortos y estrechos. Por lo tanto, el modelo se denominó modelo de "red de clústeres". Cuando la membrana está seca, un clúster tiene un radio promedio de aproximadamente 1.9 nm y contiene aproximadamente 26 sitios de intercambio iónico (SO₃⁻) distribuidos en la superficie interior del poro. En el estado hidratado, al estar hinchada, el diámetro de los dominios hidrófilos aumenta a aproximadamente 4 nm y el número de grupos de SO₃⁻ aumenta hasta ~70. En estas condiciones, cada poro se llena con aproximadamente 1000 moléculas de agua y los canales de conexión tienen un diámetro y una longitud de aproximadamente 1 nm, como es esquematizado en la Figura 4 [11].

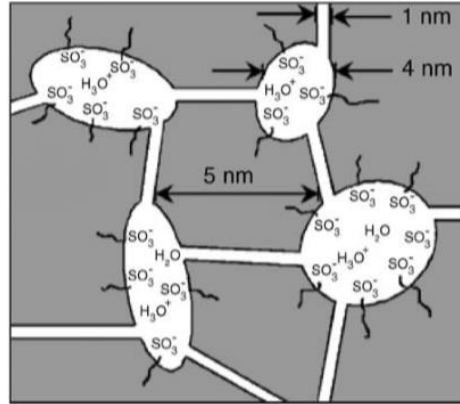


Figura 4. Modelo esquemático de la red de clústeres formados en condiciones de hidratación [11]

1.2.2 Mecanismos de conducción protónica en PEM

Uno de los obstáculos más difíciles que enfrenta el desarrollo de nuevas membranas de intercambio protónico es comprender el mecanismo de transporte de protones [14].

La conducción de protones es fundamental en PEM y es generalmente la primera característica que se considera al momento de evaluar una membrana para su potencial aplicación en celdas de combustible. Para las membranas de Nafion®, el transporte de protones en matrices poliméricas hidratadas a nivel molecular puede ocurrir bajo cualquiera de los siguientes mecanismos: 1) “mecanismo Grotthuss” o de “salto de protón” y 2) el mecanismo de difusión donde el agua funge como vehículo, “mecanismo vehicular” [3]. En el mecanismo de salto de protón, los protones saltan de un sitio iónico hidrolizado ($\text{SO}_3^- \text{H}_3\text{O}^+$) a otro, a través de la membrana. El protón producido por la oxidación de H_2 en el ánodo, se adhiere a una molécula de agua formando un ion hidronio provisional, y un protón distinto del mismo hidronio salta a otra molécula de agua. El mecanismo de salto de protón es presentado en la Figura 5.

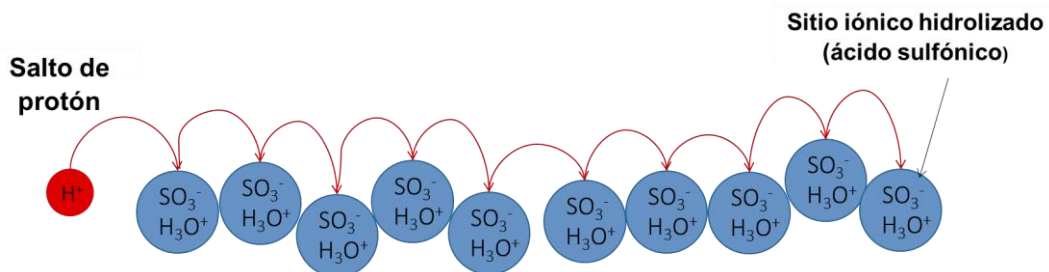


Figura 5. Esquema del mecanismo de salto de protón, imagen adaptada de [15]

En el mecanismo vehicular, representado en la Figura 6, un protón hidratado (H_3O^+) se difunde a través del medio acuoso en respuesta a la diferencia electroquímica. En este mecanismo, los protones conectados a moléculas de agua ($\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_x$), resultado del arrastre electroosmótico, llevan una o más moléculas de agua a través de la membrana y se transfieren junto con ellas. La existencia de volumen libre dentro de la cadena polimérica permite el transporte de los protones a través de la membrana hidratada.

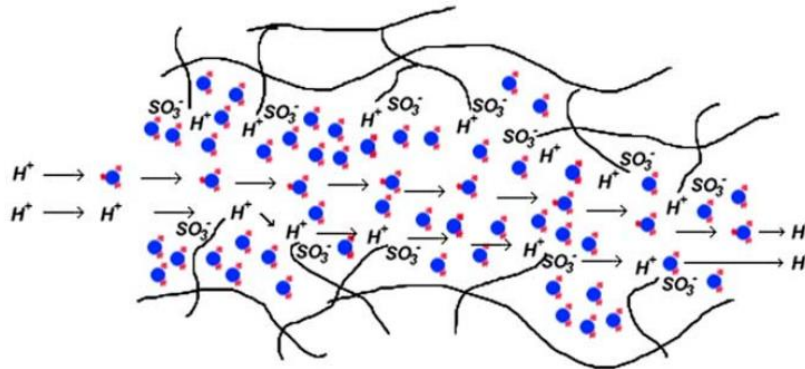


Figura 6. Esquema del mecanismo vehicular [14]

La conductividad protónica de las membranas de Nafion® es muy sensible al contenido de agua y es máxima cuando está completamente saturada con agua, y disminuye drásticamente a valores bajos de humedad relativa (HR) debido a la deshidratación de la membrana. Por lo tanto, su funcionamiento es efectivo solo bajo un rango limitado de temperatura (25-80 °C); por encima de los 100 °C la conductividad protónica disminuye drásticamente, lo que limita su uso en una PEMFC en operación a baja humedad relativa [1,12].

Debido a estas limitaciones, recientemente se ha investigado la modificación de membranas fluoradas como el Nafion®. El interés en mantener y mejorar este tipo de materiales recae en los requerimientos complejos de las PEMFC de presentar buena conductividad protónica y estabilidad química combinado con la durabilidad de hasta 60,000 h a 80 °C. Sin embargo, una de las principales desventajas de estos materiales es el alto costo de la membrana y la limitante relacionada a la temperatura de operación. Comúnmente se requiere que las PEMFC operen a temperaturas >100 °C para evitar el efecto de envenenamiento del catalizador con CO, sin embargo el desempeño del Nafion® se ve afectado por encima de esta temperatura. [3,9].

Por encima de los 80 °C, se presenta la deshidratación de la membrana, afectando la conductividad protónica; además de la pérdida de la resistencia mecánica, debido al reblandecimiento del polímero. Por todo lo mencionado

anteriormente, es que nace el interés de eliminar estas desventajas, ya que a pesar de sus deficiencias, el Nafion® sigue siendo el polímero preferido para la mayoría de las aplicaciones en PEMFC y DMFC. Aunque, es importante mencionar que las tendencias recientes en investigación van dirigidas al reemplazo del Nafion® por membranas de materiales alternativos.

En la literatura [3] se han reportado diversas estrategias para mejorar las propiedades de una membrana de intercambio protónico, que pueden ser clasificadas como: membranas de copolímeros o mezclas poliméricas (membranas híbridas) y membranas compuestas de polímero/material inorgánico. Las membranas compuestas son más fáciles de fabricar y su configuración se puede realizar de distintas maneras: (1) Que tanto el polímero como el componente inorgánico sean conductores iónicos, (2) Polímero iónico con relleno inorgánico como soporte mecánico, (3) Polímero iónico con relleno inorgánico con capacidad de retención de agua.

En la Tabla 3 se muestran algunos ejemplos reportados de las estrategias de modificación del Nafion® y otros polímeros para PEM.

Tabla 3. Ventajas y desventajas de los distintos métodos de modificación de PEM's [3]

Método de modificación	Tipo de relleno	Ventajas	Desventajas	Aplicación Adecuada
Óxidos inorgánicos	SiO ₂ , TiO ₂ , ZrO ₂	-WU mayor -Mejor desempeño de FC a altas temperaturas -Menor hinchamiento por agua	-Menor conductividad protónica Alto costo	PEMFC
Arcillas	Montmorillonita Laponita	-Menor paso de metanol -Menor costo -Mayor estabilidad térmica	-Menor conductividad protónica	DMFC
Zeolitas	Zeolita (Umbita, Mordenita)	-Mayor estabilidad térmica -Desempeño estable en FC a alta temperatura -Menor paso de metanol	-Propiedades mecánicas pobres -Alto costo -Menor conductividad protónica	DMFC
Polímeros conductores	Polianilina Polipirrol	-Menor paso de metanol -Mayor selectividad de la membrana	-Menor conductividad protónica -Menor WU -Alto costo	PEMFC,DMFC

Mezclas poliméricas	sPEEK/PBI	-Mejores propiedades mecánicas -Fácil ensamblaje de membrana/electrodo -Menor paso de metanol -Menor hinchamiento por agua	-Menor conductividad protónica -Alto costo	DMFC
	PANi/polifosfaceno	-Estabilidad térmica mejorada		
Rellenos conductores de protones	Heteropoliácido (HPA)	-Mayor conductividad protónica -Mejor desempeño de FC a alta temperatura	-Alto costo -Tasa de fuga más alta	PEMFC

Como ya se ha mencionado, el factor que tiene la mayor influencia en la conductividad de los polímeros conductores de protones es el grado de hidratación, la cual depende de la separación de fases de los dominios hidrófilos e hidrófobos. Por lo tanto, al diseñar nuevos materiales poliméricos, esta es una de las consideraciones más importantes. Por ejemplo, en Nafion® el efecto de la hidratación a temperatura constante es significativo, a 100% de humedad relativa, la conductividad protónica se encuentra generalmente entre 0.01 y $0.1 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ y disminuye en varios órdenes de magnitud a medida que la humedad disminuye. Como resultado, los polímeros de ácido sulfónico perfluorados, deben hidratarse para mantener las membranas hinchadas de modo que los clústeres iónicos estén interconectados [14]; en Nafion® la capacidad de retención de agua es alrededor de 30-33% [3,6].

Actualmente, es de gran interés desarrollar tecnología de PEMs enfocada a altas temperaturas para ciertas aplicaciones. Las membranas de polímeros actuales no pueden funcionar a altas temperaturas por dos razones: la degradación estructural por encima de $110\text{-}130 \text{ }^\circ\text{C}$, resultado de la transición vítrea baja y porque la conducción de protones depende de la hidratación de las membranas. Las principales soluciones a este problema han sido sustituir las membranas poliméricas actuales con membranas poliméricas alternativas a las perfluorocarbonadas [14].

Por lo tanto, en los últimos años la comunidad científica ha estado involucrada en el desarrollo de varios tipos de PEM alternativas a Nafion®, a base de polímeros aromáticos hidrocarbonados con funcionalidad ácida y una serie de polímeros aromáticos sulfonados tales como poli(fenileno), poli(éter éter cetona), poli(éter éter sulfona), poli(éter de arileno), polibenzimidazol y poliimididas. Aunque la

mayoría de estas, muestra una alta conductividad en condiciones de alta humedad, todavía continua el desafío de resolver la baja conductividad de protones en condiciones de baja humedad [1,2].

1.3 Poli(éter éter cetona) (PEEK) en membranas tipo PEM

El poli(éter éter cetona) (PEEK) es un polímero termoestable con una cadena principal aromática no fluorada, en donde los grupos fenilo 1,4-disustituidos están separados por enlaces de éter (-O-) y carbonilo (-C=O), como se muestra en la Figura 7 [16]. El PEEK es un polímero aromático semicristalino de alta estabilidad térmica, buenas propiedades mecánicas y térmicas combinadas con una excelente resistencia química. Además, posee gran estabilidad térmica en periodos prolongados por debajo de 250 °C, aunque su temperatura de operación puede alcanzar los 300 °C; incluso puede permanecer estable sin descomponerse aun a 400 °C. El PEEK también tiene una serie de ventajas mecánicas tales como alta resistencia, alta tenacidad, alta resistencia al desgaste y excelente estabilidad dimensional. Gracias a sus propiedades deseables para aplicaciones para PEMFC, que incluyen una alta resistencia mecánica y estabilidad en muchos entornos, ha ganado interés como alternativa al Nafion® [17].

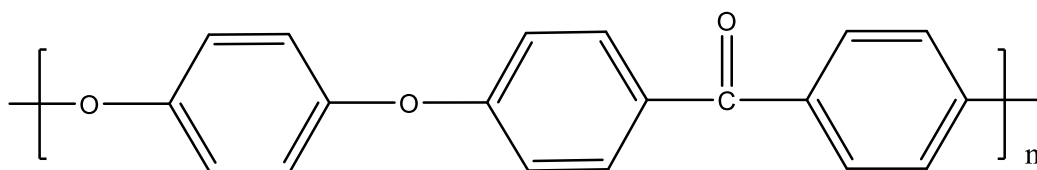


Figura 7. Estructura química de PEEK

1.3.1 Sulfonación de PEEK

Para que el PEEK tenga aplicación en membranas de intercambio protónico es necesario modificarlo químicamente con grupos conductores iónicos.

La sulfonación es un método eficaz para la modificación de polímeros, especialmente aromáticos, utilizada para introducir la funcionalidad del ácido sulfónico, responsable de proveer la capacidad de intercambio iónico. La sulfonación hace que el polímero sea hidrófilo y, por lo tanto, aumenta su solubilidad en disolventes orgánicos; lo cual es de suma importancia para facilitar su procesamiento para la obtención de membranas de sPEEK. Los grupos de ácido sulfónico y la presencia de agua facilitan el transporte de protones necesarios para una alta conductividad protónica. Existen diversos métodos para

la sulfonación de polímeros, particularmente los métodos de post-sulfonación involucran el uso de agentes sulfonantes tales como el ácido sulfúrico concentrado, el ácido clorosulfónico, el trióxido de azufre puro o acompañado y el sulfato de acetilo.

La reacción de sulfonación de PEEK se lleva a cabo a través de la sustitución electrofílica de un átomo de hidrógeno unido al sistema aromático por un grupo de ácido sulfónico. En el PEEK, la unidad de hidroquinona (entre los puentes de éter) se puede sulfonar en condiciones relativamente suaves [10]. Cuando se utiliza ácido sulfúrico concentrado, la reacción está limitada a un grupo sulfónico por unidad y se inserta en una de las cuatro posiciones químicamente equivalentes del segmento de hidroquinona. En este caso el grado de sulfonación no supera el valor del 100%, debido al efecto de desactivación por efecto electro-atrayente del grupo $-SO_3H$ una vez que se introduce en el anillo correcto. Los dos anillos fenilo restantes conectados a través de los enlaces éter se desactivan para la sulfonación posterior, debido al efecto electro-atrayente del grupo carbonilo [1,16]. Para que pueda darse la reacción, primero se debe formar el electrófilo a partir de dos moléculas de ácido sulfúrico por medio de una reacción ácido base. En la Figura 8 se detalla el mecanismo de formación del electrófilo.

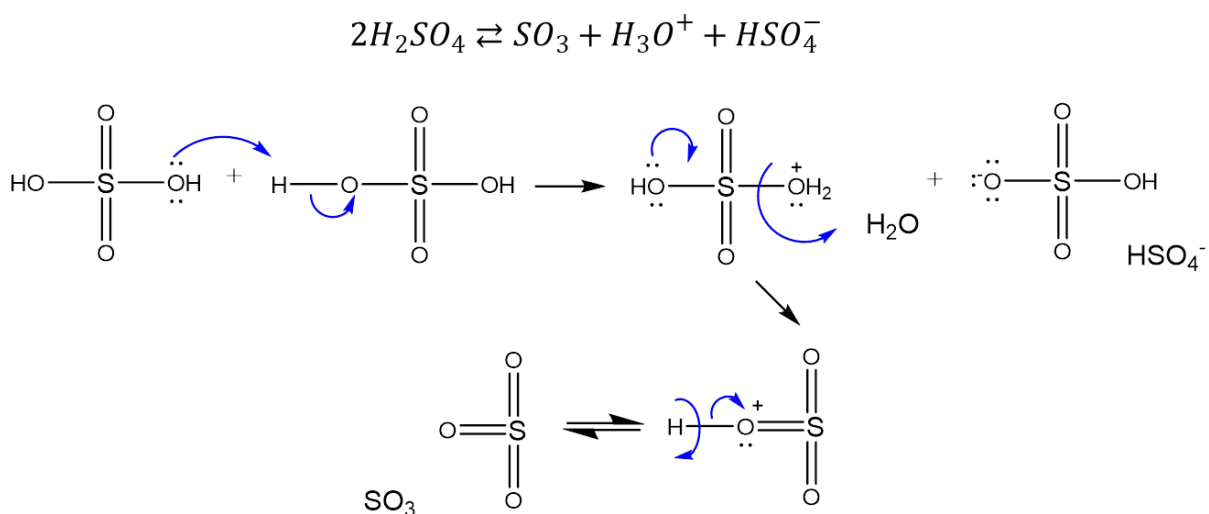


Figura 8. Mecanismo de formación del electrófilo

Una molécula de ácido sulfúrico se protona tomando una carga formal positiva, mientras que la segunda molécula de ácido sulfúrico pierde un protón, quedando la base conjugada HSO_4^- . En la molécula protonada, el par de electrones del oxígeno pasa a formar un doble enlace entre el oxígeno y el azufre, liberando una molécula de agua y se produce una molécula protonada de trióxido de azufre, si

pierde el protón se forma trióxido de azufre el cual actuará como el electrófilo. En la Figura 9 se detalla el mecanismo de sulfonación del benceno.

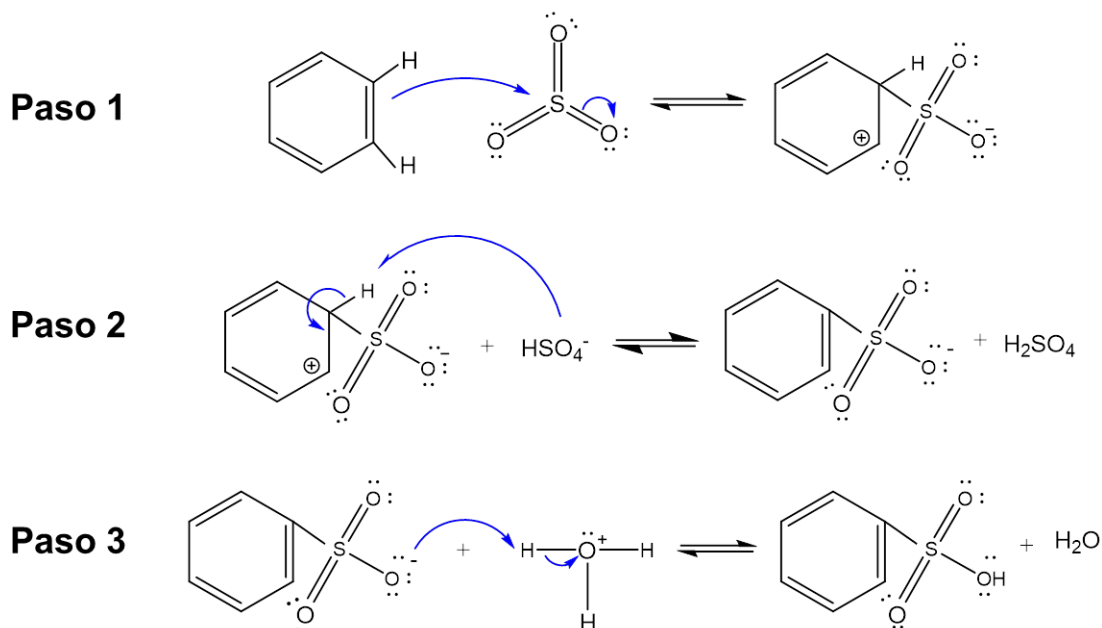


Figura 9. Mecanismo de reacción de sulfonación de benceno

En el mecanismo de sulfonación del benceno, una vez que se tiene formado el electrófilo, el primer paso consiste en la reacción del electrófilo, SO_3 , con el benceno para formar el ion arenio. En el segundo paso, se remueve un protón del ion arenio formando el ion benzenosulfonato. Finalmente, el ion benzenosulfonato acepta un protón, formando el ácido benzenosulfónico. El esquema general de reacción es mostrado en la Figura 10.

Este mecanismo es el principio de sulfonación de los polímeros hidrocarbonados aromáticos como el PEEK. El material sulfonado resultante tiene resistencia a temperaturas altas ($300\text{ }^\circ\text{C}$) y estabilidad en ambientes ácidos [6]

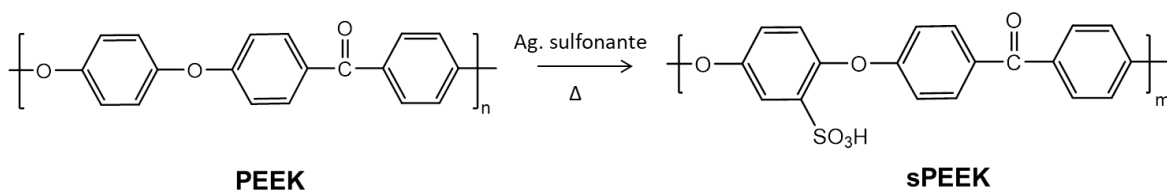


Figura 10. Esquema de sulfonación de PEEK

En el sPEEK los grupos funcionales de ácido sulfónico se agregan para formar dominios hidrófilos y, cuando los polímeros sulfonados se hidratan, los portadores de carga protónica forman, dentro del espacio interior, capas de carga por la disociación de los grupos funcionales ácidos y se produce la conducción de protones, asistida por la dinámica del agua [9]. Varios estudios han señalado que el sPEEK parece constituir una alternativa real al Nafion® comercial ya que, en algunos casos, muestra rendimientos de conductividad protónica comparables (o superiores) a Nafion®, así como superioridad en términos de propiedades termoquímicas, menor permeación de combustible, y particularmente, menores costos [1].

La Tabla 4 resume los datos reportados en la literatura sobre los métodos de sulfonación y del disolvente usado para el “casting”, así como los resultados de conductividad protónica, nivel de sulfonación y de retención de agua para membranas de sPEEK. Se pueden observar varias discrepancias entre los datos reportados; relacionadas probablemente con las condiciones de preparación y el tratamiento del sPEEK en los diferentes trabajos. También la diversidad de disolventes utilizados para la preparación de las membranas, puede resultar en diferencias en la conductividad protónica, debido a las distintas interacciones entre disolvente y sPEEK.

Tabla 4. Desempeño de membranas sPEEK para aplicación en PEMFC y DMFC

Método de sulfonación	DS (%)	WU _{25 °C} (%)	Conductividad protónica (S·cm ⁻¹)		Disolvente casting	Referencia
			25 °C	80 °C		
Post sulfonación con H ₂ SO ₄ conc.	58	5.3	-	0.70 x 10 ⁻²	DMA	[18]
Post sulfonación con H ₂ SO ₄ conc.	65	2.5	-	1 x 10 ⁻⁴	-	[19]
Post sulfonación con H ₂ SO ₄ conc.	56	>33%	-	0.11 x 10 ⁻²	DMA	[6]
Síntesis directa con monómero sulfonado	-	44	4.8 x 10 ⁻²	9.7 x 10 ⁻²	DMA	[20]
Post sulfonación con H ₂ SO ₄ conc.	64	32	1.3 x 10 ⁻¹	2.3 x 10 ⁻¹	DMA	[21]
Post sulfonación con H ₂ SO ₄ conc.	70	-	7.5 x 10 ⁻²	1.5 x 10 ⁻¹	-	[22]
Post sulfonación con H ₂ SO ₄ conc.	93	67	9.3 x 10 ⁻³	5.5 x 10 ⁻²	DMA	[23]
Post sulfonación con H ₂ SO ₄ conc.	47	100	5.0 x 10 ⁻³	1.7 x 10 ⁻²	DMF	[24]
Síntesis directa	80	37	2.8 x 10 ⁻³	6.7 x 10 ⁻³	DMF	[25]

con monómero sulfonado						
Post sulfonación con H ₂ SO ₄ conc.	-	75	-	4.0 x 10 ⁻³	NMP	[26]
Post sulfonación con H ₂ SO ₄ conc.	82	-	5.5 x 10 ⁻³	2.4 x 10 ⁻²	DMA	[27]
Post sulfonación con H ₂ SO ₄ conc.	69	23	3.8 x 10 ⁻²	-	DMF	[28]

DMA = N,N-Dimetilacetamida; DMF = N,N-Dimetilformamida; NMP = N-Metil-2-pirrolidona

La diferencia entre el Nafion® y sPEEK recae en su microestructura y en la acidez del grupo funcional sulfónico. Como ya se mencionó, el Nafion® es un polímero perfluorosulfónico que contiene una cadena principal altamente hidrófoba y una parte altamente hidrófila por los grupos funcionales de ácido sulfónico. La separación de ambas fases, hidrófila e hidrófoba, se acentúa en el Nafion® al ser hidratado, resultando en un mejor transporte de agua y protones ya que los dominios hidrófilos están interconectados de manera más eficiente. En el sPEEK, esta separación de fases es menor debido a la limitada flexibilidad de la cadena polimérica, afectando las propiedades de transporte y propiedades morfológicas del sPEEK. Los canales de transporte del sPEEK son más angostos en comparación con el Nafion®, debido a la interface más grande entre dominios hidrófobos/hidrófilos y a una separación promedio mayor de los grupos funcionales de ácido sulfónico vecinos [7,8]. Aumentando el número de funcionalidades ácidas, los canales se hacen más anchos y bien conectados. La Figura 11 muestra un esquema de las estructuras de Nafion® y sPEEK.

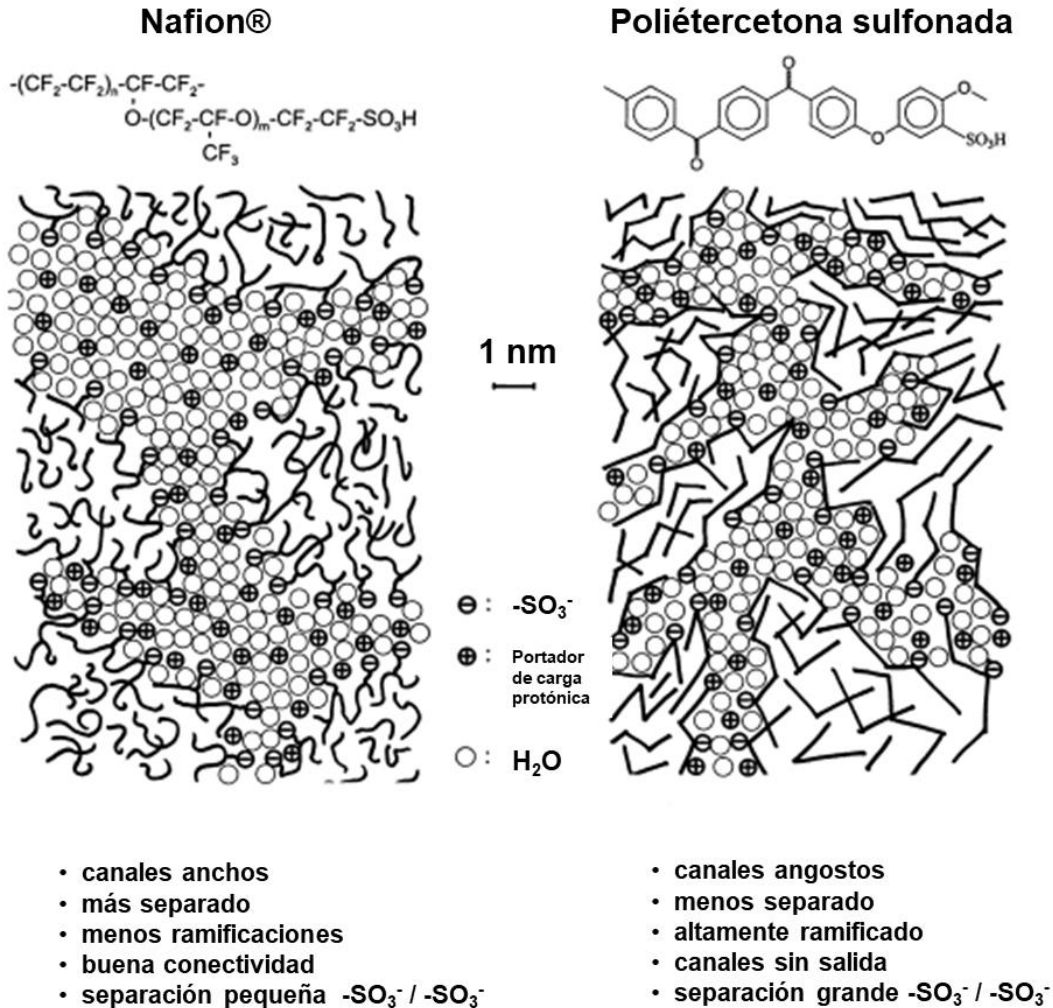


Figura 11. Comparación de las estructuras de Nafion® y poliétercetona sulfonada, imagen adaptada de [22]

1.3.2 Influencia del grado de sulfonación (DS) y capacidad de intercambio iónico (IEC) en membranas de sPEEK

La sulfonación modifica el carácter químico del PEEK, reduce la cristalinidad y, en consecuencia, afecta la solubilidad. Por lo tanto, el nivel de sulfonación (DS) es un parámetro fundamental y del cual depende su solubilidad en distintos disolventes: a un DS inferior al 30%, sPEEK es soluble solo en H₂SO₄ concentrado. Por encima del 30% de DS, el sPEEK es soluble en dimetilformamida (DMF), dimetilacetamida (DMA) y dimetilsulfóxido (DMSO) calientes; por encima del 40% es soluble en los mismos disolventes a temperatura ambiente; por encima del 70% es soluble en metanol y al 100% de sulfonación, en agua caliente. El DS se puede

controlarse mediante el tiempo de reacción, la concentración del sulfonante y la temperatura; lo cual puede proporcionar un rango de sulfonación de 30 a 100% [10].

La Tabla 5 muestra la solubilidad de sPEEK en distintos disolventes en función al DS.

Tabla 5. Solubilidad de sPEEK a 25 °C [10]

Disolvente	Grado de sulfonación (DS)	
	40 mol%	72 mol%
Dimetilformamida	Hinchado	Soluble
Dimetilacetamida	Hinchado	Soluble
Dimetilsulfóxido	Hinchado	Soluble
Tetrahidrofurano	Insoluble	Soluble
Metanol	Insoluble	Hinchado
Etanol	Insoluble	Insoluble
1-Propanol	Insoluble	Insoluble
1-Butanol	Insoluble	Insoluble
Etilenglicol	Insoluble	Soluble
Propilenglicol	Insoluble	Hinchado
Glicerina	Insoluble	Soluble
Fenol	Hinchado	Soluble
Alcohol bencílico	Hinchado	Soluble
Ácido fórmico	Insoluble	Soluble
Ácido acético	Insoluble	Insoluble

Cuando el PEEK se sulfona, se introducen grupos $-\text{SO}_3\text{H}$ en la cadena polimérica hidrófoba. A bajos grados de sulfonación, estos grupos existen como impurezas en la cadena polimérica y su distribución no es homogénea. Al aumentar el DS, se introducen más grupos $-\text{SO}_3\text{H}$ y la distancia entre estos se reduce lo cual favorece la formación de agregados iónicos (dominios hidrófilos) por medio del entrecruzamiento físico (por puentes de hidrógeno) entre los grupos $-\text{SO}_3\text{H}$, además la distribución de estos agregados iónicos se hace homogénea. Como se mencionó anteriormente, la morfología ideal consiste de una red tridimensional interconectada para promover una ruta para el transporte de iones, la cual se ve favorecida por la reducción de distancia entre los grupos iónicos y el aumento en la homogeneidad. En la Figura 12 se muestran los cambios en la distribución de los dominios hidrófilos e hidrófobos con el aumento de DS y su efecto en la conducción protónica [29].

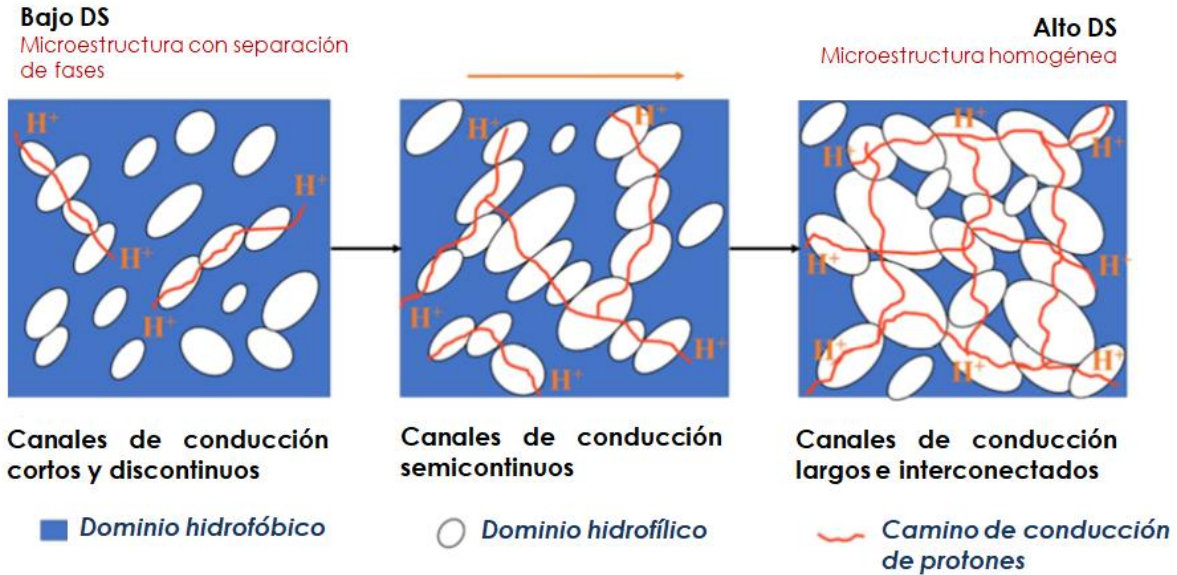


Figura 12. Evolución de la microestructura con el grado de sulfonación, imagen adaptada de [29]

Varios estudios reportan que las membranas de sPEEK pueden ser lo suficientemente duraderas en condiciones de operación de la celda de combustible y con una vida útil prolongada (>3,000 h). Sin embargo, a mayores DS las propiedades mecánicas de las membranas podrían deteriorarse progresivamente y la estabilidad a largo plazo se vería considerablemente afectada debido a la degradación iniciada por el radical hidroxilo, generado durante la reacción de reducción de oxígeno proveniente del cátodo. Por lo contrario, las membranas sPEEK con bajo DS muestran una alta estabilidad térmica y química, pero, desafortunadamente, una conductividad de protones relativamente baja.

Dos de los parámetros más importantes que se consideran en una PEM son la capacidad de intercambio iónico y la capacidad de retención de agua; ambos dependen del nivel de sulfonación del sPEEK. La capacidad de intercambio iónico (IEC) indica la densidad de grupos hidrófilos ionizables en la matriz polimérica, que a su vez son los responsables de la conductividad iónica. En general, la IEC está estrechamente relacionada con la conductividad protónica de las PEMs, debido a que las funcionalidades ácidas (grupos de ácido sulfónico) contribuyen a la conductividad protónica en una membrana [2].

En sPEEK la IEC puede ser más alta que $2.0 \text{ meq}\cdot\text{g}^{-1}$ cuando el DS es >90%, mientras que los valores más bajos entre 1.3 y 1.9 son alcanzables con DS <70%.

Sin embargo, el sPEEK debe tener un valor de IEC de al menos entre 1.4 y 1.7 meq·g⁻¹, que resulte en baja resistencia iónica y sea adecuado para su aplicación en PEMFC [1].

La capacidad de retención de agua (WU), que se refiere a la capacidad de un polímero para absorber la humedad de su entorno y se expresa como un aumento en porcentaje de peso; también aumenta con el DS. La sulfonación del polímero aumenta su hidrofiliidad y como consecuencia, la absorción de agua se convierte en una función del DS y se promueve la formación de canales mediados por agua involucrando grupos –SO₃H para el transporte de protones [10]. En el sPEEK altamente sulfonado, la densidad de los grupos sulfónicos es alta, los cuales se agrupan o aglomeran. Los ionómeros agrupados absorben más agua y, por lo tanto, una WU alta puede sugerir la presencia de regiones ricas en iones donde la transferencia de protones es particularmente favorecida [1].

En conclusión, el control del DS es importante para mantener un balance de fases hidrófila/hidrófoba, conseguir el paso de los componentes deseados y simultáneamente, suprimir el hinchamiento excesivo de las membranas [18] . Para resolver este problema, una de las estrategias reportadas para el sPEEK, es la síntesis o modificación de membranas híbridas y compuestas [1].

1.3.3 Modificación de membranas de sPEEK para PEMFC

De manera similar al Nafion®, recientemente se han hecho esfuerzos por desarrollar estrategias de modificación de sPEEK para mejorar sus propiedades como membrana tipo PEM.

Como ya se mencionó anteriormente, para los polímeros de sPEEK, la ausencia de la separación clara de los dominios hidrófilos/hidrófobos hace que los canales de agua sean angostos y presenten una pobre interconexión, lo que resulta en una gran separación entre los grupos de ácido sulfónico. Por lo tanto, en este caso, el efecto de la deshidratación puede provocar la reducción de la conductividad protónica y afectar la estabilidad morfológica. Con la intención de lograr un equilibrio entre los componentes hidrófilos e hidrófobos, se han propuesto diversas estrategias, tales como el desarrollo de membranas híbridas o compuestas, mediante el uso de rellenos inorgánicos y mezclas poliméricas, o bien a través de la modificación química del PEEK.

La Figura 13 muestra un diagrama de la clasificación general del tipo de modificaciones reportadas en la literatura y posteriormente se presentan algunos ejemplos de trabajos recientes.

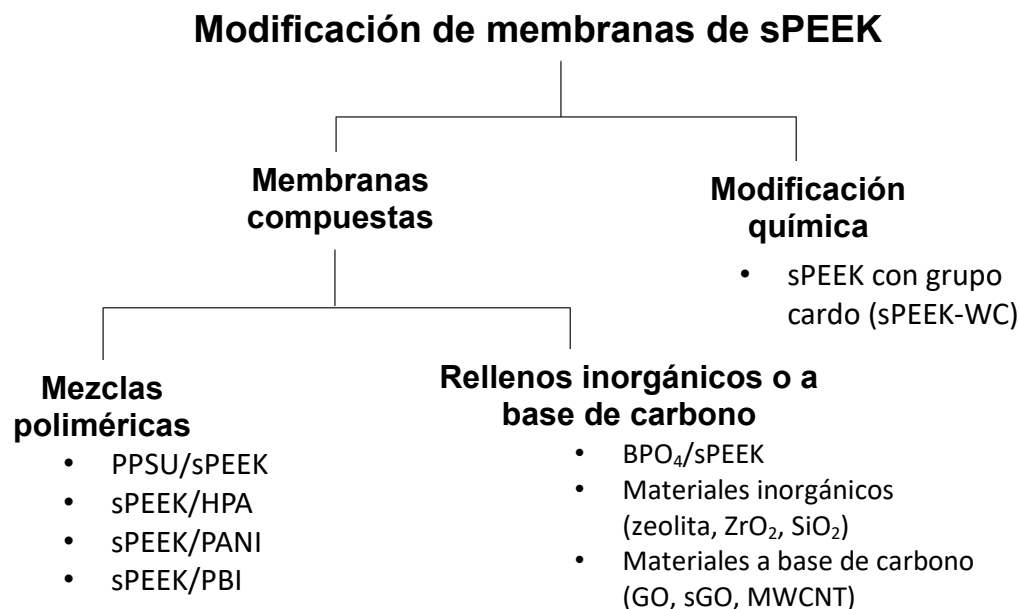


Figura 13. Esquema de tipos de modificaciones de sPEEK

1.3.3.1 *sPEEK-WC*

Los problemas en cuanto a la insolubilidad del sPEEK se han atacado mediante la modificación de su estructura. El PEEK-WC (poli éter cetona con grupo cardo), el cual es considerado como un nuevo tipo de polímero, contiene grupos cíclicos (lactona); es un polímero amorfo con alta estabilidad térmica y resistencia mecánica, y soluble en diferentes disolventes comunes como DMF, DMSO, DMAC o THF. Al ser sulfonado (sPEEK-WC) ha demostrado que puede ser usado para preparar PEMs.

Paturzo y col. [30] elaboraron membranas sPEEK-WC con un grado de sulfonación de aproximadamente 40%, las cuales fueron evaluadas en celda de combustible y presentaron un desempeño óptimo a 120 °C obteniendo una densidad de energía de 284 mW/cm². Este valor fue ligeramente superior al obtenido para la membrana Nafion® 117 (275 mW/cm²). La sulfonación del PEEK-WC promovió un aumento en la T_g, hasta un valor de 246 °C. Estos resultados

indican que la membrana sPEEK-WC es bastante prometedora para la aplicación de PEMFC a temperaturas de operación más altas (120 °C).

Regina y col. [31] prepararon membranas de sPEEK-WC modificadas con 20% en peso de fosfonato de zirconio amorfo (Zr/SPP) para mejorar el transporte de protones de las membranas sPEEK-WC-Zr/SPP. Observaron que a bajos grados de sulfonación, la incorporación de Zr/SPP incrementa la conductividad protónica a 80 °C; para un DS=57% el valor fue $2.0 \times 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Cabe mencionar que una ventaja de la incorporación de Zr/SPP es la disminución de la permeación de metanol (para DMFC) en comparación a las membranas de Nafion®.

1.3.3.2 Membranas SiS-PPSU/sPEEK y SiS-PEEK

Un ejemplo de la combinación física útil para mejorar las propiedades mecánicas de la membrana de sPEEK es la combinación con la polifenilsulfona (PPSU), un polímero aromático de alta estabilidad térmica y resistencia a la oxidación. Las propiedades mecánicas y conductividad protónica se mejoraron con la introducción de una red inorgánica de SiSPSU (PPSU silanizado) [1].

Di Vona y col. [32] prepararon mezclas de SiPPSU sulfonado y sPEEK con DS=90% en una concentración de 5 y 10% en peso. Encontraron que la formación de las mezclas alteró substancialmente las características del sPEEK. La membrana con la concentración de 5% en peso, exhibió valores de conductividad altos y estables a 120 °C, en condiciones secas ($\sigma=6.1 \times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$) e hidratadas ($\sigma=6.4 \times 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ para una WU de 50%), siendo aptas para la aplicación como electrolitos en PEMFC de temperatura intermedia. De manera general, hasta un 5% en peso de SiSPSU en mezclas con sPEEK, la mayor parte de los grupos sulfónicos presentes mejora la conductividad, ofreciendo sitios extra a corta distancia para el salto de protones.

1.3.3.3 Membranas híbridas sPEEK/HPA

Se ha demostrado que la incorporación de heteropoliácidos (HPA) sólidos, como el ácido tungstofosfórico (TPA) y el ácido molibdofosfórico (MPA), en una matriz polimérica parcialmente sulfonada de PEEK es un enfoque efectivo para mejorar la conductividad protónica. TPA en sPEEK ha generado mayor conductividad protónica, en comparación a otros tipos de HPA, lo cual se puede atribuir a que es un ácido más fuerte y tiene mayor capacidad de retención de agua a altas temperaturas [1]. En las membranas híbridas HPA/sPEEK, la fase acuosa es más continua lo cual lleva a una mayor WU y contribuye en gran medida la conducción

protónica, excediendo valores de $10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a temperatura ambiente y valores de $10^{-1} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ arriba de los $100 \text{ }^\circ\text{C}$, como lo reportaron Zaidi y col. [33]. Incluso, observaron un aumento en la T_g de las membranas compuestas, en comparación a la de sPEEK puro, por ejemplo, para una de las membranas compuestas con sPEEK de DS=70%, la T_g aumentó de 208 a $215 \text{ }^\circ\text{C}$, lo que sugiere una interacción intermolecular entre el sPEEK y HPA.

1.3.3.4 Membranas híbridas sPEEK/PANI

Las membranas híbridas de sPEEK/polianilina (sPEEK/PANI), previenen el paso del metanol, manteniendo una conductividad protónica moderada. En algunos casos la permeabilidad de metanol es 4 veces menor que el Nafion® 117, mientras que la conductividad protónica puede deberse al aumento de la hidrofiliidad por los grupos sulfónicos y amino presentes, lo que lleva a un aumento en retención de agua y facilidad de transferencia de los protones. Este tipo de membranas compuestas pueden ser especialmente útil en aplicaciones de DMFC, ya que como reportaron Nagarale y col. [34], estas no mostraron ninguna ventaja sobre Nafion® en cuanto a conductividad protónica, pero sí menor permeabilidad al metanol.

1.3.3.5 Membranas híbridas sPEEK/PBI

El polibenzimidazol (PBI) posee buena resistencia mecánica y alta estabilidad química y térmica a relativamente alta temperatura, y además podría reducir el paso de metanol en DMFC. Sin embargo, se ha reportado que la incorporación de PBI en membranas de sPEEK reduce la conductividad protónica de estas [1]. Zhang y col. [20] encontraron que las propiedades mecánicas (resistencia tensil) y estabilidad térmica de las membranas de sPEEK mejoraron con la incorporación de PBI. Sin embargo, la conductividad protónica evaluada a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ disminuía gradualmente conforme aumentaba la concentración de PBI (desde 5 hasta 20%), obteniendo valores menores a los que obtuvieron para el sPEEK solo ($9.7 \times 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$) y Nafion® 117 ($12.9 \times 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$); siendo $8.0 \times 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ el valor más alto que obtuvieron correspondiente al sPEEK/PBI-5%.

1.3.3.6 Membranas compuestas BPO_4 /sPEEK

Este tipo de membranas compuestas, se han obtenido mezclando polvo fino de fosfato de boro (BPO_4) con PEEK parcialmente sulfonado. La efectividad de incorporar BPO_4 a la membrana recae en el aumento de conductividad protónica debido a la conductividad intrínseca del electrolito sólido BPO_4 . Mikhailenko y col.

[35] prepararon este tipo de membranas, sin embargo el valor de conductividad protónica obtenido fue menor al valor esperado de $2 \times 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ con un DS de 80%, aunque este fue superior al del sPEEK solo. Gracias a su bajo costo, se puede considerar que el BPO_4 tiene cierto potencial en aplicaciones electroquímicas.

1.3.3.7 *Materiales inorgánicos en membranas de sPEEK*

Existen diversos materiales inorgánicos funcionalizados (como los compuestos organosilicio y materiales porosos) como la zeolita y sílice mesoporosa, que se han estudiado como aditivos en la fabricación de membranas compuestas de sPEEK [1]. Algunos ejemplos incluyen la incorporación de fosfato de zirconio para producir una membrana sPEK/ZP- ZrO_2 aumentando la conductividad protónica de las membranas ($1.0 \times 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, con un DS=60%, a temperatura ambiente) en comparación con las membranas de sPEEK puro [36].

Otro ejemplo de la incorporación de un material inorgánico a la matriz polimérica de sPEEK es la zeolita. Intaraprasit y col. [21] desarrollaron membranas compuestas de sPEEK con 10% en peso de la zeolita natural Analcima. Encontraron que las membranas de sPEEK/Analcima presentaban mayor conductividad protónica que el Nafion® 115 y el sPEEK, con valores de hasta $4.016 \times 10^{-1} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a 90°C . Sin embargo, a una concentración superior a 10% en peso de Analcima, la conductividad protónica disminuyó, debido a la aglomeración de partículas sólidas. Una de las desventajas observadas al incorporar partículas sólidas a la membrana, es el incremento en la resistencia de difusión de hidrógeno, que es de especial interés en aplicaciones de PEMFC.

1.3.4 **Materiales a base de carbono (GO, sGO, MWCNT)**

1.3.4.1 *Materiales a base de carbono en membranas de sPEEK*

Como se mencionó anteriormente, entre las estrategias para modificar y mejorar las propiedades químicas y mecánicas de membranas a base de sPEEK está la incorporación de rellenos nanoestructurados de carbono como el óxido de grafeno sulfonado y sin sulfonar. En términos generales, se ha demostrado que los materiales carbonosos al ser sulfonados facilitan el transporte iónico a través de los canales de las membranas [37].

Las nanoestructuras de carbono son una alternativa prometedora para mejorar muchas de las propiedades de compuestos en general. Las nanopelículas y nanotubos de grafeno (G), óxido de grafeno (GO) y óxido de grafeno reducido (rGO) pueden tener diferentes interacciones con muchos polímeros, debido a las diferencias entre los grupos funcionales presentes en la superficie. Por otro lado, la adición de nanotubos de carbono (CNT) a la matriz polimérica modifica las propiedades mecánicas y térmicas de las membranas. Liu y col. [38] prepararon nanotubos de carbono de pared múltiple funcionalizados (MWCNT) y posteriormente incorporados en una matriz de Nafion® con hasta 12% en peso (MWCNT:Nafion®) para preparar membranas compuestas de Nafion®/MWCNT-Nafion® para PEMFC. En comparación a las membranas de Nafion® puro, las membranas compuestas con 0.05% en peso de MWCNT exhibieron un aumento en la resistencia mecánica y conductividad protónica.

Desafortunadamente, el alto costo de producción de los MWCNT, además de la baja dispersión en disolventes y polímeros, limita su uso en comparación con otras nanoestructuras como el GO, que tiene una mejor dispersión en disolventes orgánicos y polímeros [39].

1.3.4.2 Óxido de grafeno

Para la integración de grafeno en PEM, es esencial su modificación superficial, lo que puede lograrse mediante la oxidación y funcionalización de la red de carbono con hibridación sp^2 , para convertir el material en conductor protónico y aislante eléctrico [40].

El GO es esencialmente grafeno (láminas de grafito separadas) con grupos funcionales oxigenados en su estructura, tales como ácido carboxílico (-COOH) e hidroxilo (-OH) unidos a los grupos aromáticos en lugares donde está conectado entre sí mediante grupos epóxido (C-O-C) y dobles enlaces [39]. La estructura química del GO es esquematizada en la Figura 14.

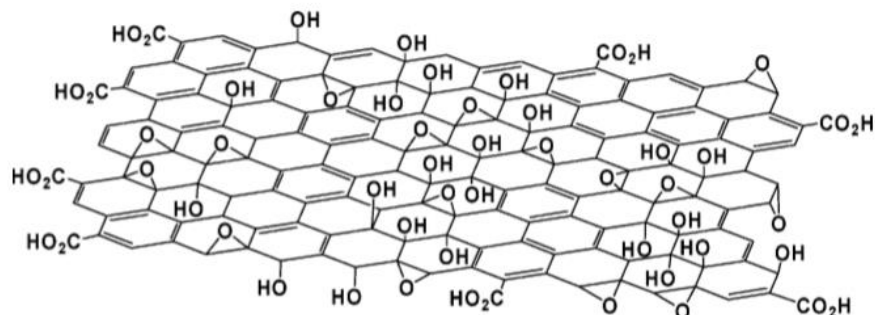


Figura 14. Estructura propuesta del GO basada en el modelo Lerf-Klinowski [41]

El GO es un excelente material anfílico, gracias a los grupos funcionales de oxígeno que contiene, que lo convierte en un buen candidato para su uso en aplicaciones diversas, por su facilidad a modificarse mediante funcionalizaciones químicas [42,43]. De manera similar a los rellenos inorgánicos, el GO y sus derivados se usan como relleno para compuestos poliméricos, y estos exhiben mejores propiedades mecánicas y eléctricas.

Particularmente, las aplicaciones de GO como materiales de intercambio protónico con, por ejemplo Nafion®, son escasas y usualmente van dirigidos al área de DMFC [43]. Los distintos tipos de funcionalidades de oxígeno que contiene el GO (grupos carboxílico, hidroxilo y epóxido, etc.) permiten que pueda hidratarse fácilmente.

La adición de GO en membranas de sPEEK mejora su desempeño debido a las siguientes razones [44]:

1. Los grupos funcionales oxigenados del GO forman puentes de hidrógeno con las cadenas poliméricas, lo cual es beneficioso para la formación de la estructura de dominios hidrófobos/hidrófilos separados en las membranas compuestas, y por lo tanto se mejora la selectividad iónica.
2. La fuerte interacción entre el GO y el polímero puede mejorar la estabilidad mecánica de la membrana.
3. El GO por sí mismo posee características de conductividad protónica.

Se ha reportado que los grupos funcionales oxigenados (-OH, C-O-C y -COOH) presentes en el GO exhiben propiedades de conductividad protónica, con valores de $10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a 27°C y 100% de humedad relativa [45].

1.3.4.3 Óxido de grafeno reducido

El rGO es la forma del GO, que es procesada mediante métodos térmicos, químicos, electroquímicos u otros, para reducir el contenido de grupos oxigenados y lograr características más cercanas a las del grafeno prístino, particularmente en términos de sus propiedades eléctricas, térmicas y mecánicas, así como su morfología superficial [42]; por lo que puede ser considerado como un tipo de derivado químico del grafeno.

La principal diferencia entre el GO y el rGO es la disminución en la relación del número de átomos de oxígeno con respecto al de átomos de carbono presentes en la estructura, mientras que el grafeno está constituido únicamente por carbonos.

Al sustituir los grupos oxigenados del GO, por grupos de ácido sulfónico, la conductividad protónica incrementa debido al comportamiento de conducción del grupo sulfónico. Además, los enlaces de hidrógeno entre el polímero y los diferentes grupos funcionales del GO y sulfonado (sGO) promueven la formación de rutas de conducción de protones, mejorando el desempeño de las PEM [40]. Esta misma estrategia es viable para la sulfonación del rGO.

CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES

En el 2012, Kumar y col. [46] incorporaron GO en concentraciones de 2, 4 y 6% en peso a una membrana compuesta de Nafion®/GO, para mejorar las propiedades de retención de agua, y se evaluó como electrolito para aplicaciones en PEMFC. Los resultados arrojaron un incremento en la conductividad protónica hasta de $7.8 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ a 30 °C y 100% de humedad relativa para la membrana de Nafion®/GO-4%, en comparación a la de Nafion® 212 ($6.8 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$). Este incremento reveló que el GO no afectó la morfología, la separación de fases y tampoco el mecanismo de conducción de protones. La alta conductividad protónica de las membranas de GO/Nafion® fue atribuida a las interacciones químicas entre ambos componentes, y a los grupos funcionales que contienen oxígeno que ayudan a la retención de agua y por consiguiente al transporte de protones.

Una estrategia que se ha abordado recientemente para mejorar el transporte de protones es la sulfonación del material nanoestructurado de carbono, ya que se puede aumentar el contenido neto de ácido sulfónico en la membrana [12]. Kannan y col. [47], introdujeron nanotubos de carbón de paredes múltiples funcionalizados con ácido sulfónico (sMWCNT) en una matriz de Nafion® para la obtención de una membrana compuesta de Nafion®/sMWCNT con potencial aplicación en PEMFC. Los sMWCNT proporcionaron un medio para controlar el tamaño de los clústeres iónicos, mientras que actuaban como una red de anclaje para los grupos $-\text{SO}_3\text{H}$ para mejorar la conductividad protónica y como un agente para mejorar las propiedades mecánicas del compuesto.

En el 2016, Sahu y col.[12] encontraron que el grafeno sulfonado (sG) dispersado en una matriz de Nafion®, incrementa la rugosidad de la superficie y puede modular la extensión de los dominios hidrófilos, lo que aumenta la conductividad protónica de las membranas compuestas. Se observó que en las membranas compuestas de Nafion®-sG, la adición de sG, proporcionó una alta absorción de agua y un rápido transporte de protones a través de la membrana del electrolito a bajos valores de HR. La membrana compuesta de Nafion®-sG, con 1% en peso de sG, alcanzó una conductividad protónica de $1.7 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ en condiciones de 20% de HR, el cual es cinco veces más en comparación con la membrana Nafion®.

En el 2013, Heo y col. [6,39] investigaron el efecto de GO y GO sulfonado en sPEEK, para aplicación de membranas en DMFC. En el estudio variaron las

concentraciones de GO y sGO en 1, 3, 5, 7 y 10% en peso. Los resultados mostraron que la adición de sGO incrementó considerablemente la conductividad protónica de la membrana polimérica en comparación con las que contenían GO. Este comportamiento se atribuyó a que el grupo sulfónico actúa como canales percolativos para los protones. Se encontró también que un alto contenido de sGO tiene efectos perjudiciales de bloqueo de canales para la conducción protónica. Concluyeron, que la adición de 5% de sGO resultó ser la concentración óptima para obtener el mejor desempeño, alcanzando valores de conductividad protónica de $0.84 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ contra $0.10 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ de sPEEK solo. Sin embargo, en este estudio, solo se consideró un grado de sulfonación (56%) para el sPEEK y en general, el trabajo se enfocó más hacia aplicaciones en DMFC. La Figura 15 esquematiza la incorporación de GO y sGO a las membranas poliméricas.

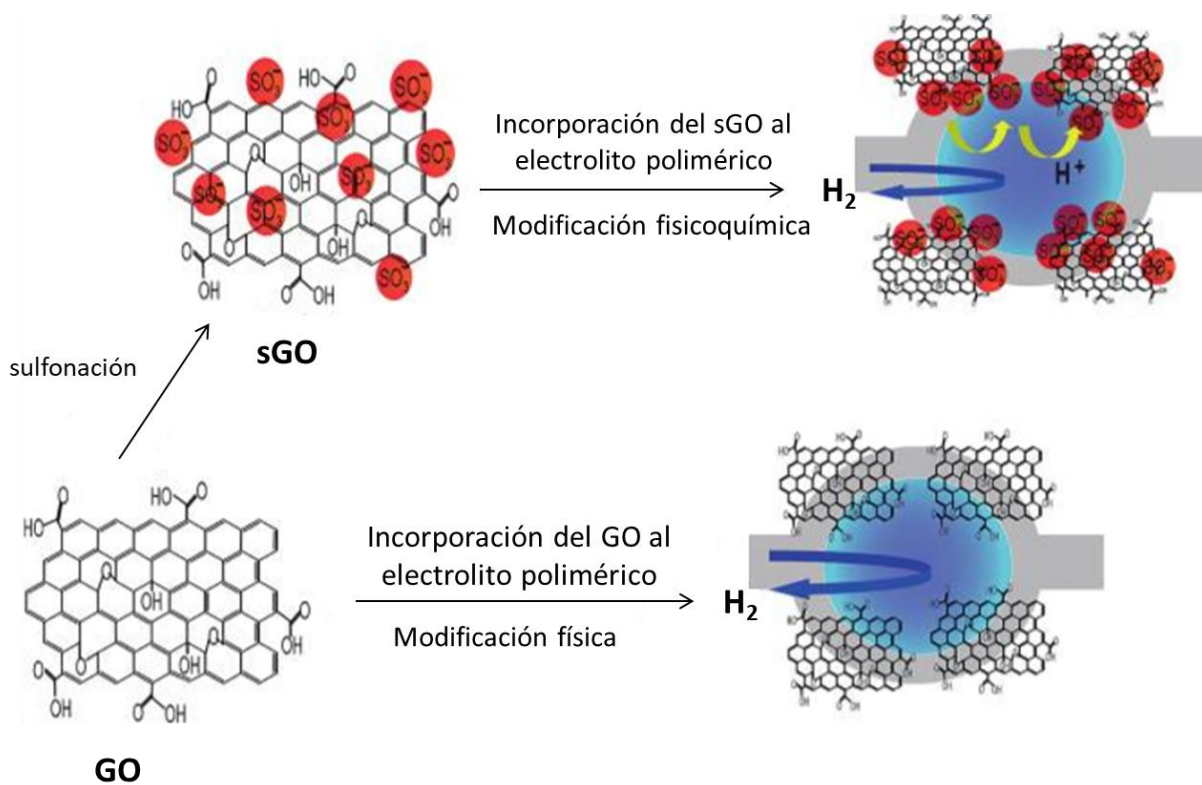


Figura 15. Esquema de la incorporación de GO y sGO a las membranas poliméricas, imagen adaptada de [37]

En este estudio se encontró también que los grupos funcionales que fueron introducidos (grupos hidroxilo en el caso de GO y grupos de ácido sulfónico en sGO) aumentaron temporalmente la absorción de agua de las membranas, pero a concentraciones del GO y sGO superiores al 3% en peso, se observó un efecto contrario, la WU de las membranas disminuyó. Este efecto fue atribuido al aumento en la adhesión interfacial debido a puentes de hidrógeno entre el GO y el polímero, al observar que los canales de transporte redujeron su tamaño y afectaron negativamente la WU. Este efecto se vio aún más pronunciado en las membranas sGO/sPEEK, ya que además de los enlaces de hidrógeno entre grupos $-OH$ del GO y los grupos $-O-$ y $C=O$ del PEEK, también intervienen los grupos $-SO_3H$, por lo tanto, el sGO tiene más sitios de enlace que el GO, como es esquematizado en la Figura 16.

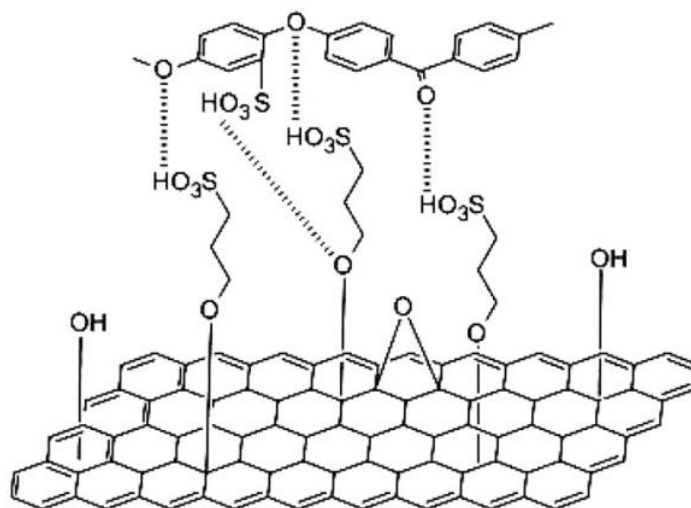


Figura 16. Diagrama esquemático de la interacción entre sPEEK y sGO [6]

La conductividad protónica de la membrana compuesta sGO/sPEEK fue superior a la de GO/sPEEK, lo que se puede explicar también por la diferencia de densidad de grupos de ácido sulfónico. La Figura 17 muestra el mecanismo de transporte de protones en los dos tipos de membranas compuestas. La mayor densidad de sitios de ácido sulfónico se debe a la introducción de sGO a sPEEK que formó canales mejor interconectados, lo que permitió un transporte de protones más efectivo y por ende, mayor conductividad protónica.

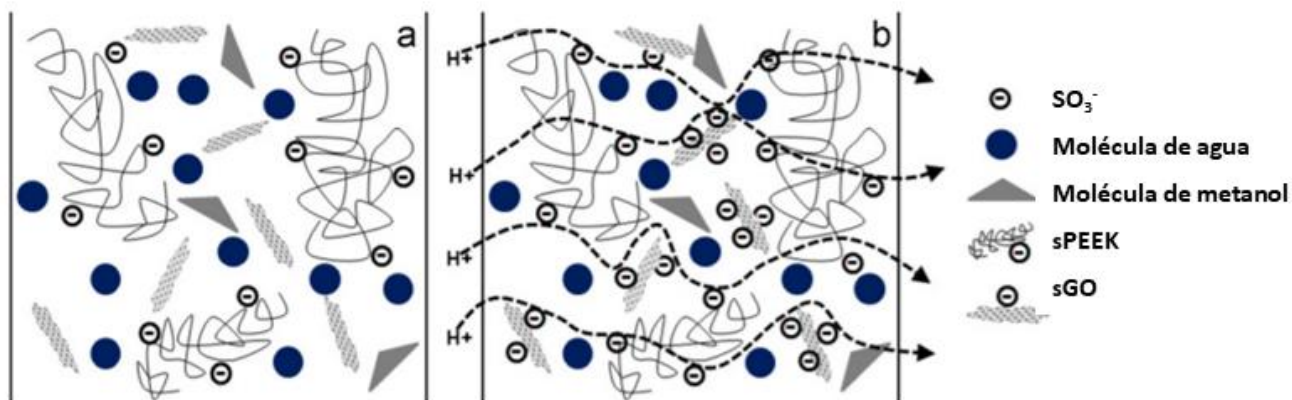


Figura 17. Mecanismo de transporte en membranas (a) GO/sPEEK y (b) sGO/sPEEK para DMFC, imagen adaptada de [6]

En el 2014, Kumar y col. [7] reportaron la obtención de membranas compuestas de sPEEK/sGO para PEMFC. La reacción se llevó a cabo usando ácido sulfúrico, durante 3 horas a temperatura ambiente seguido de agitación vigorosa durante 1 hora a 50 °C. En este trabajo, se reportó un solo grado de sulfonación, y una concentración en peso de sGO de 5%. La membrana compuesta sPEEK/sGO alcanzó un valor de IEC de $2.3 \text{ meq}\cdot\text{g}^{-1}$ en comparación con la membrana de sPEEK puro que mostró un valor de $1.93 \text{ meq}\cdot\text{g}^{-1}$ y una conductividad protónica de $0.055 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. La introducción de grupos funcionales en el grafeno aumenta la distancia interplanar, promoviendo una mejor interconexión entre la red conductora de protones, además la presencia de agua entre las capas del sGO forma puentes de hidrógeno creando un camino para el transporte de protones. La Figura 18 muestra la interacción propuesta entre sGO y sPEEK por medio de puentes de hidrógeno.

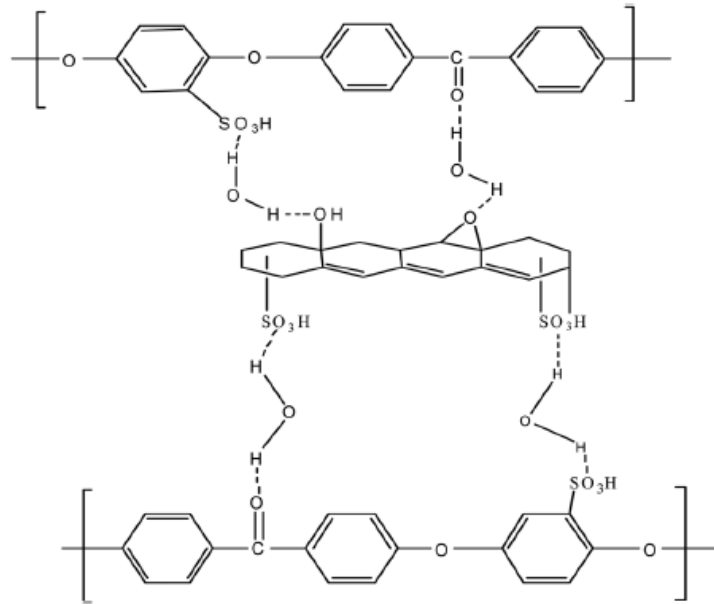


Figura 18. Esquema de interacción entre enlaces de hidrógeno entre sGO y sPEEK [7]

En el 2018, Cao y col. [8] reportaron la preparación de membranas de sPEEK reforzadas con sGO en distintas relaciones en peso (1, 2 y 5%). La sulfonación de PEEK se llevó a cabo usando ácido sulfúrico diluido como agente sulfonante a 50 °C durante 12 horas, obteniéndose un grado de sulfonación de 76%. Las membranas compuestas sGO/sPEEK presentaron buena compatibilidad a nivel interface y estabilidad dimensional, estabilidad química y térmica así como mayor retención de agua y un incremento en la conductividad protónica en comparación con el sPEEK. Particularmente la membrana compuesta con 2% en peso de sGO alcanzó una conductividad protónica de $6.3 \times 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a 54 °C, siendo 1.5 veces más alta que la conductividad del sPEEK puro ($4.1 \times 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$).

Los trabajos anteriores demuestran la importancia de la modulación adecuada de los niveles de sulfonación de PEEK y GO para la obtención de membranas compuestas, con propiedades térmicas, mecánicas y de conducción protónica superiores a las de sPEEK, con perspectivas de aplicación en PEMFC.

HIPÓTESIS

La modificación química controlada del PEEK mediante sulfonación, impactará en las propiedades térmicas y mejorará la solubilidad facilitando la preparación de membranas. Además, mediante la adición de óxido de grafeno reducido sulfonado (srGO) en la matriz polimérica de sPEEK, será posible la obtención de membranas compuestas (sPEEK/srGO) con alta densidad de grupos sulfónicos que modificarán las propiedades de retención de agua y conductividad protónica necesarias para su aplicación en celdas de combustible.

OBJETIVO GENERAL

Obtener materiales poliméricos de sPEEK y óxido de grafeno reducido sulfonado (srGO) con capacidad de formación de membranas compuestas tipo sPEEK/srGO, y evaluar sus propiedades fisicoquímicas relacionadas con su aplicación como membranas de intercambio protónico en PEMFC.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Modificar la estructura del PEEK con H_2SO_4 como agente sulfonante, para la inserción de grupos de ácido sulfónico.
2. Modificar la superficie de rGO con grupos de ácido sulfónico.
3. Establecer las condiciones (solubilidad y composición) más adecuadas para la obtención de membranas compuestas de sPEEK/rGO y sPEEK/srGO.
4. Estudiar el efecto del rGO y srGO en las propiedades fisicoquímicas de las membranas compuestas de sPEEK/rGO y sPEEK/srGO.
5. Determinar el grado de sulfonación y las propiedades de capacidad de intercambio iónico, absorción de agua y conductividad protónica de las membranas.

CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA

En este capítulo se detalla la metodología general de modificación de PEEK, así como la síntesis, reducción y modificación de GO. Los materiales obtenidos se utilizaron para la preparación de las membranas compuestas. Los materiales y membranas obtenidos se caracterizaron mediante diversas técnicas de caracterización fisicoquímica: espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR), Resonancia magnética nuclear (RMN), calorimetría diferencial de barrido (DSC), análisis termogravimétrico (TGA), difracción de rayos X (DRX) y espectroscopía RAMAN. Las propiedades de las membranas compuestas se caracterizaron en términos de retención de agua (WU), capacidad de intercambio iónico (IEC), grado de sulfonación (DS) y conductividad protónica (σ).

En la Figura 19 se esquematiza la metodología experimental seguida en el proyecto para lograr el objetivo principal.

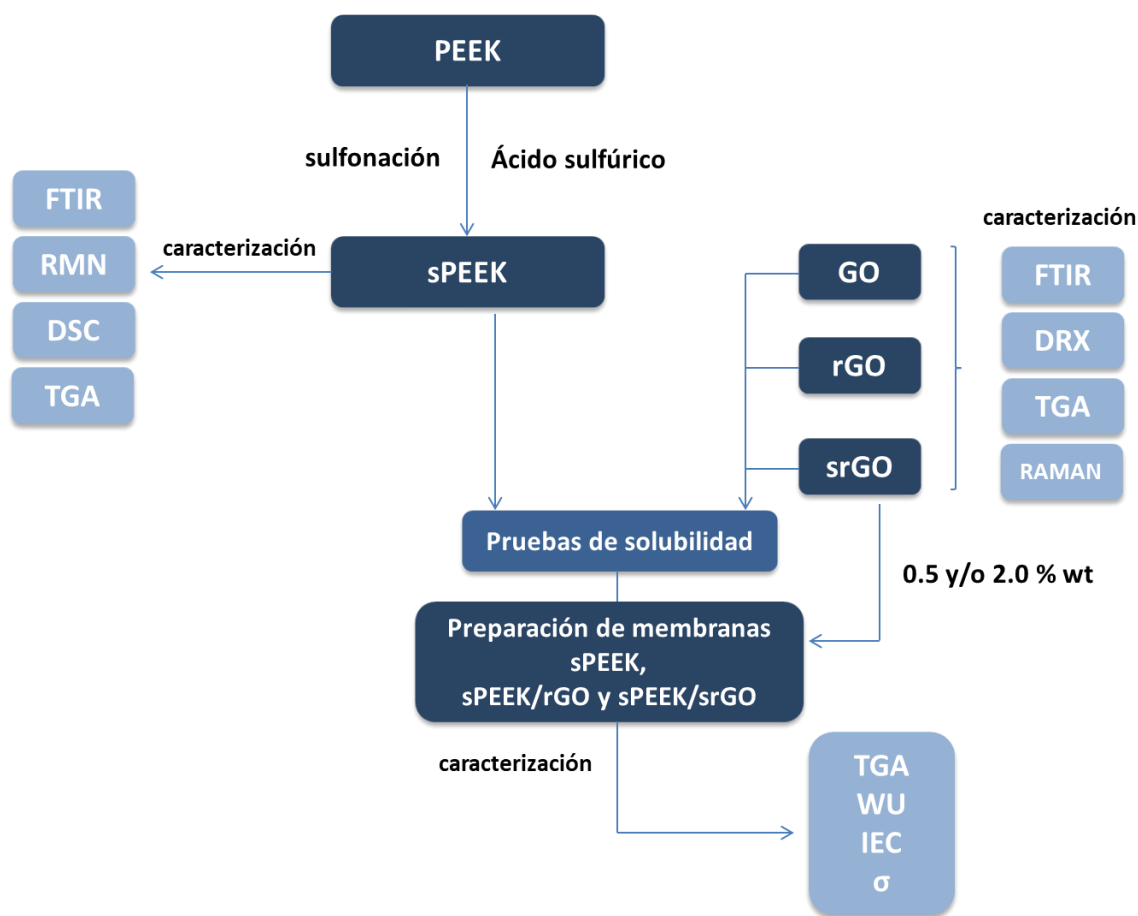


Figura 19. Esquema general de la metodología

3.1 Reactivos y materiales

Para la síntesis, modificación química y caracterización de los materiales, PEEK, GO y rGO, así como en la preparación de las membranas compuestas se emplearon los reactivos enlistados en la Tabla 6.

Tabla 6. Reactivos utilizados en la síntesis y sulfonación de PEEK, GO, rGO y membranas compuestas

Nombre	Proveedor	Pureza
Ácido clorhídrico (HCl)	Fermont	37.3 %
Ácido fosfórico (H ₃ PO ₄)	Fermont	98 %
Ácido sulfúrico (H ₂ SO ₄)	Sigma-Aldrich	95 – 98 %
Borohidruro de sodio (NaBH ₄)	Sigma-Aldrich	12 % en solución 14M de NaOH
Cloruro de sodio (NaCl)	Fermont	99.9 %
Dimetilacetamida (CH ₃ C(O)N(CH ₃) ₂)	Sigma-Aldrich	≥ 99.5 %
Dimetilformamida (C ₃ H ₇ NO)	Fermont	99.9 %
Dimetilsulfóxido (C ₂ H ₆ OS)	Sigma-Aldrich	≥ 99.9 %
Grafito (hojuela)	Sigma-Aldrich	----
Hidróxido de sodio (NaOH)	Sigma-Aldrich	> 98 %
Permanganato de potasio (KMnO ₄)	Sigma-Aldrich	97 %
Peróxido de hidrógeno (H ₂ O ₂)	Fermont	30 %
PEEK	Goodfellow	----
Tetrahidrofurano (C ₄ H ₈ O)	Sigma-Aldrich	≥ 99.9 %

3.2 Sulfonación de PEEK

El PEEK en polvo se adquirió comercialmente (Goodfellow®, Inglaterra). La reacción de sulfonación de PEEK se llevó a cabo utilizando ácido sulfúrico (H₂SO₄, 95-98%) como agente sulfonante y como disolvente a temperatura constante. Se siguió una metodología optimizada por el grupo de trabajo [48]. Inicialmente, la resina en polvo se adicionó de manera gradual al ácido, en una relación de 1:10 p/v (1 g de PEEK en 10 mL de H₂SO₄) dentro de un reactor enchaquetado hasta completa solubilidad, empleando agitación mecánica (800 rpm). El reactor fue acoplado a un condensador y a un baño de recirculación para mantener una temperatura constante de 70 °C durante el tiempo de reacción. Se evaluaron distintos tiempos de reacción (1, 2, 3, 4 y 5 horas). Al término de la reacción el

material resultante se precipitó en agua fría y se lavó con agua destilada hasta alcanzar pH neutro, para eliminar el H_2SO_4 remanente. Finalmente, el polímero sulfonado se secó en una estufa bajo condiciones de vacío a $40\text{ }^\circ\text{C}$ durante un mínimo de 24 horas. Como comparativo se realizó una reacción a baja temperatura ($40\text{ }^\circ\text{C}$) y 24 horas, que son condiciones de sulfonación comúnmente reportadas en la literatura. Los polímeros sulfonados fueron etiquetados como sPEEK AB, considerando la temperatura ($70\text{ }^\circ\text{C}$) y tiempo de reacción (1-5 horas), por ejemplo, se nombró sPEEK 705, para 5 horas de reacción.

3.3 Síntesis de GO

El GO fue sintetizado a partir de grafito en polvo (Sigma-Aldrich) usando el método Tour [49]. Previo a la síntesis, el grafito fue sometido a molienda mecánica por 30 minutos a 1725 rpm para reducir el tamaño de partícula. En un matraz bola, se mezclaron 2 g de grafito molido con 10 mL de H_3PO_4 y 46 mL de H_2SO_4 . La mezcla se enfrió por debajo de $10\text{ }^\circ\text{C}$. Una vez alcanzada la temperatura, se añadieron lentamente 6 g de KMnO_4 . La mezcla se calentó a $60\text{ }^\circ\text{C}$, transcurridos 30 minutos, se adicionaron 90 mL de agua desionizada. La reacción se mantuvo a $60\text{ }^\circ\text{C}$ y agitación magnética durante 5 horas. Finalmente, se añadieron 30 mL de una solución de H_2O_2 al 3%. La suspensión obtenida se lavó y se centrifugó con agua destilada hasta alcanzar un pH neutro, y por último, se secó a $60\text{ }^\circ\text{C}$ hasta obtener una película.

3.4 Reducción de GO

El GO sintetizado se redujo químicamente utilizando borohidruro de sodio (NaBH_4) como agente reductor, con la finalidad de remover parcialmente los grupos funcionales de la superficie del GO. Inicialmente, se dispersaron 700 mg de GO en 300 mL de agua desionizada con la ayuda de agitación ultrasónica. La dispersión se colocó en un vaso de precipitado y se mantuvo con agitación magnética. Por otro lado, se preparó una solución de 4.2 mL de NaBH_4 (12%) en 56 mL de agua desionizada y se añadió a la dispersión de GO. La mezcla se agitó durante 1 hora. La suspensión se lavó con agua destilada y se centrifugó hasta alcanzar un pH neutro. La suspensión se decantó y se secó a $60\text{ }^\circ\text{C}$ hasta obtener una película. El GO reducido se etiquetó como rGO.

3.5 Sulfonación de rGO

Para la sulfonación del rGO se siguió un procedimiento desarrollado en el grupo de trabajo [50]. Inicialmente, 150 mg de rGO se molieron y se añadieron a un matraz bola de dos bocas que contenía 75 mL de H_2SO_4 , la mezcla se dispersó mediante agitación ultrasónica durante 30 min. Posteriormente, el matraz se colocó en una chaqueta de calentamiento y se calentó a 70 °C. La reacción se mantuvo a temperatura constante durante 8 horas, con agitación magnética y sistema de reflujo. Al término de la reacción, la solución se diluyó en 1.5 L de agua destilada. Se decantó el exceso de agua y la suspensión resultante se lavó con agua destilada utilizando un sistema de filtración a vacío hasta alcanzar un pH de 5-6. El material filtrado se secó a 60 °C durante 24 horas. Se obtuvo una película delgada la cual se etiquetó como srGO.

3.6 Caracterización fisicoquímica de PEEK y sPEEK

Las características fisicoquímicas del PEEK y sPEEK se evaluaron mediante técnicas espectroscópicas y térmicas. La modificación de la estructura del polímero derivada de la sulfonación se evaluó mediante RMN y FT-IR. Los espectros 1H RMN y ^{13}C RMN se obtuvieron utilizando un equipo Bruker Avance 3 con frecuencia de 400MHz, las muestras de los copolímeros fueron previamente disueltas en DMSO deuterado. Los análisis de FT-IR de PEEK y sPEEK se obtuvieron en un equipo Vertex-70v de Bruker con un accesorio de Reflexión Total Atenuada (ATR) de diamante, con resolución de 8 cm^{-1} en la región del espectro de 4000 a 400 cm^{-1} . Los análisis térmicos DSC y TGA se realizaron para obtener las transiciones térmicas en sPEEK, así como el patrón de descomposición de los polímeros antes y después de sulfonar. El TGA se llevó a cabo en una termobalanza TA Instruments Q800 con barridos térmicos de 25 a 800 °C en atmósfera de N_2 e isoterma de 5 minutos en atmósfera de O_2 ; con una rampa de calentamiento de 10 °C/min. Para los análisis de DSC se utilizó un calorímetro TA Instruments modelo Q2000, con barridos térmicos de 25 a 380 °C y una rampa de 10 °C/min con atmósfera de N_2 .

3.7 Caracterización fisicoquímica de GO, rGO y srGO

La modificación estructural de grafito a GO se realizó mediante DRX utilizando un difractómetro Bruker EcoD8 advance con lámpara de $CuK\alpha$ con una radiación de

$\lambda=1.5418 \text{ \AA}$; y mediante espectroscopía RAMAN empleando un espectrómetro Microscopio Raman Horiba Xplora utilizando un láser de radiación de 532 nm.

Mediante espectroscopía de FT-IR se confirmó la obtención de óxido de grafeno a partir de grafito. Esta técnica también proporcionó información sobre los grupos funcionales con oxígeno, la reducción de estos y aquellos introducidos por sulfonación. Los análisis de FT-IR se obtuvieron en un equipo Vertex-70 de Bruker con un aditamento de Reflexión Total Atenuada (ATR) de germanio, con resolución de 8 cm^{-1} en la región del espectro de $4000 \text{ a } 600 \text{ cm}^{-1}$.

También se realizó un análisis de TGA para observar las diferencias en la pérdida de masa entre grafito, GO, rGO y srGO; así como la estabilidad térmica de las muestras. Se realizaron barridos térmicos de 25 a 600 °C bajo atmósfera de N_2 y de 600 a 800 °C bajo atmósfera de O_2 ; con una rampa de 10 °C/min.

3.8 Pruebas de solubilidad del sPEEK

Se realizaron pruebas de solubilidad del sPEEK, usando una relación de 0.02:1 p/v del material en el disolvente. Se evaluaron distintos disolventes comunes con el propósito de identificar el más adecuado para la preparación de membranas. Se consideraron Tetrahidrofurano (THF), Dimetilformamida (DMF), Dimetilacetamida (DMA) y Dimetilsulfóxido (DMSO). En algunos casos el proceso fue asistido de agitación y/o calentamiento para la completa solubilidad del polímero sulfonado.

3.9 Determinación del grado de sulfonación (DS) de sPEEK

El DS, se define como el porcentaje de unidades repetitivas de PEEK que han sido sulfonadas, y se puede determinar a partir de los datos obtenidos mediante ^1H RMN y TGA.

3.9.1 Cálculo de DS a partir de TGA

A partir de los análisis de TGA, se considera la pérdida en peso de la curva entre 200-300 °C, que corresponde a la pérdida de los grupos sulfónicos [48], usando la siguiente ecuación:

$$DS = \frac{M(\text{PEEK})}{\left\{ \left(\frac{m}{\Delta m} \right) - 1 \right\} \cdot M(\text{SO}_3\text{H})}$$

donde m = masa molecular de sPEEK, Δm = masa molecular correspondiente a la pérdida de peso de sPEEK en la curva de TGA asociada a la pérdida del grupo SO_3H , $M(\text{PEEK})$ y $M(\text{SO}_3\text{H})$ son las masas moleculares del PEEK y la unidad del grupo de ácido sulfónico (SO_3H), respectivamente.

3.9.2 Cálculo de DS a partir de ^1H RMN

El DS se determinó cuantitativamente a partir de ^1H RMN utilizando una variación de los métodos descritos en literatura [10,51]. Este método normalmente utilizado consiste en medir la intensidad o el área bajo la curva de la señal adecuada de las muestras de sPEEK disueltas en DMSO deuterado. La limitación del método es que el PEEK y sPEEK con bajo DS ($\leq 40\%$) no se disuelve en disolventes orgánicos comunes. A valores de DS $\geq 50\%$ puede disolverse en disolventes comunes como DMSO, DMA y DMF [52].

En el espectro de ^1H RMN, la presencia del grupo de ácido sulfónico resulta en una señal distintiva para el protón $\text{H}_{2'}$, el cual sufre un desplazamiento significativo de ~ 0.25 ppm hacia campo bajo en comparación con H_3' y H_4' en el anillo de la hidroquinona [10]. La nomenclatura de los protones aromáticos para la unidad repetitiva de PEEK y sPEEK se muestra en la Figura 20.

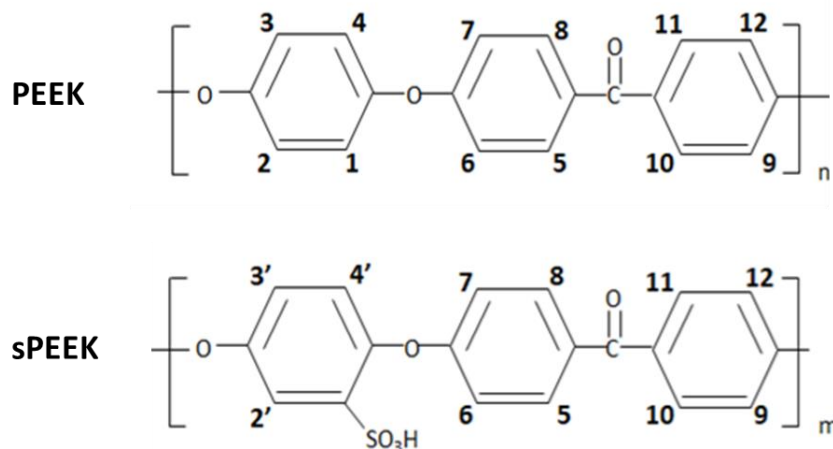


Figura 20. Nomenclatura de los protones aromáticos de la unidad repetitiva de PEEK y sPEEK

Evaluando la intensidad de la señal del protón $H_{2'}$ se puede estimar el contenido de $H_{2'}$ que es equivalente al contenido del grupo $-SO_3H$. La señal 1H RMN para el grupo $-SO_3H$ es más difícil de registrar directamente ya que este protón es lábil. La relación entre el área bajo la curva de la señal distintiva de $H_{2'}$ ($A_{H_{2'}}$), y el área integrada de las señales correspondientes al resto de los hidrógenos aromáticos ($A_{H_{1-12,3',4'}}$) se expresa como [10]:

$$\frac{n}{(12 - 2n)} = \frac{A_{H_{2'}}}{\sum A_{H_{1-12,3',4'}}} \quad (0 \leq n \leq 1)$$

donde n es en número de $H_{2'}$ por unidad repetitiva. Un estimado del grado de sulfonación x se obtiene como: $x=n \times 100\%$. Siempre y cuando se asigne el valor de la unidad al área bajo la curva del $H_{2'}$ un valor igual a la unidad (1).

3.10 Preparación de membranas

Se prepararon membranas a partir del sPEEK obtenido a distintos tiempos de reacción (2-5 horas), así como membranas compuestas de sPEEK/srGO variando el contenido de srGO en 0.5 y 2% en peso, y de sPEEK/rGO con 2% en peso de rGO. Las membranas de sPEEK, sPEEK/rGO y sPEEK/srGO, se prepararon mediante el método de vaciado en placa "casting". Para disolver el sPEEK se usó una relación polímero-disolvente de 0.1:5 p/v (0.15 g de polímero sulfonado en 7.5 mL de DMF). El DMF se seleccionó según los resultados de las pruebas de solubilidad descritas en la sección (3.8). El sPEEK y el DMF se mezclaron con agitación magnética hasta alcanzar disolución total y la solución se vertió en un molde de vidrio y colocada en una estufa, a la cual se le aumentó la temperatura gradualmente de 60 a 120 °C en un periodo de 2 horas. Una vez alcanzada la temperatura de 120 °C, se dejó secar durante una hora. Transcurrido este tiempo, se redujo la temperatura a 60 °C, y se dejó a constante durante 24 h con vacío.

Por otro lado, para las membranas compuestas, inicialmente se preparó una solución concentrada del material de carbono (rGO o srGO) en DMF que se llevó a baño de ultrasonido durante 1 hora hasta lograr total dispersión. Posteriormente, se añadió la cantidad correspondiente a 0.5 o 2% en peso (con relación al polímero) de dicha dispersión en la solución de sPEEK/DMF previamente preparada como se describió en el párrafo anterior. La mezcla se agitó durante 30 minutos y después fue vaciada en un molde de vidrio y colocada en una estufa, y secadas con el mismo procedimiento de las membranas de sPEEK puro.

3.11 Evaluación de propiedades de las membranas

Las propiedades térmicas de las membranas de PEEK y compuestas, se evaluaron mediante TGA bajo las mismas condiciones que para el sPEEK puro descritas en la sección (3.6). Se evaluaron también las propiedades de capacidad de retención de agua, capacidad de intercambio iónico y conductividad protónica como se describe a continuación.

3.11.1 Capacidad de retención de agua de las membranas (WU)

La mejora de la hidrofiliidad de PEEK debido a la sulfonación (sPEEK) se evaluó mediante la capacidad de retención de agua de las membranas en función del DS.

La WU se determinó por diferencia de peso antes y después de hidratación. Previo a la medición, las membranas fueron activadas sumergiéndolas en una solución 0.1M de H₂SO₄ durante 24 horas, transcurrido este tiempo se enjuagaron con agua DI. Las membranas se colocaron en una estufa a vacío a 40 °C durante 12 horas y se pesaron periódicamente hasta alcanzar peso constante. Posteriormente, se sumergieron en agua DI durante 24 horas a temperatura ambiente [53]. Se pesaron las membranas hidratadas, retirando el exceso de agua en la superficie de la muestra con papel de filtro.

La WU de la membrana se calcula con la siguiente ecuación [53] :

$$\%WU = \frac{(W_{\text{hidratado}} - W_{\text{seco}}) \times 100}{W_{\text{seco}}}$$

donde $W_{\text{hidratado}}$ y W_{seco} indican el peso de la membrana hidratada y seca, respectivamente.

3.11.2 Capacidad intercambio iónico de las membranas (IEC)

La capacidad de intercambio iónico de las membranas se determinó por medio de método de titulación tradicional [48,53]. La muestra con un W_{seco} conocido se sumergió en una solución de HCl 1M durante 24 horas. Posteriormente, la membrana se enjuagó con agua DI y se sumergió en una solución de NaCl 1M también durante 24 h, para convertir la membrana al modo Na⁺. Después de transcurrido el tiempo, se sacó la membrana y se enjuagó con agua DI. La solución resultante se tituló con NaOH 0.005 N, empleando un titulador

potenciométrico automático Titrino plus modelo 848 de Metrohm, hasta encontrar el punto de equivalencia. La IEC se calculó utilizando la siguiente ecuación,

$$IEC(\text{mmol g}^{-1}) = \frac{C_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}}}{W_{\text{seco}}}$$

donde IEC es la capacidad de intercambio iónico (meq g^{-1}), C_{NaOH} es la concentración de la solución de NaOH (meq mL^{-1}), V_{NaOH} es el volumen de la solución de NaOH consumida (mL) y W_{seco} es el peso de la membrana seca (g).

3.11.3 Conductividad protónica (σ)

La conductividad protónica de las membranas σ ($\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) se caracterizó mediante espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS). El análisis se llevó a cabo en una celda electroquímica de dos compartimientos conformada por dos placas de platino como electrodos y dos vidrios conductores ITO en un arreglo tipo sándwich. La membrana se colocó en medio de las dos placas de platino. Previo a la evaluación, las membranas se cortaron con dimensiones de 1.5 cm x 1 cm y se sumergieron en H_2SO_4 0.5 M para promover su completa hidratación y protonación. Los espectros de impedancia se obtuvieron usando un potencióstato/galvanostato Biologic SP-300 a potencial de circuito abierto aplicando una señal de potencial sinusoidal con una amplitud de 10 mV en un rango de frecuencia 1 mHz-100 mHz, para obtener 20 puntos por década.

A partir del valor de resistencia obtenido de los diagramas de impedancia (Nyquist), la conductividad protónica de la membrana se calculó mediante la ecuación [3]:

$$\sigma = \frac{L}{R \cdot S}$$

donde σ se define como el recíproco de la resistencia (R), y L y S son el espesor y el área de la membrana, respectivamente.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Caracterización de sPEEK

En la Figura 21 se muestran las fotografías de los materiales sulfonados obtenidos, desde 1 hasta 5 horas, se incluye también el sPEEK sulfonado 24 horas a 40 °C. Es posible observar algunos cambios en el aspecto de los polímeros sulfonados al aumentar el tiempo de reacción. Los polímeros sulfonados a tiempos de reacción de 4 y 5 h (sPEEK 704 y sPEEK 705) presentan una apariencia más densa después del proceso de secado. En el caso del sPEEK 4024, su aspecto y coloración es muy similar al observado para sPEEK 701.

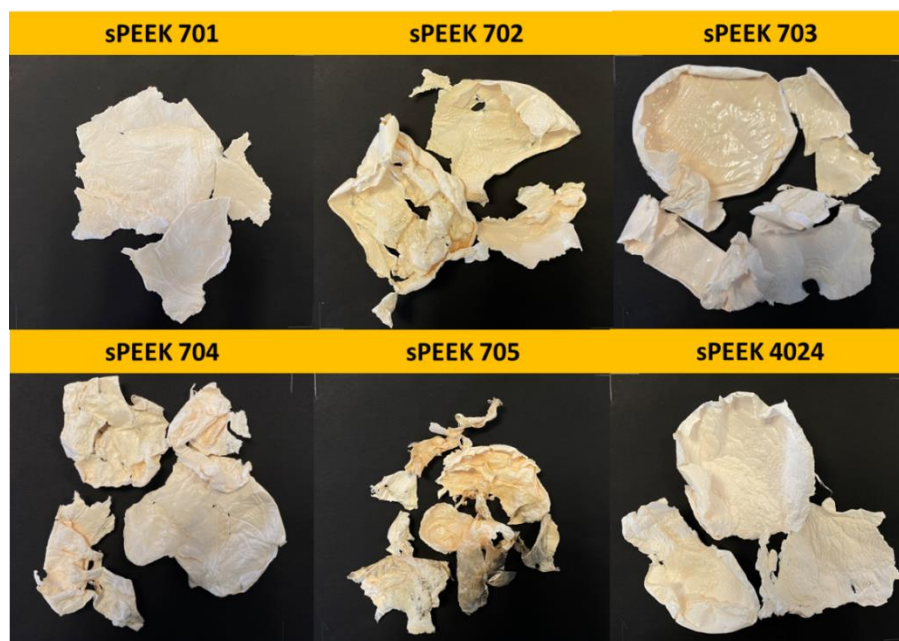


Figura 21. PEEK sulfonado a distintas temperaturas y tiempos

4.1.1 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR)

La modificación de la estructura química del PEEK debida a la sulfonación se analizó mediante FT-IR. En la Figura 22 se muestra el espectro del PEEK y los espectros obtenidos para los materiales de sPEEK a los diferentes tiempos de reacción. Como comparativo, se incluye también el espectro para sPEEK 4024,

condiciones de reacción comúnmente reportadas en literatura (40 °C por 24 horas).

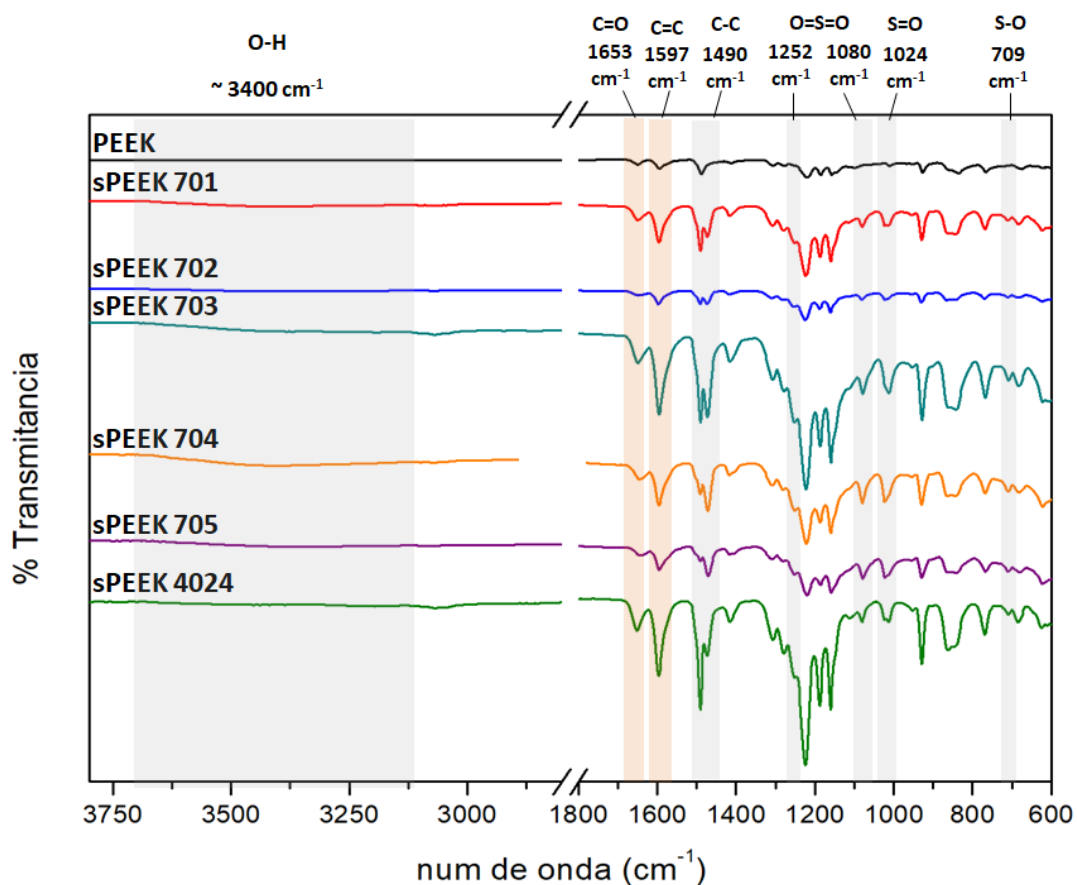


Figura 22. Espectros FT-IR de PEEK y sPEEK

Las bandas de absorción características de la resina, son localizadas a 1653, 1593, 1490 y 1220 cm^{-1} que corresponden al estiramiento del enlace C=O, el enlace C=C aromático, enlace C-C aromático y estiramiento asimétrico del enlace C-O-C de compuestos aromáticos, respectivamente [54], los cuales forman parte de la estructura del PEEK.

La presencia de los grupos $-\text{SO}_3\text{H}$ se confirma con las bandas de absorción en 3440, 1252, 1080, 1024 y 709 cm^{-1} ; que corresponden a los siguientes enlaces: vibración del enlace O-H, estiramiento asimétrico O=S=O, estiramiento simétrico O=S=O, estiramiento S=O y estiramiento S-O, respectivamente. Se observan también cambios en la intensidad de las señales o incluso división de señales, que han sido relacionadas a la disminución de simetría e influencia directa de los grupos de ácido sulfónico [10,54]. La banda del C-C aromático en el esqueleto

polimérico en 1490 cm^{-1} se divide después de la sulfonación debido a la sustitución del anillo aromático [52,55] y la intensidad de la nueva señal, en $\sim 1472\text{ cm}^{-1}$, aumenta con el tiempo de sulfonación [10,54]. Lo anterior se observa claramente a partir de los materiales sulfonados con 2 y 3 horas de reacción, donde la nueva señal presenta una intensidad similar a la señal en 1490 cm^{-1} , y en el caso de los materiales sulfonados con 4 y 5 horas, la nueva señal la sobrepasa en intensidad. Este aumento en intensidad de la nueva señal no se observa para el sPEEK 4024, relacionado a un menor nivel de sulfonación, en comparación con el resto de los materiales.

Lo anterior demuestra que la intensidad de las bandas de absorción relacionadas con ácido sulfónico aumentan con el tiempo de reacción, lo que podría relacionarse con un grado de sulfonación creciente y que a su vez concuerda con reportes previos [54,55]. Con el propósito de evaluar el cambio semi-cuantitativo del grupo de ácido sulfónico, se compararon las intensidades de las señales de absorción características de los estiramientos O=S=O (en 1080 cm^{-1}) y S-O (en 709 cm^{-1}) con señales de absorción de grupos presentes en la cadena principal del polímero como referencia (aquellas que no cambian durante la reacción de sulfonación), como la de 1957 cm^{-1} que corresponde a los enlaces C=C aromáticos y la señal en 1653 cm^{-1} correspondiente al estiramiento del grupo carbonilo, C=O [54]. Los resultados se resumen en la Tabla 7, donde se muestran las relaciones entre I_{1080}/I_{ref1} , I_{709}/I_{ref1} , I_{1080}/I_{ref2} e I_{709}/I_{ref2} donde I_{1080} e I_{709} son las intensidades de las señales que corresponden a los enlaces O=S=O y S-O; mientras que I_{ref1} e I_{ref2} son las intensidades de la señal del C=C aromático en 1597 cm^{-1} y de la señal del enlace C=O en 1653 cm^{-1} [54]. En todos los casos se observa que la relación de intensidades incrementa respecto al tiempo de reacción. En el sPEEK 4024, la relación de intensidades es menor en comparación con las otras membranas, relacionado nuevamente con un nivel de sulfonación más bajo. La tendencia en nivel de sulfonación resulta de la siguiente manera: sPEEK 4024 < sPEEK 701 < sPEEK 703 < sPEEK 702 < sPEEK 704 < sPEEK 705.

Tabla 7. Relación de intensidades entre bandas características para sPEEK a distintas horas de reacción

	$\frac{I_{1080}}{I_{ref1}}$ $\frac{O=S=O}{1597\text{ cm}^{-1}}$ $\frac{C=C}{1597\text{ cm}^{-1}}$	$\frac{I_{1709}}{I_{ref1}}$ $\frac{S-O}{1597\text{ cm}^{-1}}$ $\frac{C=C}{1597\text{ cm}^{-1}}$	$\frac{I_{1080}}{I_{ref2}}$ $\frac{O=S=O}{1653\text{ cm}^{-1}}$ $\frac{C=O}{1653\text{ cm}^{-1}}$	$\frac{I_{1709}}{I_{ref2}}$ $\frac{S-O}{1653\text{ cm}^{-1}}$ $\frac{C=O}{1653\text{ cm}^{-1}}$
sPEEK 701	0.19	0.06	0.61	0.19
sPEEK 702	0.30	0.09	1.06	0.34
sPEEK 703	0.21	0.08	0.79	0.32
sPEEK 704	0.47	0.12	1.73	0.44
sPEEK 705	0.60	0.16	2.34	0.64
sPEEK 4024	0.09	0.05	0.26	0.15

4.1.2 Análisis termogravimétrico (TGA)

La curva de TGA (Figura 23) confirma la estabilidad térmica del PEEK, donde se observa una única etapa de degradación hasta temperaturas de $\sim 500\text{ }^{\circ}\text{C}$. En las curvas termogravimétricas para el sPEEK con distintos tiempos de sulfonación se pueden distinguir claramente tres regiones importantes de pérdida de masa. La primera pérdida ocurre debajo de $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ relacionada a la evaporación de agua que se encuentra absorbida en la superficie de la muestra; la segunda cerca de los $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ se atribuye a la pérdida de los grupos $-\text{SO}_3\text{H}$; y por último una pérdida alrededor de $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ que corresponde a la degradación de la cadena polimérica [56]. Como es de esperarse, la sulfonación afecta la estabilidad térmica del polímero y la temperatura de descomposición de la cadena principal de sPEEK es más baja que la de PEEK, como consecuencia de la degradación catalítica de la cadena principal causada por el grupo ácido [52], desplazando el inicio de descomposición a un rango de temperatura de 290 a $305\text{ }^{\circ}\text{C}$. En el polímero sulfonado a $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ y 24 h , esta pérdida comienza a una mayor temperatura, $315\text{ }^{\circ}\text{C}$. Lo anterior confirma que el PEEK sulfonado a $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ mantiene una estabilidad en un amplio intervalo de temperatura, la cual está por encima de la temperatura de operación común para PEMFC (80 - $120\text{ }^{\circ}\text{C}$).

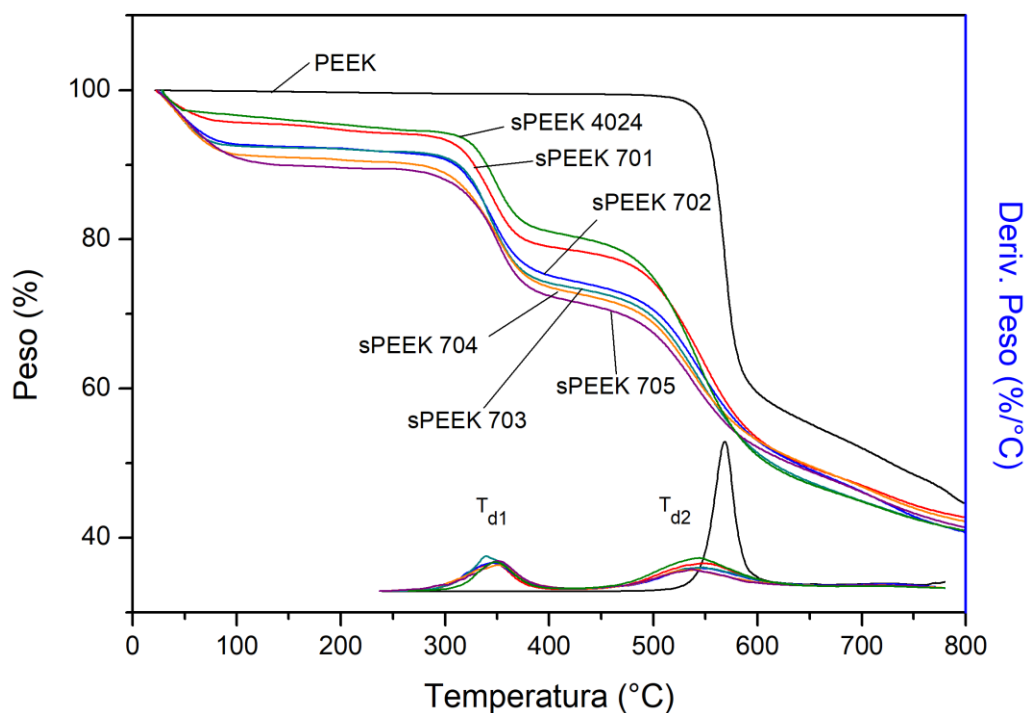


Figura 23. Curvas TGA de sPEEK

A partir del análisis de TGA se determinó el grado de sulfonación (DS) del sPEEK. Este método considera que la segunda etapa de pérdida de masa a temperaturas que oscilan entre el inicio y final de T_{d1} se debe en su totalidad a la liberación de grupos $-SO_3H$ [52]. En la Tabla 8 se presentan los valores obtenidos de DS para el sPEEK con distintos tiempos de sulfonación.

Tabla 8. Parámetros obtenidos a partir de análisis de TGA

Muestra	Degradación del grupo $-SO_3H$			Degradación de la cadena polimérica		DS (calculado de TGA) (%)
	Pérdida peso (%)	T de inicio de descomposición (°C)	T_{d1} (°C) (Degradación máxima)	T de inicio de descomposición (°C)	T_{d2} (°C) (Degradación máxima)	
PEEK	-	-	-	544	568	-
sPEEK 701	15.5	305	346	480	547	66
sPEEK 702	17.0	305	345	490	543	74
sPEEK 703	17.8	305	339	490	547	78
sPEEK 704	17.9	295	351	490	541	79
sPEEK 705	17.8	290	351	490	537	78
sPEEK 4024	13.7	315	348	478	544	57

Para tiempos de reacción bajos (sPEEK 701 y sPEEK 702), se observa una tendencia de aumento en el valor de DS con el tiempo de sulfonación (de 66 a 74 %). A partir de 3 h de reacción (sPEEK 703, sPEEK 704 y sPEEK 705) el DS permanece casi constante (DS ~78 %). Para el sPEEK sulfonado a 40 °C y 24 h de reacción, el DS es menor (DS ~57 %), con respecto a todos los materiales obtenidos a 70 °C, indicando que la temperatura promueve mayor nivel de sulfonación desde tiempos bajos de reacción.

4.1.3 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

En los termogramas de DSC mostrados en la Figura 24 se observa una transición alrededor de 150 °C para PEEK y de 194-226 °C para los materiales sulfonados, que corresponde a un claro comportamiento de relajación para considerarse como transición vítrea del polímero y que además coincide con los valores reportados en la literatura [10,52,57,58]. La segunda transición endotérmica alrededor de 240 °C, que se observa claramente en sPEEK 704 y sPEEK 705, se ha atribuido a la fusión de los dominios cristalinos de la cadena polimérica [33,52,59].

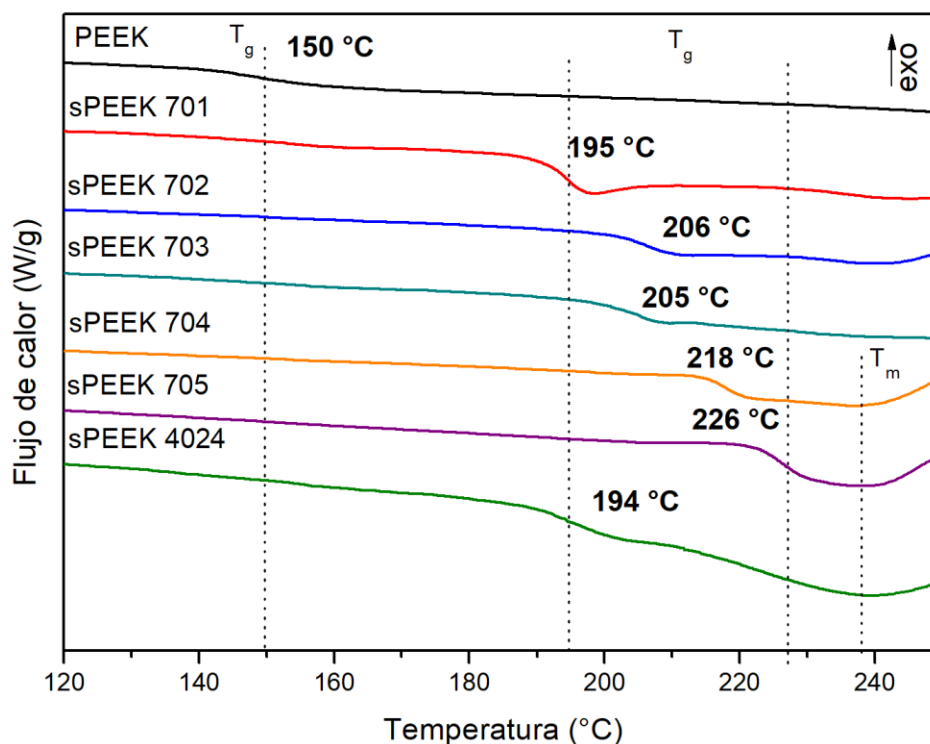


Figura 24. Termogramas DSC de PEEK y sPEEK

La tendencia general observada es que la T_g aumenta con la introducción gradual de grupos $-\text{SO}_3\text{H}$ en el polímero, proporcional al tiempo de reacción. Los valores de T_g del sPEEK ocurren en el intervalo de 194-226 °C dependiendo del DS, en congruencia con los resultados previamente discutidos. Para la muestra sPEEK 705 la introducción del grupo $-\text{SO}_3\text{H}$ en la cadena polimérica incrementó el valor de T_g hasta en ~ 76 °C más, con respecto al PEEK sin sulfonar (150 °C). Este aumento se relaciona con el incremento en la rigidez del polímero promovido por la introducción de grupos sulfónicos en los anillos fenilo entre los dos oxígenos de éter. Los grupos sulfónicos pueden interactuar intermolecularmente mediante puentes de hidrógeno con otros grupos sulfónicos (efecto ionómero) (ver Figura 25) o con los grupos $-\text{CO}$ de la cetona de la cadena principal del polímero. Estas interacciones intermoleculares dificultan la rotación interna de los anillos de fenilo sulfonado en comparación con el PEEK no sulfonado. Además la introducción de este grupo pendiente voluminoso restringe la movilidad a la cadena polimérica, lo que conduce a una T_g más elevada [1,10,57,58,60–62]. Sin embargo, el aumento en T_g observado para todos los polímeros, no tiene un efecto negativo en el material para su aplicación como membrana tipo PEM, por el contrario, podría ser beneficioso, para mantener la integridad mecánica y la estabilidad térmica de la membrana a las temperaturas comunes de operación de una PEMFC.

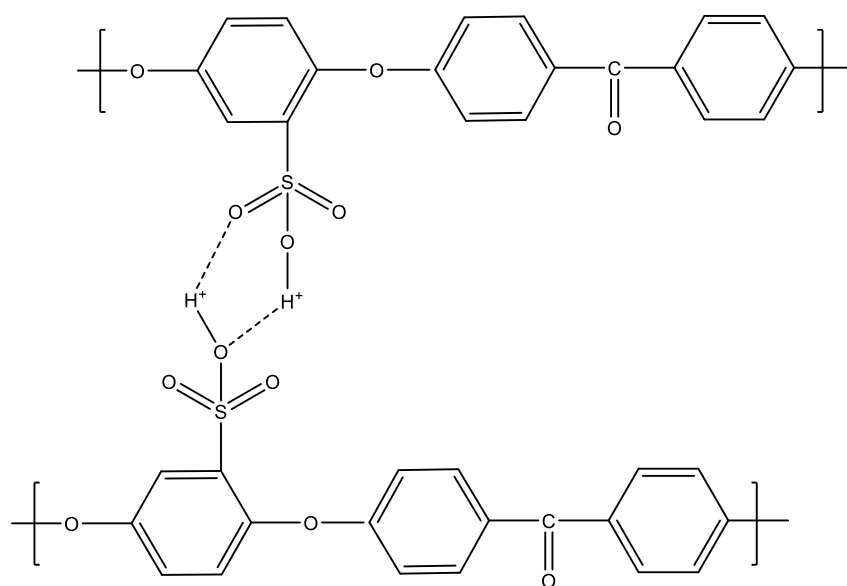


Figura 25. Interacción por puentes de hidrógeno entre grupos de ácido sulfónico en sPEEK, imagen adaptada de [63]

4.1.4 Resonancia magnética nuclear (RMN)

4.1.4.1 Resonancia magnética nuclear de protón (^1H RMN)

El análisis de RMN para sPEEK se llevó a cabo para confirmar la sulfonación del polímero y como otro método para calcular el DS. Además del PEEK, en los materiales de sPEEK 701 y sPEEK 4024, la solubilidad en disolventes orgánicos comunes (DSMO deuterado) es muy limitada debido a los bajos niveles de sulfonación. Por esta razón, solo fue posible analizar los materiales sulfonados de 2 a 5 horas. En la Figura 26 se muestran los espectros de ^1H RMN del sPEEK.

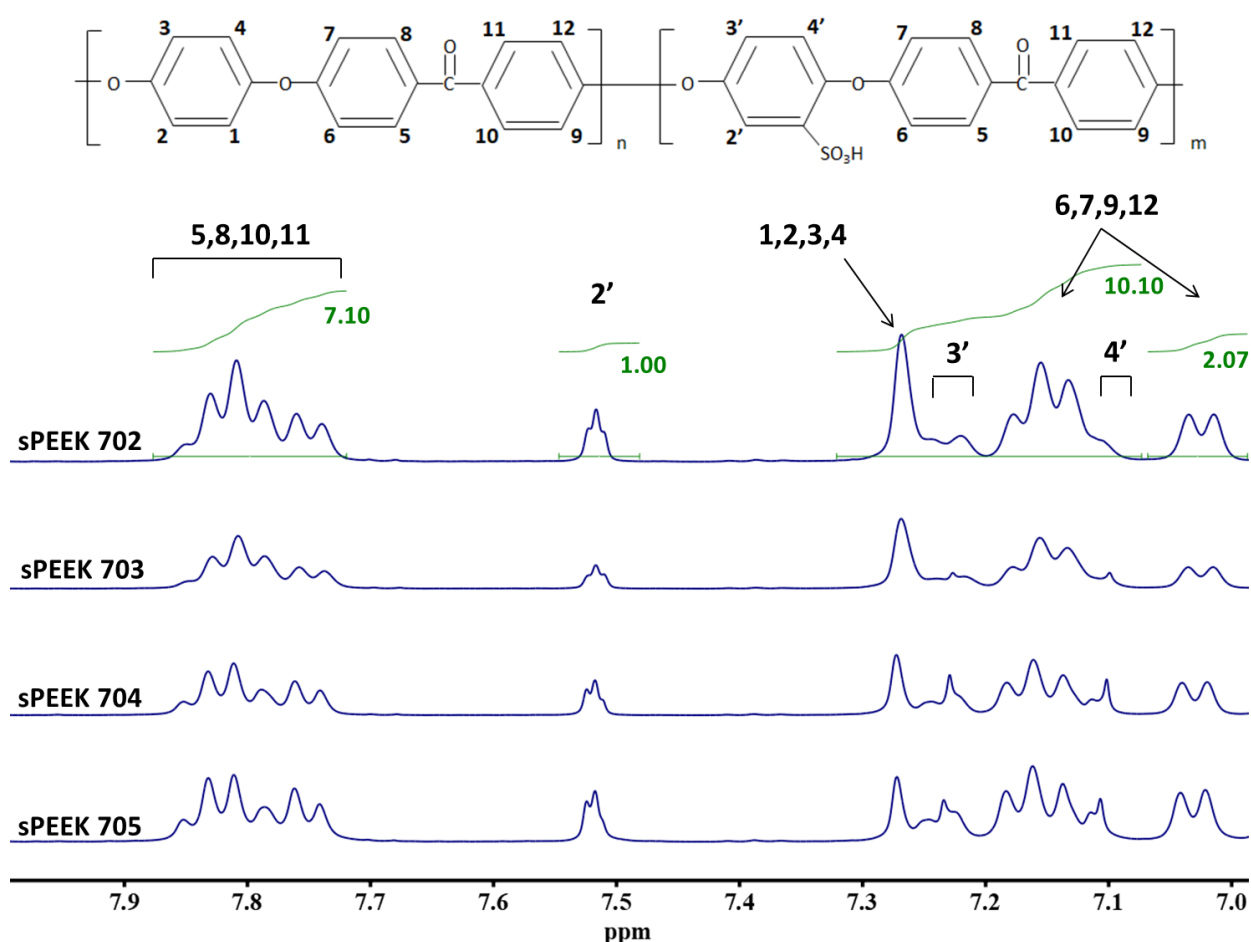


Figura 26. Espectro ^1H RMN de sPEEK a distintos tiempos de reacción

Es posible observar en todos los casos que la presencia del grupo $-\text{SO}_3\text{H}$ causa un desplazamiento significativo del protón H_2' hacia campo bajo, aproximadamente a ~ 7.5 ppm, en comparación con los protones H_3' y H_4' en el anillo de la hidroquinona. La señal que aparece como un singulete en 7.27 ppm corresponde a los protones H_3 y H_4 de las unidades de sPEEK que no han sido sulfonadas. La intensidad de esta señal disminuye conforme aumenta el tiempo de reacción. Simultáneamente, aparecen dos señales que aumentan en intensidad, y están asociadas con el anillo de la hidroquinona. En ~ 7.24 ppm H_3' se observa como un doble de dobletes (no bien resuelto), mientras que H_6 y H_7 aparecen como un doblete en ~ 7.0 ppm, que fueron desplazados hacia campo alto debido a la proximidad con el grupo sulfónico [10,52].

La integración del pico H_2' en relación con la integración de los picos correspondientes al resto de los protones de los espectros es útil para calcular el DS de acuerdo a la metodología descrita en la sección experimental, los resultados de la integración de las señales y su correspondiente valor de DS son reportados en la Tabla 9. Los valores obtenidos muestran una clara tendencia de aumento en el DS con el tiempo de reacción. Para tiempos de 2 y 3 horas resultan en grados de sulfonación similares (52 y 56%), mientras que para tiempos más largos (4 y 5 horas), la sulfonación procede más rápidamente y el grado de sulfonación aumenta considerablemente, alcanzando valores más altos, hasta de 74% (para sPEEK 705).

Tabla 9. DS calculado a partir de integración de área de pico de los espectros ^1H RMN de sPEEK a distintos tiempos de reacción y % DS

Muestra	Valores de integración del área de pico				DS (calculado de ^1H RMN) (%)
	$\text{H}_{5,8,10,11}$	H_2'	$\text{H}_{1-4,3',4',6,7,9,12}$	$\text{H}_{6,7}$	
sPEEK 702	7.10	1	10.10	2.07	56
sPEEK 703	7.70	1	11.68	2.05	52
sPEEK 704	5.92	1	8.52	2.07	65
sPEEK 705	5.27	1	7	2.02	74

4.1.4.2 Resonancia magnética nuclear de carbono-13 (^{13}C RMN)

Para evaluar las diferencias observadas en ^1H RMN, se realizó también la caracterización por ^{13}C RMN. En la Figura 27 se muestran los espectros ^{13}C RMN del sPEEK 702, sPEEK 703 y sPEEK 704. Todos los espectros muestran las señales características del sPEEK, sin embargo, el material sulfonado a 3 horas de reacción presenta una señal adicional en 207 ppm, que en conjunto con la señal en ~ 193.6 ppm indican que hay más de un tipo de C=O presente. Lo anterior sugiere que en el sPEEK 703, el grupo sulfónico se introdujo en más de una posición en algunas unidades repetitivas.

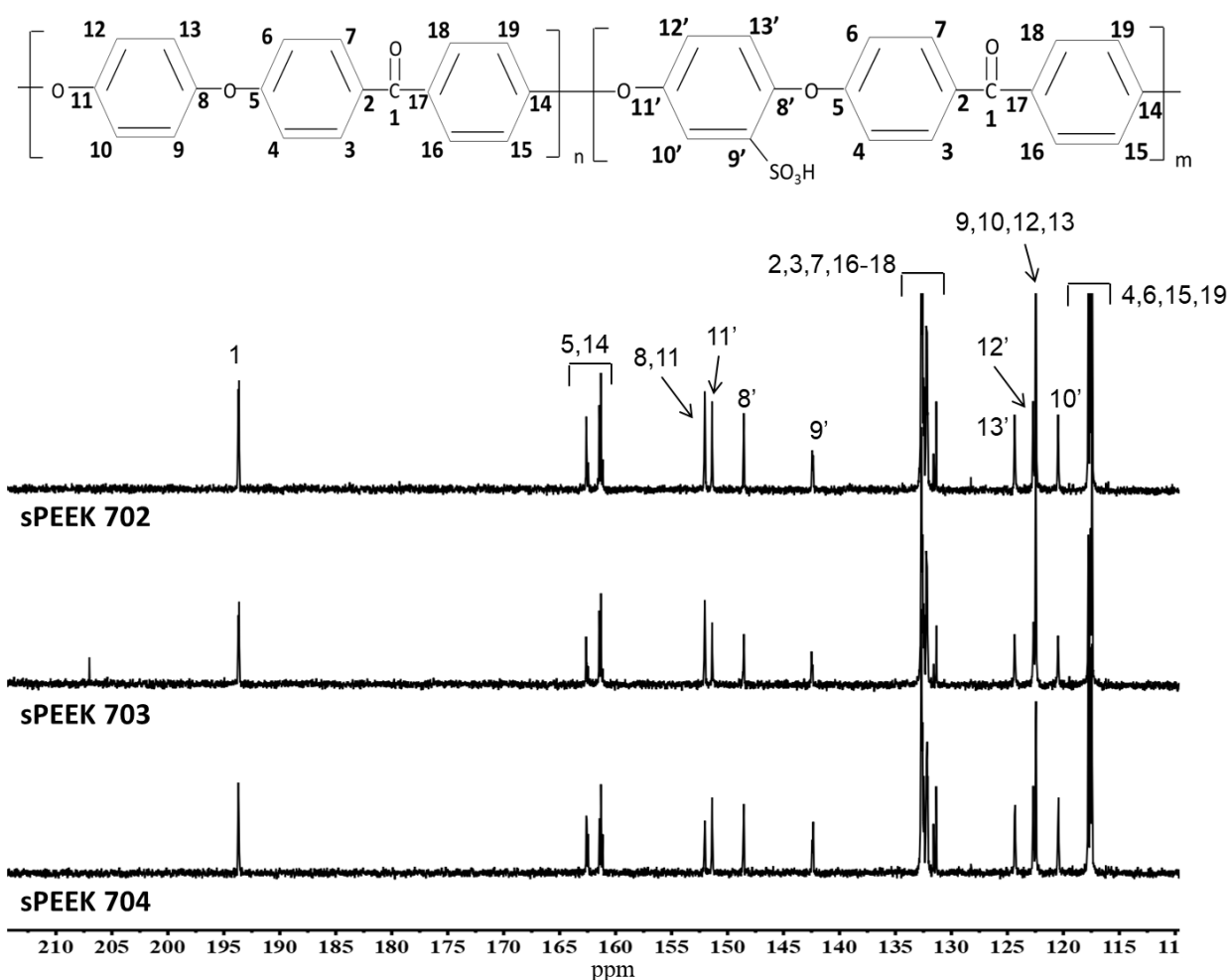


Figura 27. Espectro ^{13}C RMN de sPEEK 702, sPEEK 703 y sPEEK 704

Como ya se mencionó anteriormente, la sulfonación es una reacción de sustitución electrofílica, y el sitio más activo está determinado por su densidad electrónica. En el caso del PEEK, la sustitución ocurrirá preferentemente en cualquiera de los cuatro sitios químicamente equivalentes del anillo de la hidroquinona, ya que en los otros dos anillos aromáticos es menos probable debido a la densidad electrónica reducida causada por la cercanía al carbonilo electroatrayente. Bajo condiciones de sulfonación comunes (temperatura ambiente y usando H_2SO_4 como agente sulfonante) solo se introduce un grupo $-\text{SO}_3\text{H}$ por unidad repetitiva (sustitución de primer tipo). Sin embargo a temperaturas mayores y/o tiempos de reacción más largos, se ha sugerido que la sustitución puede ocurrir en cualquiera de los otros dos anillos aromáticos (anillos adyacentes al grupo carbonilo) debido al efecto electro-atrayente del grupo $-\text{SO}_3\text{H}$ que reduce la reactividad del anillo de la hidroquinona [29,51], dando lugar a la sustitución de segundo tipo como se muestra en la Figura 28.

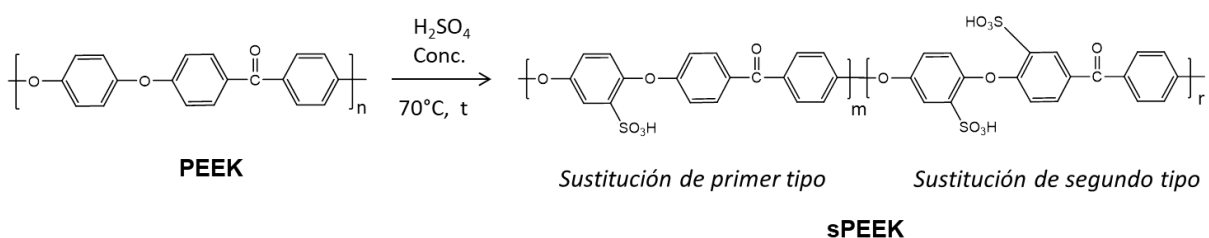


Figura 28. Esquema de reacción de sulfonación de primer y segundo tipo

Los resultados obtenidos en este estudio, a partir de los espectros de ^{13}C RMN, sugieren que la sulfonación puede ocurrir en más de un sitio por unidad repetitiva del polímero desde 3 horas de reacción a 70°C . Resultados similares fueron reportados por Huang y col. [51], donde se observó que la sustitución de segundo tipo ocurrió a partir de 5 horas de reacción a una temperatura menor (55°C), lo cual no ocurrió a temperaturas menores y el mismo tiempo de reacción, destacando la importancia de la temperatura en la reacción.

4.1.5 Grado de sulfonación de sPEEK

El comparativo en los valores de DS obtenidos por TGA y ^1H RMN para los polímeros sulfonados se muestra en la Figura 29. De manera general, por ambas técnicas se observa una tendencia clara, de que el DS aumenta con el tiempo de

reacción, aunque los valores obtenidos presentan algunas diferencias entre ellos; que se atribuyen a la precisión de cada técnica y los criterios para su estimación. Los valores de DS calculados a partir de TGA están ligeramente sobreestimados, probablemente debido a que la medición térmica se lleva a cabo en condiciones dinámicas (no en equilibrio térmico) con rampa de calentamiento de 10 °C/min. Además, se asume que la pérdida de masa cercana a los 300 °C corresponde solo a los grupos de ácido sulfónico presentes en la muestra, cuando es posible que pequeñas cantidades de ruptura de cadena en los enlaces del carbonilo y el éter sulfonado pueden estar también involucrados en el primer paso de degradación [52].

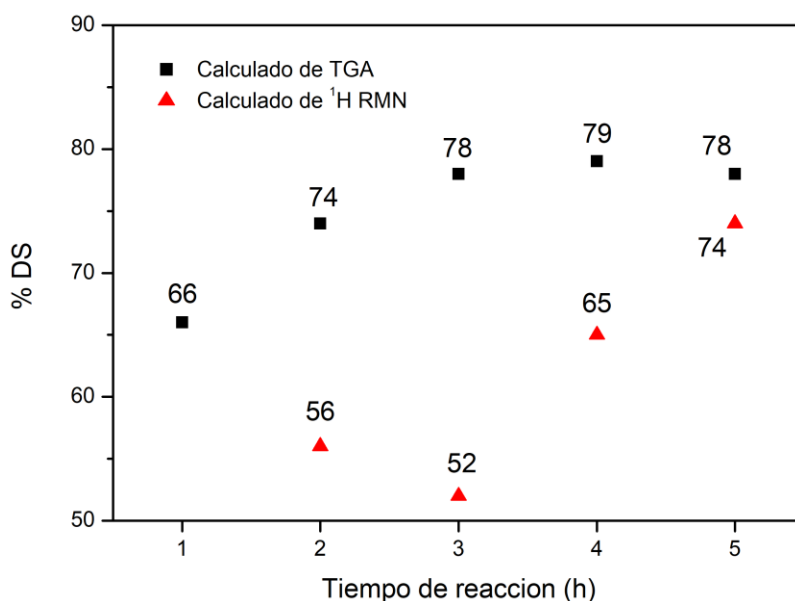


Figura 29. DS vs tiempo de reacción calculado a partir de TGA y ¹H RMN

A partir de este punto, por ser ¹H RMN una técnica con mayor precisión, se consideran los valores de DS de 56%, 52%, 65% y 74% para las muestras sPEEK 702, sPEEK 703, sPEEK 704 y sPEEK 705, respectivamente.

Es importante mencionar que la reacción a menor temperatura y mayor tiempo (sPEEK 4024) se realizó para tener una condición diferente en el diseño de experimentos y además, representa las condiciones de sulfonación comúnmente reportadas en la literatura. Se observó que el PEEK sulfonado bajo estas condiciones muestra un DS por debajo del sPEEK 701, reafirmando la importancia de la temperatura de reacción, para lograr niveles de sulfonación altos con tiempos cortos de reacción.

4.1.6 Pruebas de solubilidad

El PEEK es un polímero altamente cristalino que es completamente soluble únicamente en ácidos fuertes a temperatura ambiente. Se presume que la dificultad para disolver PEEK radica en superar las fuerzas intercrystalinas. La sulfonación modifica la estructura química, alterando la cristalinidad, y como resultado la solubilidad mejora. El PEEK con alto grado de sulfonación es soluble en varios disolventes orgánicos polares fuertes como DMF, DMA y DMSO [10,55].

La solubilidad del sPEEK para todas las condiciones de reacción se evaluó en diferentes disolventes comunes para determinar el más adecuado para la posterior preparación de membranas. En la Tabla 10 se muestran los resultados obtenidos.

Tabla 10. Pruebas de solubilidad para sPEEK

Muestra	Agua	DMF	DMA	DMSO	THF
sPEEK 701	/	-	+	-	/
sPEEK 702	/	+	+	+	/
sPEEK 703	/	+	+	+	/
sPEEK 704	/	+	+	+	/
sPEEK 705	/	+	+	+	/

+ : soluble, - : parcialmente soluble, / : no soluble

Todos los polímeros sulfonados presentaron solubilidad en la mayoría de los disolventes polares: DMF, DMA y DMSO, con excepción de THF. En las pruebas donde los polímeros mostraron solubilidad parcial se pueden observar algunos residuos fibrosos en la solución del polímero diluido. Estos residuos son probablemente los agregados de la red de PEEK cristalino. Cuando el grado de sulfonación es lo suficientemente alto, se puede suponer que los dominios cristalinos del PEEK se pueden disolver por completo. En este caso, la principal interacción entre las cadenas amorfas de sPEEK son las fuerzas electrostáticas entre los grupos sulfónicos, que pueden ser minimizadas por moléculas altamente polares. Esta es la razón por la que el PEEK altamente sulfonado puede ser completamente soluble en agua [51]. Las muestras de sPEEK 704 y 705, que tienen los grados de sulfonación más altos, presentaron hinchamiento al sumergirlos en agua, lo que podría limitar su durabilidad como membrana en PEMFC, que opera con niveles de humedad relativamente altos. Con excepción

del sPEEK 701, fue posible obtener membranas de todos los materiales con características físicas adecuadas utilizando DMF como disolvente.

4.1.6.1 Efecto del disolvente en las membranas

Varios autores [1,27,28,64] sugieren que el disolvente tiene un efecto importante en la disminución de la capacidad de retención de agua y conductividad protónica de las membranas preparadas por casting, particularmente al utilizar DMF, en comparación con otros disolventes como DMSO, DMA y NMP. El DMF es particularmente propenso a formar puentes de hidrógeno con los grupos $-\text{SO}_3\text{H}$, lo cual bloquearía a los protones del grupo sulfónico excluyéndolos de la transferencia de carga y causando una disminución de la conductividad protónica. En la Figura 30 se esquematiza la posible interacción entre sPEEK y DMF.

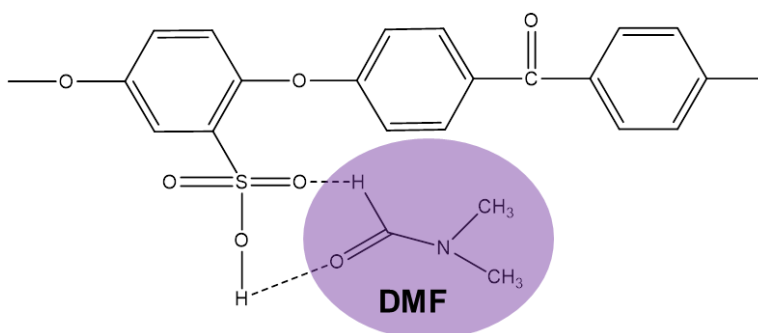


Figura 30. Posibles interacción entre el grupo $-\text{SO}_3\text{H}$ del sPEEK y DMF, imagen adaptada de [27,28]

Para contrarrestar este efecto, se puede llevar a cabo un proceso de activación de las membranas y remover el disolvente remanente. Este proceso consiste en la inmersión de las membranas en una solución diluida de H_2SO_4 . El ácido reacciona con el DMF, que resulta en su descomposición en sales de dimetilamina y ácido fórmico, este último se descompone en agua y CO_2 , lo que lleva a su eliminación de las muestras después de un tratamiento a largo plazo [28,64]. En la Figura 31 se muestra la reacción entre DMF y H_2SO_4 .

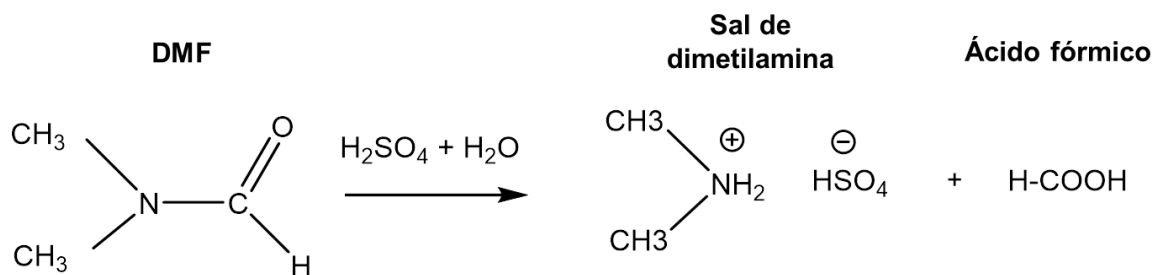


Figura 31. Esquema de reacción para la descomposición de DMF en presencia de H_2SO_4 , imagen adaptada de [28]

Se ha reportado que para membranas sometidas a un proceso de activación (remoción del disolvente), su desempeño en términos de conductividad protónica es muy similar al de membranas obtenidas utilizando otros disolventes comunes. Las diferencias mínimas en los valores de conductividad, se han atribuido a diferencias en la morfología, como lo es la nanoestructura derivada por el efecto del disolvente utilizado [64,65].

4.2 Caracterización fisicoquímica de GO, rGO y srGO

4.2.1 Espectroscopía FT-IR de GO, rGO y srGO

El GO obtenido por síntesis química a partir de grafito, se analizó usando FT-IR para determinar la formación de grupos que contienen oxígeno, como carbonilo ($C=O$), hidroxilo ($-OH$), carboxilo ($-COOH$), así como grupos epóxido.

El espectro FT-IR del GO en la Figura 32 muestra una banda ancha en la región $3000-3700\text{ cm}^{-1}$ característica del estiramiento $O-H$ de grupos $-OH$. En GO, la presencia de este grupo se ha atribuido a los enlaces de hidrógeno intermoleculares debido a $-OH$ en la superficie del GO [66]. El espectro también muestra bandas en 1730 , 1630 , 1400 y 1060 cm^{-1} que corresponden al estiramiento de los enlaces $C=O$ de los grupos carbonilo, a la vibración del enlace $C=C$ asociado a anillos aromáticos dentro del esqueleto de carbono de la estructura de GO (enlaces $CC\text{ sp}^2$ que permanecen sin oxidar), a la vibración del enlace $C-OH$ del grupo carboxilo y al estiramiento de los enlaces $C-O-C$ de los grupos epóxido, respectivamente [67,68].

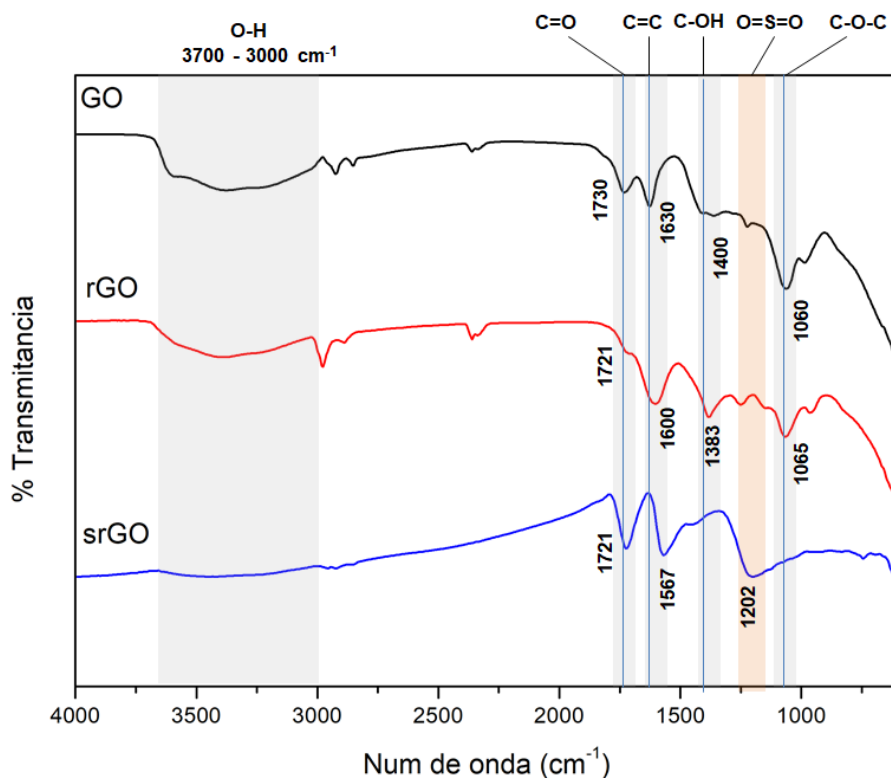


Figura 32. Espectros FT-IR de GO, rGO y srGO

El espectro del rGO muestra algunas diferencias en contraste con el espectro del GO. Se observa un desplazamiento y disminución en la intensidad de la banda en 1721 cm^{-1} en comparación con el GO, sugiriendo la remoción de algunos grupos carbonilo, la señal se aprecia como un pequeño hombro atribuido a los grupos C=O restantes que se encuentran en el rGO. Los picos en 1383 y 1065 cm^{-1} están asociados con la vibración y el estiramiento de los enlaces C-OH y C-O-C, respectivamente, de los grupos carboxilo y epóxido que permanecen, incluso después de la reacción de reducción [49]. Para la banda en 1065 cm^{-1} , también se observa una disminución en la intensidad después de la reducción, sugiriendo la remoción de grupos epóxido.

La modificación por sulfonación del rGO se confirma con la aparición de una nueva banda en 1202 cm^{-1} en el espectro del srGO, que corresponde al estiramiento simétrico y asimétrico de los grupos O=S=O del grupo de ácido sulfónico. La banda asociada al enlace C=C sufre un desplazamiento hacia 1567 cm^{-1} y la correspondiente al enlace C=O se hace más visible en 1721 cm^{-1} .

4.2.2 Espectroscopía RAMAN de grafito, GO, rGO y srGO

Los cambios estructurales en GO, rGO y srGO fueron evaluados mediante RAMAN y los espectros se muestran en la Figura 33. Como comparativo se incluye también el espectro obtenido para grafito (inserto).

Para GO las bandas D y G se observaron en $\sim 1350\text{ cm}^{-1}$ y $\sim 1590\text{ cm}^{-1}$, respectivamente; las mismas bandas son observadas casi en la misma posición para grafito (inserto) ($D = \sim 1350\text{ cm}^{-1}$ y $G = \sim 1580\text{ cm}^{-1}$), estos valores son consistentes con los reportados en la literatura [7,69]. La banda G está asociada al grado de ordenamiento de la red en la estructura con hibridación sp^2 que a su vez representa la simetría y cristalinidad de los materiales de carbón, la cual es de mayor intensidad en grafito; mientras que la banda D está relacionada a los defectos en la estructura y el desorden introducido en la red de carbono, debido a la presencia de los grupos funcionales que contienen oxígeno. La intensidad de esta banda aumenta considerablemente después del proceso de oxidación para GO.

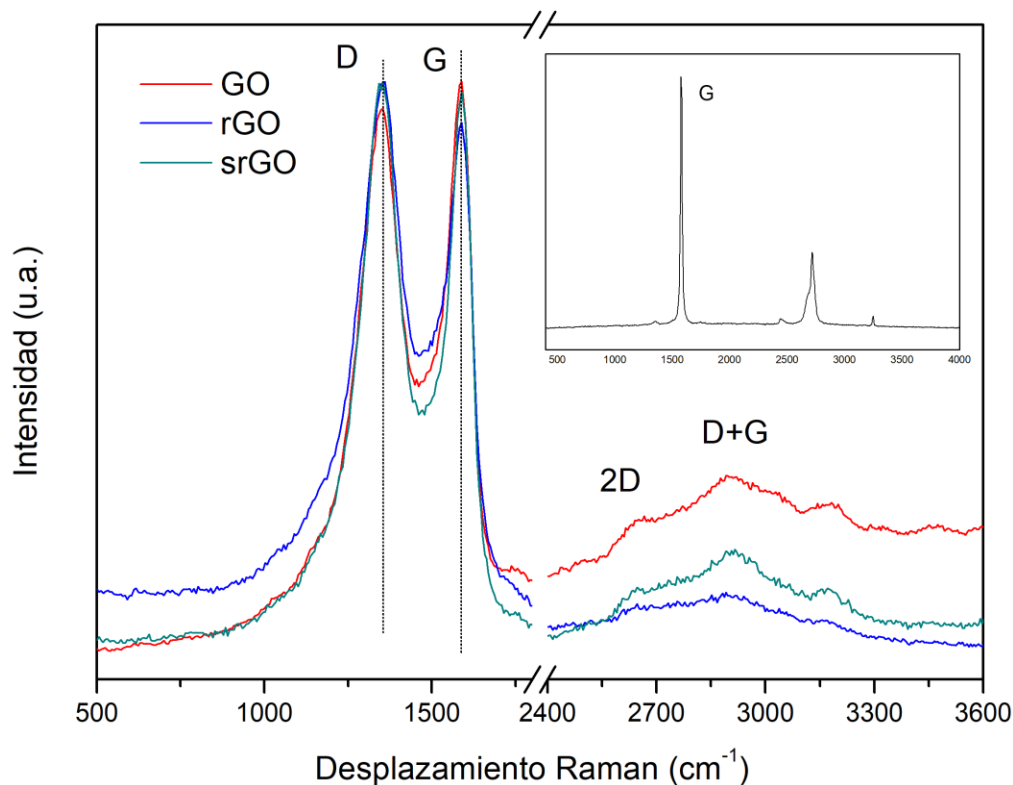


Figura 33. Espectros Raman de GO, rGO, srGO y grafito (inserto)

Después de la reducción, la relación de intensidades de la banda D y G aumenta ligeramente en comparación con el GO ($GO I_D/I_G=0.95$; $rGO I_D/I_G=1.06$). Este aumento indica que se han incorporado más defectos estructurales en rGO después de la reducción de GO [70]. La remoción de los grupos funcionales, seguido de un reordenamiento de los carbonos vecinos forman una red de pentágonos y heptágonos que conlleva a una estructura con alteraciones en su ordenamiento, y se ve reflejado en un aumento en la intensidad de la banda D [49]. Con la sulfonación, el valor de I_D/I_G disminuye en relación con rGO ($srGO I_D/I_G=1.03$), esto sugiere que posterior a la sulfonación, hay un reacomodo adicional de los enlaces C-C de la estructura resultando en una estructura más ordenada que el rGO o que incluso se pudo haber reducido aún más el plano basal produciendo más dominios de carbono sp^2 pero de menor tamaño, gracias a que la introducción del grupo sulfónico remueve o desplaza algunos de los grupos funcionales oxigenados remanentes en el rGO [7], como se observa en la Figura 34.

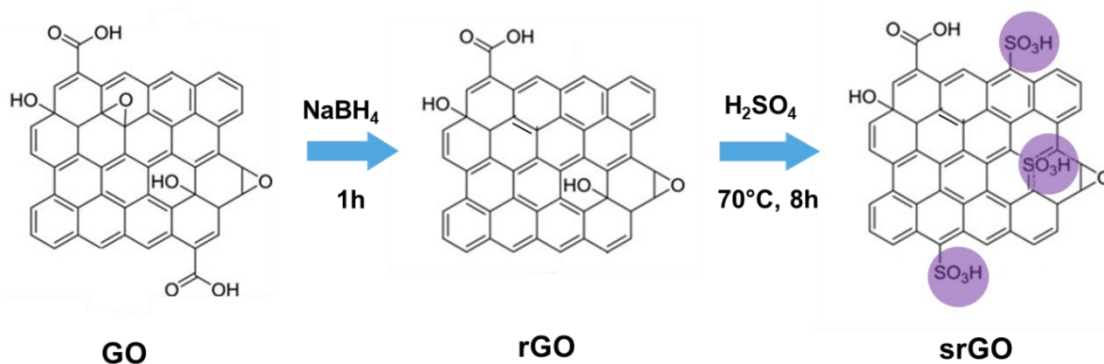


Figura 34. Representación esquemática de rGO y srGO, imagen adaptada de [71]

4.2.3 Difracción de rayos X de grafito, GO, rGO y srGO

Los difractogramas de grafito, GO, rGO y srGO se muestran en la Figura 35. Para el grafito se observa un pico en 26.56° en escala 2θ , que corresponde al plano (002) y un pico de menor intensidad en 54.6° correspondiente al plano (004) de C (JCPDS 41-1487). La obtención de GO, como consecuencia del proceso de oxidación, se confirma con el desplazamiento de la señal a valores de 10.9° en 2θ , que corresponde al plano (001). Este desplazamiento se relaciona con la expansión de las láminas debida a la intercalación de grupos funcionales (principalmente hidroxilo, carbonilo y epóxido) y a la disminución de la cristalinidad [49].

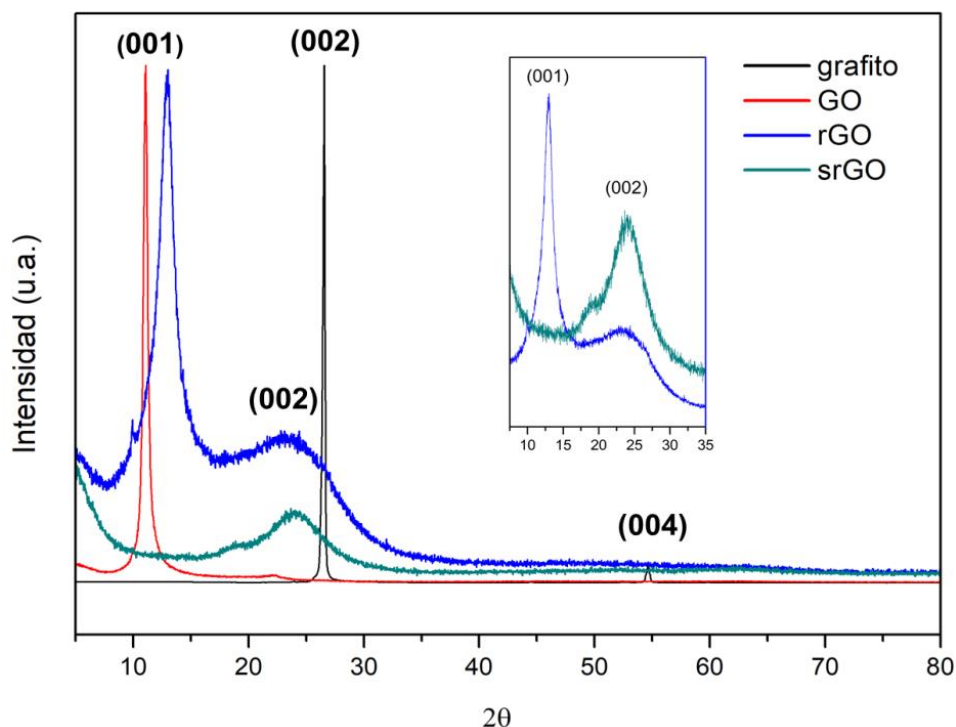


Figura 35. Difractogramas de grafito, GO, rGO y srGO

En el difractograma del rGO, la aparición del pico ancho en 23.8° en escala 2θ , correspondiente al plano (002) del C, sugiere la reducción parcial del GO. Similar que para el GO, se presenta un pico intenso relacionado al plano (001) aunque desplazado hacia $2\theta=13^\circ$, lo que sugiere que una fracción del material se mantiene como GO. Para el srGO, el pico en $2\theta=23.8^\circ$ se vuelve más angosto y de mayor intensidad (ver inserto), indicando un aumento en la cristalinidad del material debido al reapilamiento parcial de las láminas a través de interacciones π - π . Además, el pico en 13° presente en rGO, es prácticamente atenuado en srGO, indicando que durante la sulfonación una mayor cantidad de grupos funcionales son removidos, incluyendo los del plano basal [72]. Adicionalmente, se calcularon las distancias interplanares (espaciamento d) de los materiales a partir de la Ley de Bragg. Para el grafito se obtuvo un valor de $d=0.336$ nm, valor que aumentó a 0.799 nm en el GO, debido a la exfoliación de las láminas de grafeno y la intercalación de los grupos oxigenados entre ellas. Una vez reducido y sulfonado el material, los valores de d disminuyen a 0.379 y 0.371 nm, para rGO y srGO respectivamente, sugiriendo el reapilamiento parcial de las láminas de grafeno con estructura similar.

4.2.4 Análisis termogravimétrico de grafito, GO, rGO y srGO

La estabilidad térmica de grafito, GO, rGO y srGO fue examinada por análisis TGA. En la Figura 36 se observa que el grafito exhibe una pérdida de peso pronunciada a 600 °C una vez que se da el cambio a atmósfera de oxígeno. El GO y rGO se descomponen en tres etapas principales. Para GO, la primera pérdida hasta los 100-120 °C, está asociada con la liberación de moléculas de agua que se encuentran en la superficie o atrapadas entre las hojas de GO. La segunda pérdida de peso entre 160 a 230 °C, que comprende el 31% del peso total, se debe a la pérdida de grupos funcionales oxigenados menos estables, como los grupos hidroxilo y carbonilo. La menor pérdida de peso del 5%, está relacionada con grupos más estables que contienen oxígeno, cuya pirólisis produce CO y CO₂.

La curva del rGO muestra características similares pero con menores porcentajes de pérdida de peso en comparación con GO, particularmente en la segunda etapa, entre 130 a 230 °C, solo del 20% y corresponde a los grupos funcionales más lábiles que contienen oxígeno. Esto confirma la reducción de GO, disminuyendo el contenido total de grupos funcionales oxigenados en la estructura [73,74]. Probablemente, los grupos lábiles remanentes en la estructura carbonosa son los que aceleran la descomposición final del material al iniciarse en los 450 °C.

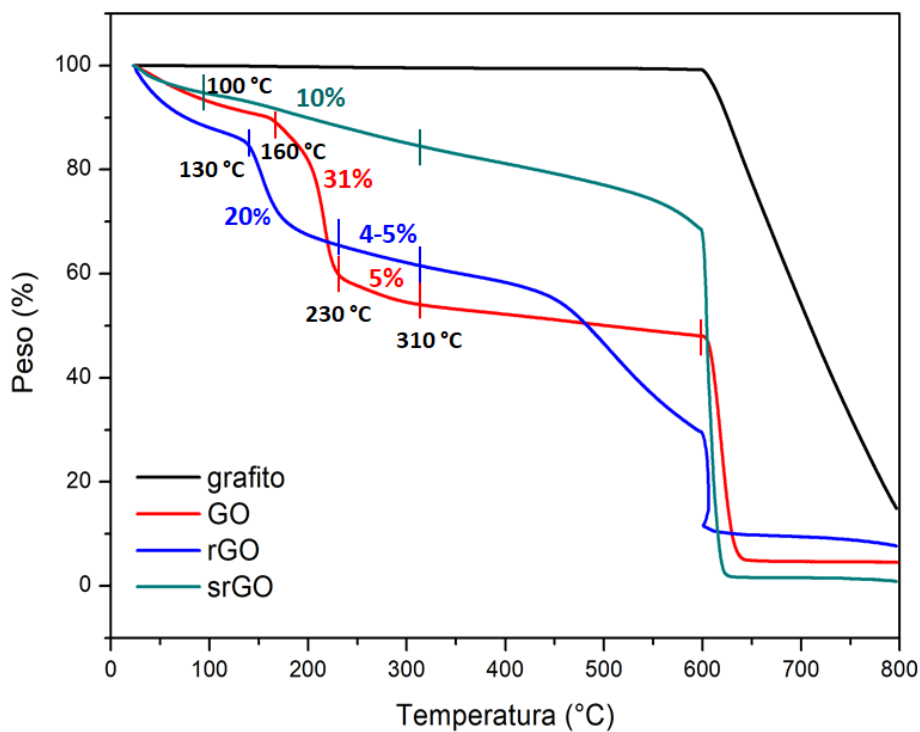
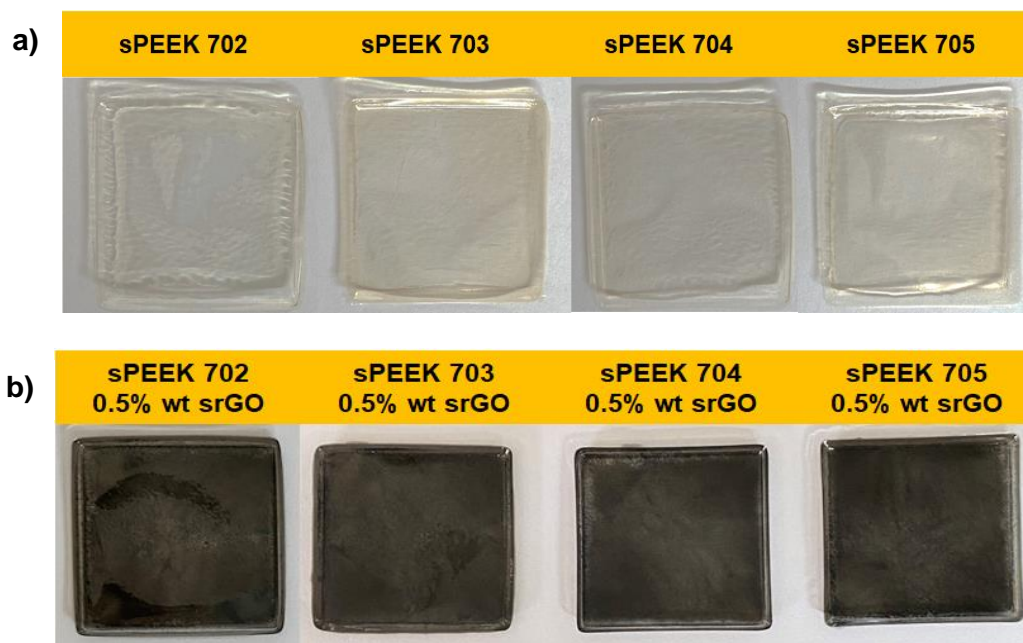


Figura 36. Termogramas de grafito, GO, rGO y srGO

Para srGO, en la misma región (segunda pérdida), la curva muestra una pérdida de solo el 10% hasta 310 °C, debido a la liberación del grupo $-\text{SO}_3\text{H}$ y algunos grupos más estables que contienen oxígeno que permanecieron después de la reacción de sulfonación, presentes en la estructura del srGO. La estabilidad térmica mejorada del material sulfonado confirma que durante el proceso de sulfonación gran parte de los grupos hidroxilo y epóxido unidos al plano basal del GO son removidos y/o reemplazados por grupos $-\text{SO}_3\text{H}$ [75].

4.3 Caracterización de las membranas

En la Figura 37 se muestran imágenes de las membranas obtenidas por casting. Las membranas de sPEEK para los distintos tiempos de reacción, muestran una apariencia muy similar con un aspecto homogéneo y transparente, de coloración ligeramente amarilla. Como se puede observar, las membranas compuestas de sPEEK/srGO con 0.5 y 2% en peso de srGO muestran una buena dispersión del relleno, gracias en parte a la buena estabilidad a largo plazo de las dispersiones de óxido de grafeno en DMF en comparación con otros disolventes comunes como THF y DMSO [76].



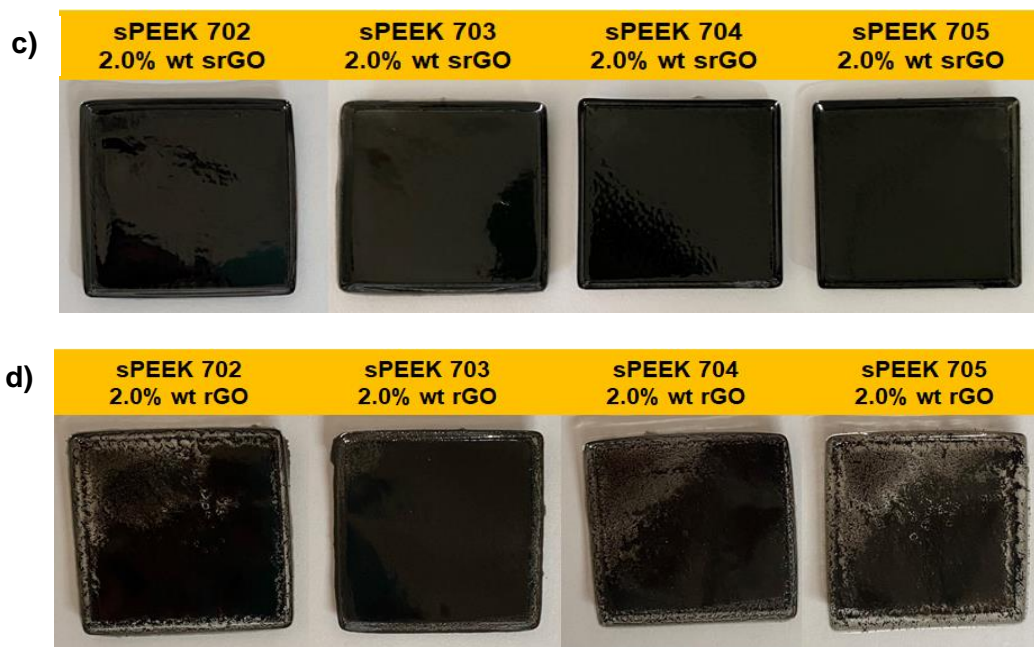


Figura 37. Membranas de sPEEK 702-705 (a), membranas compuestas sPEEK702-705/0.5% wt srGO (b), membranas compuestas sPEEK702-705/2% wt srGO (c) y membranas compuestas sPEEK702-705/2% wt rGO (d)

El srGO está uniformemente distribuido a través de la matriz polimérica debido a la buena interacción interfacial con sPEEK, la cual se atribuye a los puentes de hidrógeno entre el srGO y sPEEK, ya sea a través de la interacción de los grupos $-\text{SO}_3\text{H}$ en el srGO y los grupos polares ($-\text{O}-$, $\text{C}=\text{O}$) del sPEEK, los grupos oxigenados remanentes del GO y los grupos de ácido sulfónico del sPEEK o entre los grupos $-\text{SO}_3\text{H}$ que se encuentran en ambos materiales sulfonados [6]. En contraste, las membranas con rGO mostraron menor homogeneidad y la formación de aglomerados, debido a una inadecuada dispersión del material inorgánico, relacionado con una cantidad reducida de grupos funcionales oxigenados en el rGO, haciendo que el material sea más hidrófobo y como consecuencia no se logra una buena interacción con el disolvente polar.

En la Tabla 11 se reporta el espesor de las membranas obtenidas. Para las membranas de sPEEK, el espesor es muy similar para todos los tiempos de reacción ($50\text{-}56\ \mu\text{m}$). Estos valores son muy similares a los reportados en trabajos previos [3]. Para las membranas compuestas de sPEEK/2% rGO, se observa un ligero aumento en el espesor ($50\text{-}59\ \mu\text{m}$). Para las membranas compuestas con el material sulfonado, sPEEK/0.5% srGO y sPEEK/2% srGO, los espesores son muy similares que en las anteriores, y no se observa un cambio importante debido al contenido de srGO.

Tabla 11. Espesor de las membranas

Membrana	Espesor (μm)
sPEEK 702	56 \pm 7
sPEEK 703	52 \pm 11
sPEEK 704	52 \pm 4
sPEEK 705	50 \pm 11
sPEEK 702 / 2% rGO	50 \pm 11
sPEEK 703 / 2% rGO	58 \pm 9
sPEEK 704 / 2% rGO	69 \pm 7
sPEEK 705 / 2% rGO	65 \pm 19
sPEEK 702 / 0.5% srGO	59 \pm 6
sPEEK 703 / 0.5% srGO	57 \pm 8
sPEEK 704 / 0.5% srGO	62 \pm 4
sPEEK 705 / 0.5% srGO	61 \pm 7
sPEEK 702 / 2% srGO	59 \pm 6
sPEEK 703 / 2% srGO	63 \pm 12
sPEEK 704 / 2% srGO	55 \pm 5
sPEEK 705 / 2% srGO	57 \pm 8

4.3.1 Análisis termogravimétrico de las membranas

Para evaluar el efecto de la adición del relleno sobre la estabilidad térmica de las membranas, se realizó el análisis termogravimétrico para la serie de membranas compuestas de sPEEK 704 y sPEEK 705, con distinto contenido de rGO y srGO. En la Figura 38 se muestran los termogramas obtenidos y se incluyen también los termogramas de las membranas sin modificar.

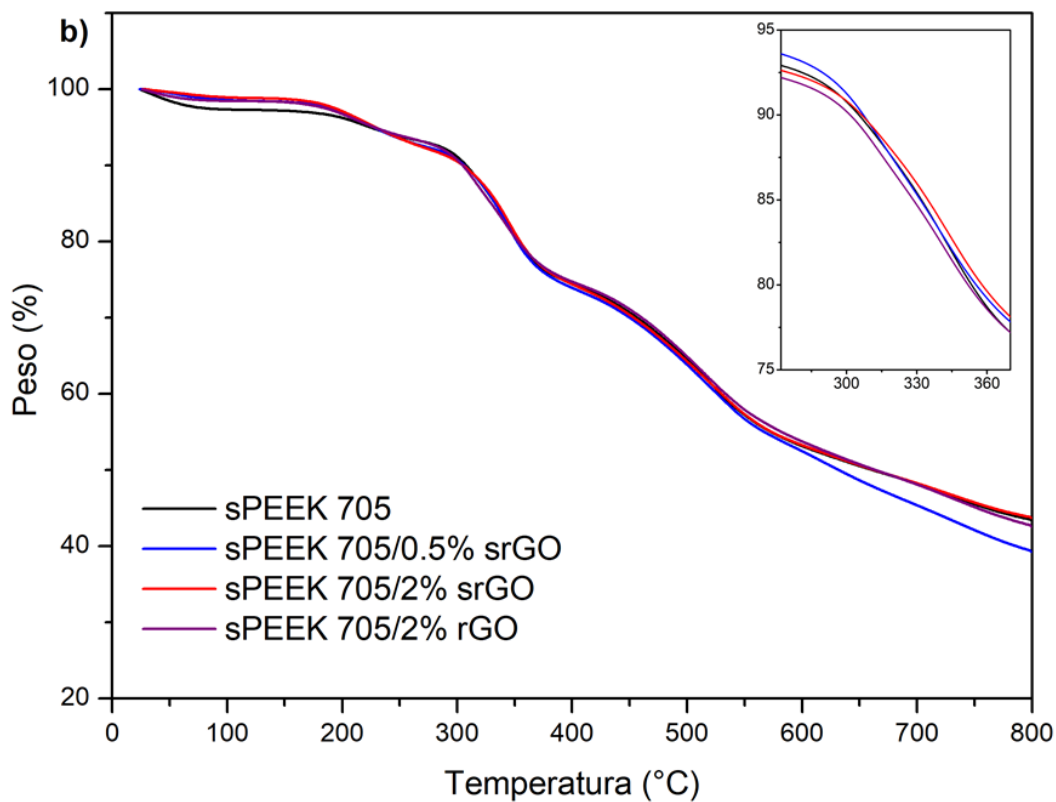
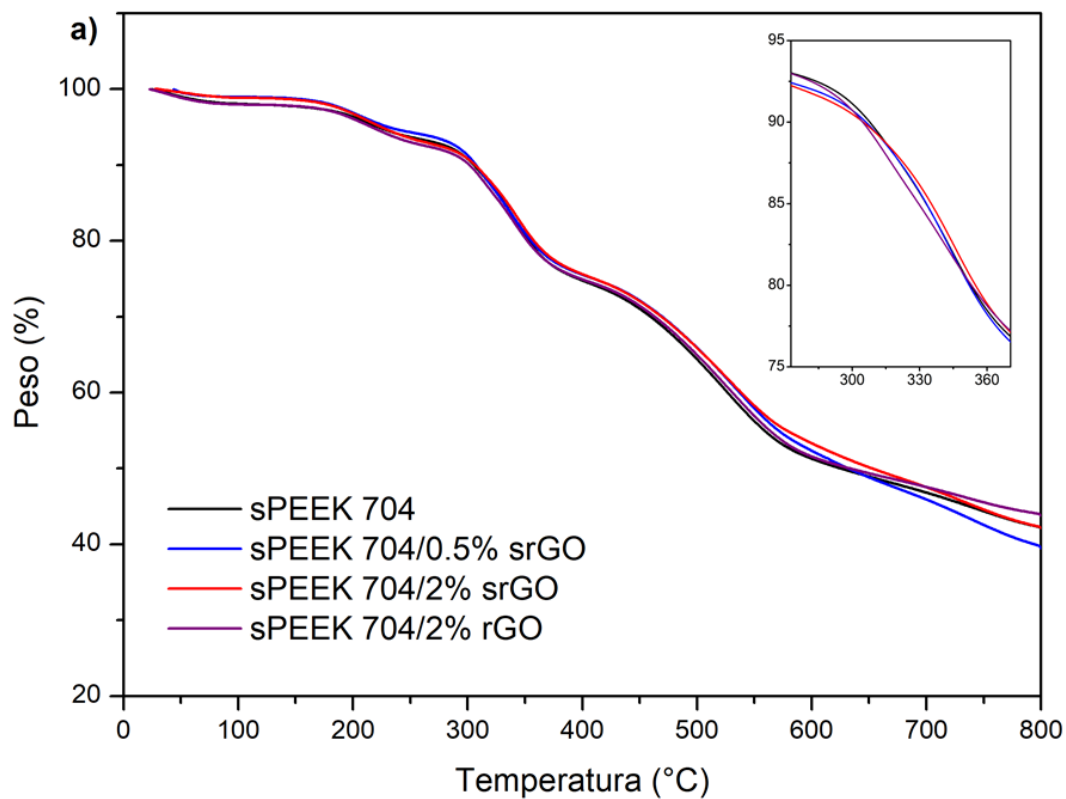


Figura 38. Termogramas de las membranas de sPEEK704 y compuestas (a) y sPEEK 705 y compuestas (b)

Se puede observar que todas las membranas sufren una primera pérdida de peso pequeña alrededor de los 100 °C relacionada a la evaporación de agua. La segunda pérdida de aproximadamente 5%, que inicia alrededor de 175-190 °C se puede atribuir a la evaporación del disolvente (DMF) remanente del proceso de casting. El punto de ebullición del DMF es 153 °C, sin embargo, debido a que la medición de pérdida de disolvente es un proceso difusional, el disolvente residual es normalmente liberado alrededor de la T_g del polímero [65]. Como se mencionó en la sección (4.1.6.1), este disolvente residual fue removido posteriormente mediante el proceso de activación de la membrana [64]. La tercera pérdida que ocurre entre 280 y 360 °C del 17-19% se debe a la degradación de los grupos de ácido sulfónico. En todas las membranas, el inicio de descomposición del grupo sulfónico comenzó a temperaturas similares a las observadas para el sPEEK puro (Figura 23). A partir de esta pérdida se calculó un estimado del grado de sulfonación de las membranas.

En el caso de las membranas de sPEEK 704 los valores obtenidos fueron 84%, 82%, 79% y 78% para la membrana de sPEEK704, sPEEK704/0.5% srGO, sPEEK704/2% srGO y sPEEK704/2% rGO, respectivamente. Por otro lado, para las membranas de sPEEK 705 los valores obtenidos fueron 84%, 85%, 85% y 80% para la membrana de sPEEK705, sPEEK705/0.5% srGO, sPEEK705/2% srGO y sPEEK705/2% rGO, respectivamente. Estos valores están en concordancia con los obtenidos para el sPEEK en la sección (4.1.2), considerando además los grupos sulfónicos adicionales presentes en el material inorgánico. La última pérdida corresponde a la degradación de la cadena polimérica. Todas las membranas muestran comportamiento similar, y la incorporación del srGO en la membrana polimérica no tiene un efecto importante en la estabilidad térmica del material.

4.3.2 Evaluación de la capacidad de retención de agua de las membranas

La capacidad de retención de agua (WU) de las membranas es un parámetro importante a evaluar, ya que está directamente relacionado con la formación de canales mediados por agua involucrando grupos $-\text{SO}_3\text{H}$ para el transporte de protones, y depende en gran medida del DS. En la Figura 39 se presentan los resultados de WU para cada sistema de membranas en función del tiempo de sulfonación del sPEEK.

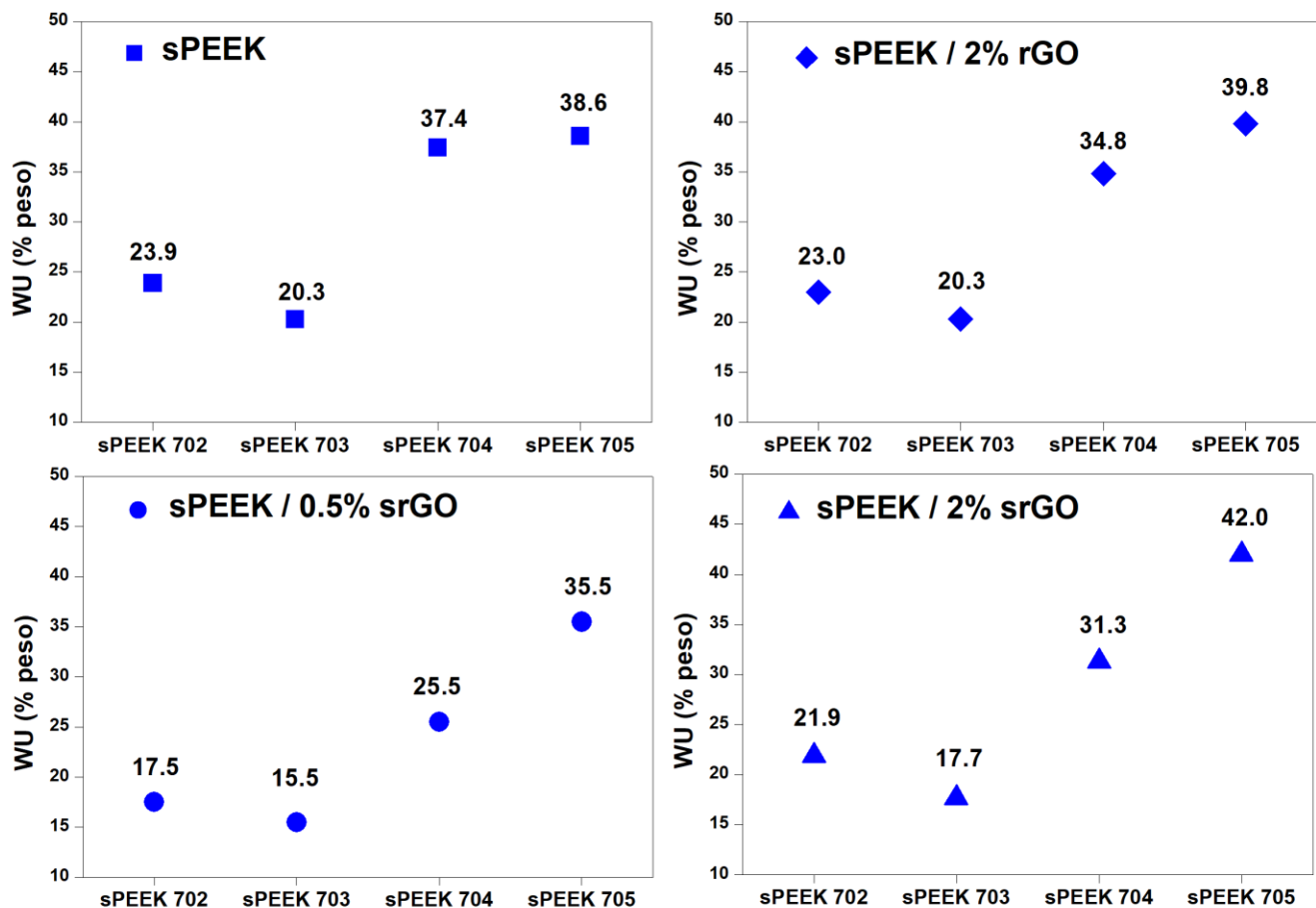


Figura 39. WU de las membranas de sPEEK y compuestas

En todos los casos, con excepción de las membranas de sPEEK 703, se observa que la WU aumenta con el tiempo de reacción y a su vez está relacionado con el grado de sulfonación discutido anteriormente. Como se observó a partir de ^1H RMN, el polímero sPEEK 703 presentó el menor grado de sulfonación.

En el caso de las membranas de sPEEK sin relleno, la WU de las membranas de sPEEK 704 y sPEEK 705 fue mayor que para el Nafion® (30%) [3], con valores de 37 y 38%, respectivamente. Para las membranas compuestas con rGO, se observa que la incorporación de éste no tiene un impacto significativo en la WU, mostrando valores similares a las membranas de sPEEK.

Se esperaba que la introducción de un relleno a base de carbono como el rGO aumentara la capacidad de retención de agua por contener grupos oxigenados de naturaleza hidrófila. Si bien, la función del material compuesto es mantener un

nivel de hidratación deseable para operar a temperatura alta (80-110 °C), ya que pueden retener más agua.

Este mismo efecto se observó para las membranas compuestas de sPEEK/srGO, aunque con un mayor contenido de srGO (2%) la WU tiende a aumentar en comparación con 0.5 % de srGO, y es más notorio para las membranas con mayor tiempo de sulfonación. De acuerdo a reportes previos [7], las distintas funcionalidades en los bordes y en el plano basal que contienen oxígeno presentes en el rGO y srGO, tales como grupos hidroxilo, carboxílico y epóxido; además de los grupos de ácido sulfónico (en srGO), mejoran la retención de agua e incrementan las propiedades de transporte de protones en membranas compuestas. Sin embargo, se observa que en general, la introducción del srGO a la matriz polimérica disminuye la WU de las membranas, esto puede atribuirse a un “efecto de bloqueo” que imparte el srGO debido a la adhesión interfacial promovida por la formación de puentes de hidrógeno entre el relleno y el polímero. El espacio entre el srGO y el polímero, a través del cual se da la absorción de moléculas de agua se reduce y la absorción de agua se ve limitada. En las membranas de sPEEK-rGO, los puentes de hidrógeno se forman entre los grupos oxigenados del rGO, y los grupos –O– y C=O en las cadenas del polímero y/o los grupos sulfónicos del sPEEK; mientras que en las membranas de sPEEK-srGO participan también los grupos de ácido sulfónico del srGO. Por lo tanto, el srGO tiene más sitios en donde formar puentes de hidrógeno aumentando la interacción interfacial [6]. Las diferencias observadas entre las membranas con mayor contenido de srGO (2% vs 0.5%) se puede atribuir a que a pesar del efecto de bloqueo, la cantidad neta de grupos sulfónicos presentes es mayor y que parte de estos (–SO₃H) están disponibles para interactuar con moléculas de agua [8], por lo que la membrana de sPEEK 705/2% srGO exhibió el mayor valor de WU, 42.0%.

Los valores obtenidos de WU de las membranas son comparables a los reportados por Heo y col. [6], aunque otros artículos en la literatura abierta [7,8,66] reportan valores mayores de WU para membranas compuestas de sPEEK-sGO, desde 40 hasta 60%. Aunque las membranas compuestas obtenidas en este trabajo mostraron valores más bajos de WU a los reportados, la capacidad de intercambio iónico y conductividad protónica no se vieron afectadas, como se discute en las siguientes secciones.

4.3.3 Evaluación de la capacidad de intercambio iónico de las membranas

Los valores de capacidad de intercambio iónico de las membranas se muestran la Tabla 12. La IEC de las membranas sigue la misma tendencia de aumento con el tiempo de reacción, siendo más evidente para las membranas preparadas con sPEEK 704 y sPEEK 705, tanto en las membranas compuestas como en las de sPEEK puro.

Tabla 12. Capacidad de intercambio iónico de las membranas

Membrana	IEC (meq·g ⁻¹)
sPEEK 702	2.90 ± 0.22
sPEEK 703	2.83 ± 0.17
sPEEK 704	2.80 ± 0.08
sPEEK 705	3.42 ± 0.48
sPEEK 702 / 2% rGO	2.32 ± 0.56
sPEEK 703 / 2% rGO	2.38 ± 0.74
sPEEK 704 / 2% rGO	2.96 ± 0.15
sPEEK 705 / 2% rGO	2.83 ± 0.15
sPEEK 702 / 0.5% srGO	2.74 ± 0.09
sPEEK 703 / 0.5% srGO	2.50 ± 0.03
sPEEK 704 / 0.5% srGO	2.48 ± 0.49
sPEEK 705 / 0.5% srGO	2.77 ± 0.24
sPEEK 702 / 2% srGO	2.25 ± 0.07
sPEEK 703 / 2% srGO	2.64 ± 0.10
sPEEK 704 / 2% srGO	2.88 ± 0.17
sPEEK 705 / 2% srGO	2.82 ± 0.07
Nafion® 117	1.16 ± 0.02

Todas las membranas mostraron valores de IEC mayores al que se obtuvo experimentalmente para el Nafion® 117 (1.16 ± 0.02 meq·g⁻¹). En general, la IEC

de las membranas de sPEEK sin relleno es ligeramente mayor a las membranas compuestas, lo que se atribuye a que hay más funcionalidades ácidas “disponibles” para hacer el intercambio iónico. Las membranas con srGO presentan valores similares, pero el incremento en el contenido del relleno, de 0.5 a 2%, sí tiene un efecto, observándose un aumento en la IEC, sobre todo para las de 4 y 5 horas de reacción.

En general, los valores de IEC de las membranas son similares a los reportados previamente para materiales con alto grado de sulfonación, de 1.3 a 2.7 meq·g⁻¹ para grados de sulfonación de 60 a 98% en membranas de sPEEK [1], y de 2.0 a 2.3 meq·g⁻¹ para membranas compuestas [7,8,66]. Las membranas compuestas preparadas con sPEEK 704 y sPEEK 705 presentan valores notablemente mayores, de hasta 2.96 meq·g⁻¹.

4.3.4 Evaluación de la conductividad protónica de las membranas

La conductividad protónica (σ) es un criterio crucial para la evaluación del desempeño de un material tipo PEM, que será usado en una celda de combustible. En un electrolito, la σ se produce por la interacción de iones cargados que son capaces de interactuar por acción de un campo eléctrico y que depende de la concentración, tipo de iones y de la temperatura. La σ se puede evaluar mediante la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS), a partir de la resistencia generada entre dos electrodos metálicos (Pt) que están en contacto con un electrolito (membrana). En la Figura 40 se muestran los diagramas de Nyquist obtenidos para las membranas de sPEEK y compuestas sPEEK/2% rGO, sPEEK/0.5% srGO, y sPEEK/2% srGO a distintos tiempos de sulfonación (2-5 h), bajo condiciones de completa hidratación y temperatura ambiente. Es posible observar que todas las membranas evaluadas exhiben una respuesta de impedancia caracterizada por una línea recta con un ángulo entre 70-80 grados respecto al eje Z en la región de altas frecuencias, seguido de la formación de un semicírculo en bajas frecuencias relacionada con la capacitancia de la doble capa en la interface electrodo/electrolito. El valor de la resistencia se determina a partir del intercepto a altas frecuencias de la impedancia con el eje real (Z), como se muestra en el inserto de cada imagen. El desplazamiento observado en la resistencia en cada serie de membranas, está relacionado a la impedancia de la membrana a la conducción de protones.

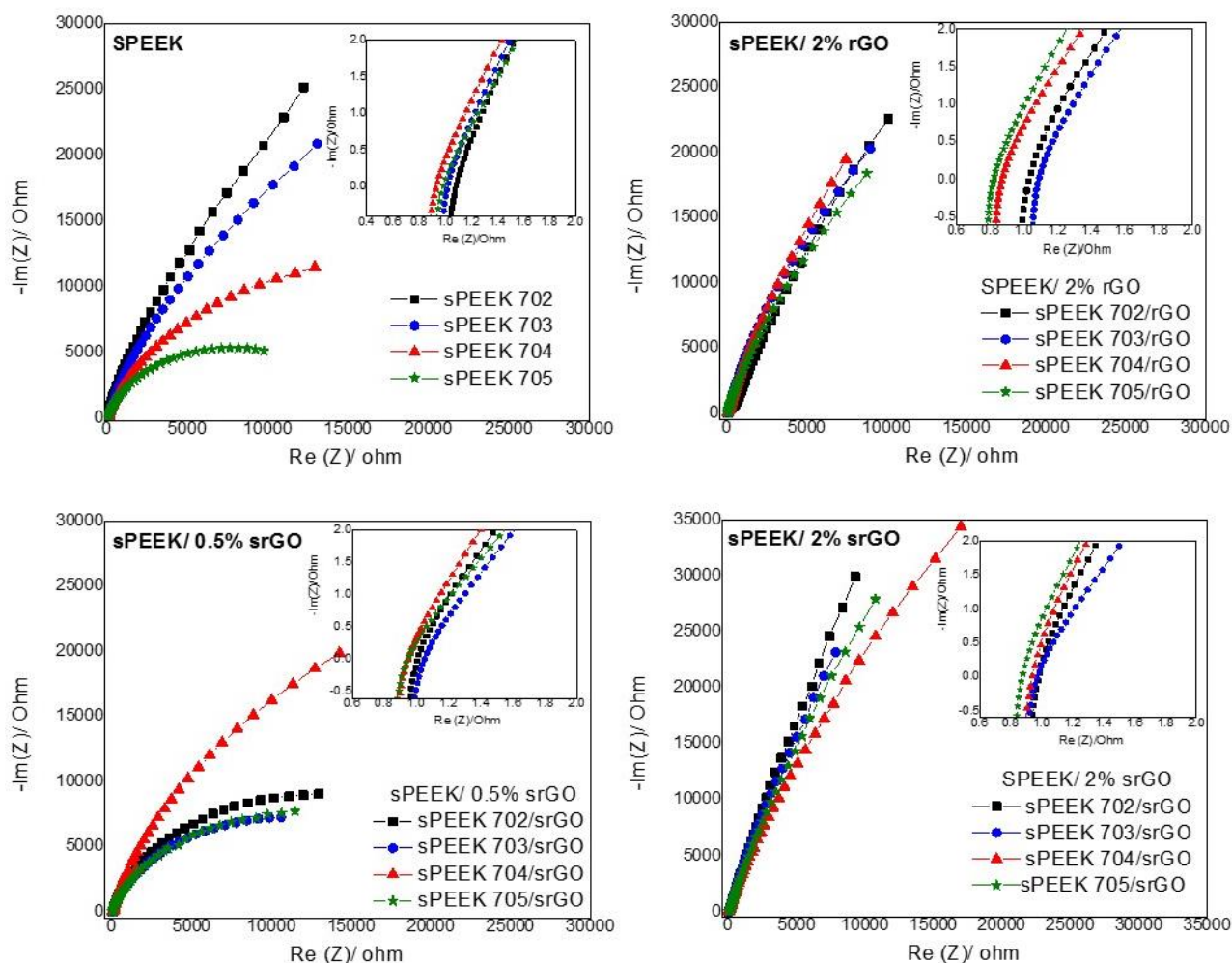


Figura 40. Diagramas de Nyquist para membranas de sPEEK y membranas compuestas de sPEEK/2% rGO, sPEEK/2% srGO, sPEEK/0.5% srGO a distintos tiempos de sulfonación 2-5 h.

Se observa que para las membranas de sPEEK, la resistencia de la membrana disminuye en función del tiempo de sulfonación. Este efecto es más notable para todas las membranas compuestas sPEEK/2% rGO, sPEEK/0.5% srGO y, sPEEK/2% srGO, donde además los valores de resistencia también disminuyen.

A partir de los valores de resistencia (intercepto con el eje real-Z) y considerando la ecuación descrita en la sección experimental (3.11.3), se calculó la conductividad protónica de cada material. Los resultados obtenidos para todas las membranas evaluadas se reportan en la Tabla 13. Se incluye también el valor

calculado para la membrana comercial Nafion® 117 como membrana de referencia.

Tabla 13. Resumen de parámetros obtenidos para las membranas de sPEEK y membranas compuestas.

Membrana	Espesor (mm)	Resistencia (Ω)	WU (%)	Conductividad ($S \cdot cm^{-1}$)
sPEEK 702	0.056	1.085	23.9	3.44E-03
sPEEK 703	0.052	1.022	20.3	3.39E-03
sPEEK 704	0.052	0.93	37.4	3.73E-03
sPEEK 705	0.05	0.99	38.6	3.37E-03
sPEEK 702/ 2% rGO	0.05	1.03	23	3.24E-03
sPEEK 703/ 2% rGO	0.058	1.09	20.3	3.55E-03
sPEEK 704/ 2% rGO	0.069	0.87	34.8	5.29E-03
sPEEK 705/ 2% rGO	0.065	0.82	39.8	5.28E-03
sPEEK 702/ 0.5% srGO	0.059	1.09	17.5	3.61E-03
sPEEK 703/ 0.5% srGO	0.057	1.05	15.5	3.62E-03
sPEEK 704/ 0.5% srGO	0.062	0.94	25.5	4.40E-03
sPEEK 705/ 0.5% srGO	0.061	0.94	35.5	4.33E-03
sPEEK 702/ 2% srGO	0.059	0.98	21.9	4.01E-03
sPEEK 703/ 2% srGO	0.063	0.97	17.7	4.33E-03
sPEEK 704/ 2% srGO	0.055	0.94	31.3	3.90E-03
sPEEK 705/ 2% srGO	0.057	0.87	42.0	4.37E-03
Nafion® 117	0.18	2.5	19	4.50E-03

Para las membranas de sPEEK, se observa un ligero aumento en la conductividad protónica con el tiempo de reacción que varía entre 3.44×10^{-3} - $3.73 \times 10^{-3} S \cdot cm^{-1}$. Los valores obtenidos para las membranas de sPEEK son similares a los reportados por otros autores [24,25,27]. Es notable que para todas las membranas compuestas, la conductividad protónica aumenta respecto a las membranas de sPEEK puro, y es más evidente para tiempos de sulfonación más largos (4 y 5 horas). Esto confirma que la adición de rGO y srGO en SPEEK promueve un mejor desempeño de las membranas. Particularmente, las membranas compuestas con 2% de rGO (sPEEK 704/ 2% rGO y sPEEK 705/ 2% rGO) presentan los valores de conductividad protónica más altos ($\sigma \sim 5.29 \times 10^{-3}$), lo que podría estar relacionado a una combinación de factores tales como un mayor grado de sulfonación del sPEEK, y a la formación de más agregados iónicos (dominios hidrófilos) necesarios para el transporte efectivo de los protones, los grupos $-OH$ y $-COOH$ remanentes en el rGO se pueden adherir a las moléculas

libres de agua y de esta forma, incrementar la conductividad protónica de la membrana [40]. Además, la presencia de rGO incrementa el espaciamiento entre cadenas, haciendo los canales de conducción más anchos y mejor interconectados. Bajo este diseño, el mecanismo vehicular de transporte de protones, mediado por agua, se ve favorecido [70].

En las membranas con 0.5% de rGO sulfonado (srGO), el incremento en la conductividad es evidente desde niveles bajos de sulfonación del sPEEK (sPEEK702/ 0.5% srGO y sPEEK 703/ 0.5% srGO, $\sigma \sim 3.61 \times 10^{-3}$) en comparación con las de SPEEK 703 ($\sigma = 3.39 \times 10^{-3}$). Es claro que la inserción de grupos sulfónicos en srGO, aumenta el contenido de sitios iónicos y como consecuencia el transporte de protones es más eficiente. El mismo efecto es observado para las membranas de sPEEK 702 y sPEEK 703 con 2% de srGO. Sin embargo, en las membranas de sPEEK con tiempos de sulfonación más largos y 2% de srGO (sPEEK 704/ 2% srGO y sPEEK 70/5 2% srGO), se observa un efecto contrario y la conductividad protónica disminuye ligeramente en comparación con la membranas con 0.5% de srGO. Esta disminución podría deberse al alto % de srGO que genera una mayor interacción interfacial entre el GO y el polímero, que en consecuencia generan canales más angostos y no permite la formación de canales interconectados para el transporte de iones afectando la conductividad.

En membranas comerciales de Nafion[®], la conductividad protónica es dependiente de la capacidad de retención de agua (WU). Esto es debido a que las moléculas de agua absorbida en las membranas juegan un papel importante en la conducción protónica, ya sea en el proceso de disociación de los grupos sulfónicos que requieren moléculas de agua, así como en el transporte de protones promovido por las moléculas de agua. Como se mencionó en los antecedentes, existen dos mecanismos para describir el movimiento del protón en presencia agua a través de la membrana: el primero es el arrastre electro-osmótico (vehicular) y el segundo por salto en sitios iónicos hidrolizados (salto de protón), descritos en detalle en la sección (1.2.2). El mecanismo predominante dependerá del nivel de hidratación de las membranas. Por otro lado, algunos reportes han identificado que las moléculas de agua en las membranas pueden estar presentes como agua libre, químicamente enlazada e inmovilizada, por lo que no necesariamente el agua absorbida participará en el transporte protónico. Específicamente en membranas compuestas, el transporte protónico es un proceso más complejo que en membranas puras; y el papel que desempeña el material inorgánico en la retención de agua todavía continúa en debate. Los resultados de la Tabla 13, muestran que la membrana sPEEK 704/0.5% srGO presentó una conductividad protónica alta, aun cuando la WU es menor en

comparación con las membranas puras (sPEEK 704), sugiriendo que la distribución de los agregados iónicos es más homogénea y mejor interconectada; y cuyo mecanismo de conducción podría ser no solo el vehicular como en las membranas puras. Reportes en la literatura han sugerido que en membranas PEM con sGO como relleno coexisten ambos mecanismos de transporte de protones, vehicular y salto de protón, bajo condiciones de 100% de humedad relativa. La presencia de agua entre las láminas de sGO habilita el mecanismo vehicular, mientras que los grupos funcionales ácidos exhiben el mecanismo de salto de protón [7]. Este efecto se ve reflejado en algunas de las membranas compuestas obtenidas en este estudio, donde no necesariamente se requiere una alta WU para tener un buen desempeño en conductividad protónica. En cambio, en condiciones de baja humedad relativa, predominaría el mecanismo de salto de protón debido a la falta de moléculas de agua libres [40]. Estudios posteriores relacionados con la dependencia de la conductividad protónica con el contenido de humedad y temperatura, permitirán establecer los mecanismos de conducción protónica involucrados en las membranas compuestas.

CONCLUSIONES

- Se logró sulfonar el PEEK, y los resultados de FT-IR, TGA, DSC y RMN confirmaron la inserción de grupos de ácido sulfónico.
- Los análisis FT-IR y RMN confirmaron que existe una dependencia del grado de sulfonación con el tiempo de reacción, obteniendo valores altos de DS aproximadamente de 52 a 74% para tiempos de reacción desde 2-5 horas.
- La reacción de sulfonación reduce la estabilidad térmica del polímero, desplazando la temperatura de inicio de descomposición del material hacia ~300 °C. Este valor está dentro del rango adecuado para la aplicación como membranas en PEMFC.
- Los termogramas de DSC de los polímeros sulfonados muestran una tendencia de aumento en la T_g con el grado de sulfonación, de hasta 76 °C respecto al PEEK, lo cual es adecuado para la aplicación como membranas en PEMFC.
- Se logró sintetizar GO a partir de grafito, confirmando la inserción de grupos funcionales oxigenados mediante el análisis de FT-IR, RAMAN, DRX y TGA.
- Se logró reducir y modificar el GO con la sulfonación, confirmando la presencia de grupos de ácido sulfónico mediante el análisis de FT-IR, RAMAN, DRX y TGA.
- Se obtuvieron membranas de sPEEK y compuestas con rGO y srGO con un espesor de 50–65 μm , mediante la técnica de casting utilizando DMF.
- La adición del rGO y srGO no afectó la estabilidad térmica de las membranas compuestas como se observó en el análisis de TGA.
- Las membranas de sPEEK y sPEEK/rGO mostraron valores de retención de agua comparables con los reportados en la literatura, ~20-40 %, mientras que en las membranas compuestas con srGO la WU disminuyó, debido a que el srGO incita interacciones interfaciales aumentadas, reduciendo el espaciamiento entre cadenas y por consecuencia la cantidad de agua presente.
- Las membranas mostraron valores de capacidad de intercambio iónico mayores a los reportados en la literatura, ~2.2-3.4 $\text{meq}\cdot\text{g}^{-1}$, y de conductividad protónica competitivos con los reportados en la literatura y el Nafion®, ~3.2-5.3 $\times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$.
- Todas las membranas compuestas de sPEEK 704 y sPEEK 705 mostraron valores de conductividad protónica superiores a sus homólogas de sPEEK.

En las membranas con srGO, esta mejora se debe al aumento de sitios iónicos ($-\text{SO}_3^-$); mientras que en las de rGO, se debe a la presencia de grupos oxigenados hidrofílicos que promueven canales de conducción más anchos y mejor interconectados. Alcanzando valores de $\sim 5.28 \times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Iulianelli A, Basile A. Sulfonated PEEK-based polymers in PEMFC and DMFC applications: A review. *Int J Hydrogen Energy* 2012;37:15241–55. doi:10.1016/j.ijhydene.2012.07.063.
- [2] Higashihara T, Matsumoto K, Ueda M. Sulfonated aromatic hydrocarbon polymers as proton exchange membranes for fuel cells. *Polymer (Guildf)* 2009;50:5341–57. doi:10.1016/j.polymer.2009.09.001.
- [3] Peighambardoust SJ, Rowshanzamir S, Amjadi M. Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications. *Int J Hydrogen Energy* 2010;35:9349–84. doi:10.1016/j.ijhydene.2010.05.017.
- [4] Du X, Yu J, Yi B, Han M, Bi K. Performances of proton exchange membrane fuel cells with alternate membranes. *Phys Chem Chem Phys* 2001;3:3175–9. doi:10.1039/b100481f.
- [5] Yan X, He G, Wu X, Benziger J. Ion and water transport in functionalized PEEK membranes. *J Memb Sci* 2013;429:13–22. doi:10.1016/j.memsci.2012.11.026.
- [6] Heo Y, Im H, Kim J. The effect of sulfonated graphene oxide on Sulfonated Poly (Ether Ether Ketone) membrane for direct methanol fuel cells. *J Memb Sci* 2013;425–426:11–22. doi:10.1016/j.memsci.2012.09.019.
- [7] Kumar R, Mamlouk M, Scott K. Sulfonated polyether ether ketone - sulfonated graphene oxide composite membranes for polymer electrolyte fuel cells. *RSC Adv* 2014;4:617–23. doi:10.1039/c3ra42390e.
- [8] Cao N, Zhou C, Wang Y, Ju H, Tan D, Li J. Synthesis and characterization of sulfonated graphene oxide reinforced sulfonated poly (ether ether ketone) (SPEEK) composites for proton exchange membrane materials. *Materials (Basel)* 2018;11:1–15. doi:10.3390/ma11040516.
- [9] Vasquez LO editor. *Fuel cell research trends. Membr. Technol.*, vol. 1998, Nova Science Publishers, Inc.; 2007, p. 135–60. doi:10.1016/s0958-2118(98)90341-x.
- [10] Zaidi SMJ. Polymer Sulfonation – A versatile Route to prepare proton-conducting membrane material for advanced technologies. *Arab J Sci Eng* 2003;28:183–94.
- [11] Smitha B, Sridhar S, Khan AA. Solid polymer electrolyte membranes for fuel cell applications - a review. *J Memb Sci* 2005;259:10–26. doi:10.1016/j.memsci.2005.01.035.
- [12] Sahu AK, Ketpang K, Shanmugam S, Kwon O, Lee S, Kim H. Sulfonated Graphene-Nafion Composite Membranes for Polymer Electrolyte Fuel Cells Operating under Reduced Relative Humidity. *J Phys Chem C* 2016;120:15855–66. doi:10.1021/acs.jpcc.5b11674.

- [13] Gierke TD, Hsu WY. The Cluster-Network Model of Ion Clustering in Perfluorosulfonated Membranes. In: Eisenberg A, Yeager HL, editors. *Perfluorinated Ionomer Membr.* (ACS Symp. Ser., Washington, DC: American Chemical Society; 1982, p. 283–307.
- [14] Hogarth WHJ, Diniz Da Costa JC, Lu GQ. Solid acid membranes for high temperature (>140 °C) proton exchange membrane fuel cells. *J Power Sources* 2005;142:223–37. doi:10.1016/j.jpowsour.2004.11.020.
- [15] Deluca NW, Elabd YA. Polymer Electrolyte Membranes for the Direct Methanol Fuel Cell: A Review. *J Polym Sci* 2006;44:2201–25. doi:10.1002/POLB.
- [16] Nishad Fathima N, Aravindhan R, Lawrence D, Yugandhar U, Moorthy TSR, Unni Nair B. SPEEK polymeric membranes for fuel cell application and their characterization: A review. *J Sci Ind Res (India)* 2007;66:209–19.
- [17] Lu Q, Yang Z, Li X, Jin S. Synthesis, Morphology, and Melting Behavior of Poly(ether ether ketone) of Different Molecular Weights. *J Appl Polym Sci* 2009;114:2060–70. doi:10.1002/app.
- [18] Yang B, Manthiram A. Sulfonated Poly(ether ether ketone) Membranes for Direct Methanol Fuel Cells. *Electrochem Solid-State Lett* 2003;11:A229–31. doi:10.1016/j.memsci.2003.08.018.
- [19] Kobayashi T, Rikukawa M, Sanui K, Ogata N. Proton-conducting polymers derived from poly(ether-etherketone) and poly(4-phenoxybenzoyl-1,4-phenylene). *Solid State Ionics* 1998;106:219–25.
- [20] Zhang H, Li X, Zhao C, Fu T, Shi Y, Na H. Composite membranes based on highly sulfonated PEEK and PBI: Morphology characteristics and performance. *J Memb Sci* 2008;308:66–74. doi:10.1016/j.memsci.2007.09.045.
- [21] Intaraprasit N, Kongkachuichay P. Preparation and properties of sulfonated poly(ether ether ketone)/Analcime composite membrane for a proton exchange membrane fuel cell (PEMFC). *J Taiwan Inst Chem Eng* 2011;42:190–5. doi:10.1016/j.jtice.2010.05.002.
- [22] Kreuer KD. On the development of proton conducting polymer membranes for hydrogen and methanol fuel cells. *J Memb Sci* 2001;185:29–39.
- [23] Xue S, Yin G. Methanol permeability in sulfonated poly(etheretherketone) membranes: A comparison with Nafion membranes. *Eur Polym J* 2006;42:776–85. doi:10.1016/j.eurpolymj.2005.10.008.
- [24] Li L, Zhang J, Wang Y. Sulfonated poly(ether ether ketone) membranes for direct methanol fuel cell. *J Memb Sci* 2003;226:159–67. doi:10.1016/j.memsci.2003.08.018.
- [25] Gil M, Ji X, Li X, Na H, Hampsey JE, Lu Y. Direct synthesis of sulfonated aromatic poly(ether ether ketone) proton exchange membranes for fuel cell

- applications. *J Memb Sci* 2004;234:75–81. doi:10.1016/j.memsci.2003.12.021.
- [26] Alberti G, Casciola M, Massinelli L, Bauer B. Polymeric proton conducting membranes for medium temperature fuel cells (110-160°C). *J Memb Sci* 2001;185:73–81. doi:10.1016/S0376-7388(00)00635-9.
- [27] Robertson GP, Mikhailenko SD, Wang K, Xing P, Guiver MD, Kaliaguine S. Casting solvent interactions with sulfonated poly(ether ether ketone) during proton exchange membrane fabrication. *J Memb Sci* 2003;219:113–21. doi:10.1016/S0376-7388(03)00193-5.
- [28] Kaliaguine S, Mikhailenko SD, Wang KP, Xing P, Robertson G, Guiver M. Properties of SPEEK based PEMs for fuel cell application. *Catal Today* 2003;82:213–22. doi:10.1016/S0920-5861(03)00235-9.
- [29] Banerjee S, Kar KK. Impact of degree of sulfonation on microstructure, thermal, thermomechanical and physicochemical properties of sulfonated poly ether ether ketone. *Polymer (Guildf)* 2017;109:176–86. doi:10.1016/j.polymer.2016.12.030.
- [30] Paturzo L, Basile A, Iulianelli A, Jansen JC, Gatto I, Passalacqua E. High temperature proton exchange membrane fuel cell using a sulfonated membrane obtained via H₂SO₄ treatment of PEEK-WC. *Catal Today* 2005;104:213–8. doi:10.1016/j.cattod.2005.03.050.
- [31] Regina A, Fontananova E, Drioli E, Casciola M, Sganappa M, Trotta F. Preparation and characterization of sulfonated PEEK-WC membranes for fuel cell applications. A comparison between polymeric and composite membranes. *J Power Sources* 2006;160:139–47. doi:10.1016/j.jpowsour.2006.02.046.
- [32] Di Vona ML, D'Epifanio A, Marani D, Trombetta M, Traversa E, Licoccia S. SPEEK/PPSU-based organic-inorganic membranes: proton conducting electrolytes in anhydrous and wet environments. *J Memb Sci* 2006;279:186–91. doi:10.1016/j.memsci.2005.12.003.
- [33] Zaidi SMJ, Mikhailenko SD, Robertson GP, Guiver MD, Kaliaguine S. Proton conducting composite membranes from polyether ether ketone and heteropolyacids for fuel cell applications. *J Memb Sci* 2000;173:17–34. doi:10.1016/S0376-7388(00)00345-8.
- [34] Nagarale RK, Gohil GS, Shahi VK. Sulfonated poly(ether ether ketone)/polyaniline composite proton-exchange membrane. *J Memb Sci* 2006;280:389–96. doi:10.1016/j.memsci.2006.01.043.
- [35] Mikhailenko SD, Zaidi SMJ, Kaliaguine S. Sulfonated polyether ether ketone based composite polymer electrolyte membranes. *Catal Today* 2000;67:225–36.
- [36] Ruffmann B, Silva H, Schulte B, Nunes SP. Organic/inorganic composite

- membranes for application in DMFC. *Solid State Ionics* 2003;162–163:269–75. doi:10.1016/j.memsci.2005.03.036.
- [37] Choi BG, Hong J, Park YC, Jung DH, Hong W, Hammond PT, et al. Innovative Polymer Nanocomposite Electrolytes: Nanoscale Manipulation of Ion Channels by Functionalized Graphenes. *ACS Nano* 2011;5:5167–74. doi:10.1021/nn2013113.
- [38] Liu YL, Su YH, Chang CM, Suryani, Wang DM, Lai JY. Preparation and applications of Nafion-functionalized multiwalled carbon nanotubes for proton exchange membrane fuel cells. *J Mater Chem* 2010;20:4409–16. doi:10.1039/c000099j.
- [39] Ammar A, Al-Enizi AM, AlMaadeed MAA, Karim A. Influence of graphene oxide on mechanical, morphological, barrier, and electrical properties of polymer membranes. *Arab J Chem* 2015;9:274–86. doi:10.1016/j.arabjc.2015.07.006.
- [40] Vinothkannan M, Kim AR, Gnana Kumar G, Yoo DJ. Sulfonated graphene oxide/Nafion composite membranes for high temperature and low humidity proton exchange membrane fuel cells. *RSC Adv* 2018;8:7494–508. doi:10.1039/c7ra12768e.
- [41] Dreyer DR, Jia HP, Todd AD, Geng J, Bielawski CW. Graphite oxide: A selective and highly efficient oxidant of thiols and sulfides. *Org Biomol Chem* 2011;9:7292–5. doi:10.1039/c1ob06102j.
- [42] Dreyer DR, Park S, Bielawski CW, Ruoff RS. The chemistry of graphene oxide. *R Soc Chem* 2010;39:228–40. doi:10.1007/978-3-319-15500-5_3.
- [43] Kim BG, Han TH, Cho CG. Sulfonated Graphene Oxide/Nafion Composite Membrane for Vanadium Redox Flow Battery. *J Nanosci Nanotechnol* 2014;14:9073–7. doi:10.1166/jnn.2014.10087.
- [44] Tian Y, Yu Z, Cao L, Li X, Sun C, Wang D. Graphene oxide: An emerging electromaterial for energy storage and conversion. *J Energy Chem* 2021;55:323–44. doi:10.1016/j.jechem.2020.07.006.
- [45] Karim MR, Hatakeyama K, Matsui T, Takehira H, Taniguchi T, Koinuma M, et al. Graphene oxide nanosheet with high proton conductivity. *J Am Chem Soc* 2013;135:8097–100. doi:10.1021/ja401060q.
- [46] Kumar R, Xu C, Scott K. Graphite oxide/Nafion composite membranes for polymer electrolyte fuel cells. *RSC Adv* 2012;2:8777–82. doi:10.1039/c2ra20225e.
- [47] Kannan R, Parthasarathy M, Maraveedu SU, Kurungot S, Pillai VK. Domain Size Manipulation of Perfluorinated Polymer Electrolytes by Sulfonic Acid-Functionalized MWCNTs To Enhance Fuel Cell Performance. *Langmuir* 2009;25:8299–305. doi:10.1021/la9005218.
- [48] Flores-Escareño PC, Morales-Acosta D, Benavides R. Modificación Química

de Poli (Éter-Éter-Cetona) y obtención de Membranas de Intercambio Protónico. Tesis Doctorado. En proceso. 2019.

- [49] Morales-Acosta D, Flores-Oyervides JD, Rodríguez-González JA, Sánchez-Padilla NM, Benavides R, Fernández-Tavizón S, et al. Comparative methods for reduction and sulfonation of graphene oxide for fuel cell electrode applications. *Int J Hydrogen Energy* 2019;44:12356–64. doi:10.1016/j.ijhydene.2019.02.091.
- [50] Lagunes-Monterrubio S. Sulfonación y caracterización de nanoestructuras de carbono para la modificación de membranas en celdas de combustible. Tesis Licenciatura. CIQA, Saltillo, Coahuila, 2019.
- [51] Huang RYM, Shao P, Burns CM, Feng X. Sulfonation of Poly (Ether Ether Ketone)(PEEK): Kinetic Study and Characterization. *J Appl Polym Sci* 2001;82:2651–60. doi:10.1002/app.2118.
- [52] Xing P, Robertson GP, Guiver MD, Mikhailenko SD, Wang K, Kaliaguine S. Synthesis and characterization of sulfonated poly (ether ether ketone) for proton exchange membranes. *J Memb Sci* 2004;229:95–106. doi:10.1016/j.memsci.2003.09.019.
- [53] Li Z, Xi J, Zhou H, Liu L, Wu Z, Qiu X, et al. Preparation and characterization of sulfonated poly(ether ether ketone)/poly(vinylidene fluoride) blend membrane for vanadium redox flow battery application. *J Power Sources* 2013;237:132–40. doi:10.1016/j.jpowsour.2013.03.016.
- [54] Araby R, Attia NK, Khafagi M, Mostafa T. Characterization and Sulfonation Degree of Sulfonated Poly Ether Ether Ketone Using Fourier Transform Infrared Spectroscopy. *World Appl Sci J* 2014;32:2239–44. doi:10.5829/idosi.wasj.2014.32.11.14561.
- [55] Jin X, Bishop MT, Ellis TS, Karasz FE. A Sulphonated Poly(aryl Ether Ketone). *Br Polym J* 1985;17:4–10.
- [56] Knauth P, Hou H, Bloch E, Sgreccia E, Vona ML Di. Thermogravimetric analysis of SPEEK membranes: Thermal stability , degree of sulfonation and cross-linking reaction. *J Anal Appl Pyrolysis* 2011;92:361–5. doi:10.1016/j.jaap.2011.07.012.
- [57] Bishop MT, Karasz FE, Russo PS, Langley KH. Solubility and Properties of a Poly(aryl ether ketone) in Strong Acids. *Macromolecules* 1985;18:86–93.
- [58] Mikhailenko SD, Robertson GP, Guiver MD, Kaliaguine S. Properties of PEMs based on cross-linked sulfonated poly(ether ether ketone). *J Memb Sci* 2006;285:306–16. doi:10.1016/j.memsci.2006.08.036.
- [59] Krishnan P, Park J, Kim C. Preparation of proton-conducting sulfonated poly(ether ether ketone)/boron phosphate composite membranes by an in situ sol-gel process. *J Memb Sci* 2006;279:220–9. doi:10.1016/j.memsci.2005.12.010.

- [60] Di Noto V, Piga M, Giffin GA, Pace G. Broadband electric spectroscopy of proton conducting SPEEK membranes. *J Memb Sci* 2012;390–391:58–67. doi:10.1016/j.memsci.2011.10.049.
- [61] Carbone A, Pedicini R, Portale G, Longo A, D’Ilario L, Passalacqua E. Sulphonated poly(ether ether ketone) membranes for fuel cell application: Thermal and structural characterisation. *J Power Sources* 2006;163:18–26. doi:10.1016/j.jpowsour.2005.12.066.
- [62] Jaafar J, Ismail AF, Mustafa A. Physicochemical study of poly(ether ether ketone) electrolyte membranes sulfonated with mixtures of fuming sulfuric acid and sulfuric acid for direct methanol fuel cell application. *Mater Sci Eng* 2007;460–461:475–84. doi:10.1016/j.msea.2007.02.095.
- [63] Majsztrik PW. Mechanical and Transport Properties of Nafion for PEM Fuel Cells; Temperature and Hydration Effects. Princeton University, 2008.
- [64] Jun M-S, Choi Y-W, Kim J-D. Solvent casting effects of sulfonated poly(ether ether ketone) for Polymer electrolyte membrane fuel cell. *J Memb Sci* 2012;396:32–7. doi:10.1016/j.memsci.2011.12.008.
- [65] Guan R, Dai H, Li C, Liu J, Xu J. Effect of casting solvent on the morphology and performance of sulfonated polyethersulfone membranes. *J Memb Sci* 2006;277:148–56. doi:10.1016/j.memsci.2005.10.025.
- [66] Dai W, Shen Y, Li Z, Yu L, Xi J, Qiu X. SPEEK/Graphene oxide nanocomposite membranes with superior cyclability for highly efficient vanadium redox flow battery. *J Mater Chem A* 2014;2:12423–32. doi:10.1039/c4ta02124j.
- [67] Li X, Zhang D, Zhu P, Yang C. Influence of temperature and voltage on electrochemical reduction of graphene oxide. *Bull Mater Sci* 2014;37:629–34. doi:10.1007/s12034-014-0684-z.
- [68] Chua CK, Pumera M. Reduction of graphene oxide with substituted borohydrides. *J Mater Chem A* 2012;1:1892–8. doi:10.1039/c2ta00665k.
- [69] Sánchez-Padilla NM, Benavides-Cantú R, Morales-Acosta D. Síntesis y dopaje con nitrógeno de estructuras de carbono. CIQA, Saltillo, Coahuila, 2017.
- [70] Ghosh P, Mandal S, Majumdar S, Sarkar A, Ganguly S, Kargupta K. Enhanced power generation, faster transient response and longer durability of HT-PEMFC using composite polybenzimidazole electrolyte membrane with optimum rGO loading. *Int J Hydrogen Energy* 2020;45:16708–23. doi:10.1016/j.ijhydene.2020.04.124.
- [71] Thombal RS, Jadhav VH. Sulfonated graphene oxide as highly efficient catalyst for glycosylation. *J Carbohydr Chem* 2016;0:1–12. doi:10.1080/07328303.2015.1120874.
- [72] Liu J, Xue Y, Dai L. Sulfated Graphene Oxide as a Hole-Extraction Layer in

High-Performance Polymer Solar Cells. *J Phys Chem Lett* 2012;3:1928–33.

- [73] Chen J, Yao B, Li C, Shi G. An improved Hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide. *Carbon N Y* 2013;64:225–9. doi:10.1016/j.carbon.2013.07.055.
- [74] Loryuenyong V, Totepvimarn K, Eimburanaprat P, Boonchompoo W, Buasri A. Preparation and Characterization of Reduced Graphene Oxide Sheets via Water-Based Exfoliation and Reduction Methods. *Adv Mater Sci Eng* 2013;2013:1–5.
- [75] Zarrin H, Higgins D, Jun Y, Chen Z, Fowler M. Functionalized Graphene Oxide Nanocomposite Membrane for Low Humidity and High Temperature Proton Exchange Membrane Fuel Cells. *J Phys Chem C* 2011;115:20774–81.
- [76] Paredes JI, Villar-Rodil S, Martínez-Alonso A, Tascón JMD. Graphene Oxide Dispersions in Organic Solvents. *Langmuir* 2008;24:10560–4.