



Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C.

Posgrado en Energía Renovable

**MEMBRANAS ELECTROLÍTICAS PARA CELDAS  
DE COMBUSTIBLE DE INTERCAMBIO PROTÓNICO  
A PARTIR DE COPOLÍMEROS EN BLOQUE**

Tesis que presenta

Q. I. RITA DEL ROSARIO SULUB SULUB

En opción al título de

**MAESTRO EN CIENCIAS EN ENERGÍA RENOVABLE**

**MÉRIDA YUCATÁN, MÉXICO (AGOSTO 2013)**

## DECLARACIÓN DE PROPIEDAD

Declaro que la información contenida en la sección de Materiales y Métodos Experimentales, los Resultados y Discusión de este documento proviene de las actividades de experimentación realizadas durante el período que se me asignó para desarrollar mi trabajo de tesis, en las Unidades y Laboratorios del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., y que a razón de lo anterior y en contraprestación de los servicios educativos o de apoyo que me fueron brindados, dicha información, en términos de la Ley Federal del Derecho de Autor y la Ley de la Propiedad Industrial, le pertenece patrimonialmente a dicho Centro de Investigación. Por otra parte, en virtud de lo ya manifestado, reconozco que de igual manera los productos intelectuales o desarrollos tecnológicos que deriven o pudieran derivar de lo correspondiente a dicha información, le pertenecen patrimonialmente al Centro de Investigación Científica, A.C., y en el mismo tenor, reconozco que si derivaren de este trabajo productos intelectuales o desarrollos tecnológicos, en lo especial, estos se registrarán en todo caso por lo dispuesto por la Ley Federal del Derecho de Autor y la Ley de la Propiedad Industrial, en el tenor de lo expuesto en la presente Declaración.

Mérida, Yucatán, México (21/05/2013)

---

Rita del Rosario Sulub Sulub

El presente trabajo “**Membranas electrolíticas para celdas de combustible de intercambio protónico a partir de copolímeros en bloque**”, fue realizado en la unidad de Materiales del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A. C., bajo la asesoría del Dr. Manuel de Jesús Aguilar Vega.

---

Dr. Felipe Augusto Vazquez Flota  
Coordinador de docencia

## **AGRADECIMIENTOS**

Al Dr. Manuel Aguilar por la formación profesional y apoyo en la realización de este trabajo.

A mi comité de evaluación Dra. Mascha Smit, Dr. Cristhian Carrera, Dra. Daniella Pacheco Catalán y al Dr. Alejandro Ávila por sus observaciones y comentarios.

A la Dra. Yamile Pérez Padilla por todos tus comentarios, apoyo y sobre todo por tu amistad.

Al M. en C. Enrique Escobedo Hernández por su apoyo en la realización de las pruebas de Microscopía de Fuerza atómica y pruebas de impedancia electroquímica.

A la M. en C. María Isabel Loría Bastarrachea por su apoyo y colaboración en el laboratorio y por su capacitación en el uso del TGA.

A mis compañeras y amigas de laboratorio, Alejandra y Lizie por hacer más amenos los momentos difíciles.

Mi agradecimiento a mi familia por todo el apoyo incondicional durante toda mi vida.

A Roger por tu apoyo, por ser paciente y compartir esta experiencia conmigo, mil gracias.

Al CONACYT por la beca otorgada No. 327159 para la realización de los estudios de maestría.

Al proyecto 83295 “preparación de copoliamidas aromáticas sulfonadas y caracterización de sus propiedades para membranas iónicas”, por el apoyo económico.

## INDICE

Índice.....	iii
Lista de figuras .....	v
Lista de tablas.....	vi
<b>INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>1</b>
Hipótesis.....	2
Objetivo general.....	3
Objetivos específicos .....	3
<b>CAPITULO 1. ANTECEDENTES.....</b>	<b>4</b>
1.1 Celdas de combustible .....	4
1.1.1 Clasificación de las Celdas de Combustible .....	5
1.1.2 Celdas de combustible de intercambio protónico.....	8
1.1.3 Aplicaciones .....	10
1.1.4 Limitaciones .....	11
1.2 Membranas de intercambio protónico.....	12
1.2.1 Nafion® .....	14
1.2.2 Otras Membranas PEM .....	17
1.2.3 Copolímeros en bloque para membranas PEM .....	19
1.3 Poliamidas.....	22
<b>CAPITULO 2. METODOLOGÍA.....</b>	<b>24</b>
2.1 Materiales.....	24
2.1.1 Síntesis del Bloque HFD.....	24
2.1.2 Síntesis del Bloque DFS.....	26
2.1.3 Copolimerización HFD- <i>b</i> -DFS .....	28
2.1.4 Síntesis del polímero HFD-TER.....	29
2.1.5 Preparación de la membrana.....	30
2.2 Caracterización de la membrana.....	30
2.2.1 Viscosidad Inherente .....	30
2.2.2 Análisis espectroscópico .....	31
2.2.3 Análisis espectroscópico de resonancia magnética nuclear .....	31
2.2.4 Análisis termogravimétrico.....	32
2.2.5 Microscopía de fuerza atómica (AFM) .....	32

2.2.6 Absorción de Agua .....	32
2.2.7 Capacidad de Intercambio Iónico .....	33
2.2.8 Conductividad protónica .....	34
<b>CAPITULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES .....</b>	<b>36</b>
3.1 Síntesis del copolímero en bloque.....	36
3.2 Preparación de la película .....	37
3.3 Viscosidad inherente .....	38
3.4 Análisis espectroscópico de infrarrojo .....	39
3.5 Espectroscopía de resonancia magnética nuclear de protones .....	41
3.6 Análisis termogravimétrico .....	43
3.7 Microscopía de fuerza atómica.....	45
3.8 Absorción de Agua .....	47
3.9 Capacidad de Intercambio iónico .....	49
3.10 Conductividad protónica .....	50
<b>CAPITULO 4. CONCLUSIONES .....</b>	<b>53</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>55</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 Estructura básica de una celda de combustible .....	4
Figura 1.2 Esquema de una celda de combustible tipo PEMFC.....	8
Figura 1.3 Estructura química de membranas perfluoradas .....	13
Figura 1.4 Estructura del Nafion®.....	15
Figura 1.5 Mecanismos de transporte de protones de las membranas .....	16
Figura 1.6 Distribución de un copolímero al azar .....	19
Figura 1.7 Distribución de un copolímero en bloque .....	20
Figura 2.1 Síntesis del bloque HFD .....	26
Figura 2.2 Síntesis del bloque HFD .....	27
Figura 2.3 Síntesis del copolímero en bloque HF/TER- <i>b</i> -DFS/TER .....	28
Figura 2.4 Síntesis del polímero HFD-TER .....	29
Figura 2.5 Celda de teflón con electrodos de acero inoxidable .....	34
Figura 2.6 Circuito equivalente para las membranas a base de copolímeros en bloque ..	35
Figura 3.1 Análisis de espectroscopia de Infrarrojo.....	40
Figura 3.2 Estructuras y espectros de RMN- $H^1$ para el HFD-TER .....	41
Figura 3.3 Estructuras y espectros de RMN- $H^1$ para los copolímeros HFD- <i>b</i> -DFS .....	42
Figura 3.4 Termogramas de los copolímeros HFD/TER- <i>b</i> -DFS/TER .....	43
Figura 3.5 Imágenes AFM en fase y de altura.....	46
Figura 3.6 Absorción de agua de los copolímeros HFD- <i>b</i> -DFS.....	48
Figura 3.7. Conductividad protónica de las membranas HFD- <i>b</i> -DFS y HFD-TER.....	51

## LISTA DE TABLAS

Tabla 1.1 Principales celdas de combustible .....	6
Tabla 1.2 Estructura de las principales membranas comerciales .....	13
Tabla 2.1 Relaciones estequiométricas del bloque HFD .....	25
Tabla 2.2 Relaciones estequiométricas del bloque DFS .....	27
Tabla 3.1 Materiales a sintetizar y su grado de sulfonación teórico.....	37
Tabla 3.2 Disolventes utilizados.....	38
Tabla 3.3 Viscosidad inherente de los copolímeros sulfonados y el polímero HFD.....	39
Tabla 3.4 Grado de sulfonación determinado por RMN-H <sup>1</sup> .....	43
Tabla 3.5 IEC teórico y experimental de las membranas .....	50



## RESUMEN

En este trabajo se sintetizaron una serie de copoliamidas en bloque con diferentes porcentajes de grupos sulfónicos que van del 31, 36, 40, 45 y 50 %. Los bloques hidrofóbicos HFD fueron sintetizados por la reacción del 4,4'- (hexafluoroisopropylidene)-bis-(p-phenyleneoxy)-dianilina y el ácido terbutil isoftálico y los bloques hidrofílicos DFS a partir del 4,4'-diamino-2,2' ácido bifenildisulfónico y el ácido terbutil isoftálico. Los bloques se prepararon por policondensación y fueron posteriormente unidos para formar a los copolímero en bloque HFD-*b*-DFS. La espectroscopia de IR fue utilizada para confirmar la estructura de los materiales al igual que RMN- $H^1$ , esta última también se utilizó para comprobar el grado de sulfonación de los polímeros. La estabilidad térmica fue medida por TGA mostrando que los materiales son estables térmicamente hasta los 270 °C, indicando que pueden formar PEM con alta estabilidad térmica.

Los resultados de AFM de las membranas tipo PEM preparada con los copolímeros iónicos revelan que existe una separación de fases en los diferentes copolímeros, incrementando conforme aumenta el tamaño del bloque sulfonado. Los materiales muestran capacidades de absorción de agua van de 9.6 % a 22.3 % a 30 °C y de 10.2 % a 26.3 % a 75 °C. Las capacidades de intercambio de iones IEC en las membranas preparadas a partir de los copolímeros muestran un incremento conforme aumenta el tamaño del bloque sulfonado, mostrando un incremento de 0.32 mmol/g a 1.38 mmol/g. Asimismo, los valores de conductividad incrementan cuando aumenta el tamaño del bloque sulfonado, obteniendo valores de 0.29 mS/cm para la membrana HFD-*b*-DFS 18-18.

## ABSTRACT

In this work a series of block copolyamides with different percentages of sulfonated units were synthesized, ranging from 31%, 36%, 40%, 45% and 50 %. The hydrophobic block HFD was prepared by 4,4'-(Hexafluoroisopropylidene)-bis-(p-phenyleneoxy)-dianiline and 5-tert-butylisophthalic acid, while the hydrophilic block DFS by 4,4'-Diamino-biphenyl 2,2'-disulfonic acid and 5-tert-butylisophthalic acid. Both blocks were synthesized by polycondensation and subsequently combined to obtain the block copolymer HFD-b-DFS. FT-IR spectroscopy confirmed the structures of the materials as well as <sup>1</sup>H-NMR spectra, the latter were used to confirm the degree sulfonation of the copolymer. Thermal stability as characterized by TGA showed that the materials are thermally stable up to 270 °C, the membranes obtained show promise for PEM with greater thermal stability.

The block copolyamide membrane AFM results revealed that there is a phase separation in the copolymers. This phase separation increases as the size of the sulfonated block grows in the copolymer. Block copolymer membranes HFD-b-DFS show water absorption capacities that range from 9.6% to 22.3% at 30 ° C and at higher temperatures from 10.2% to 26.3% at 75 ° C. The ion exchange capacity, IEC, measurements show an increase as the sulfonated block size increases. IEC goes from 0.32 mmol/g to 1.38 mmol/g. Also, the proton conductivity values increases with an increment of sulfonated block size with values of 0.29 mS/cm at 30 °C for membrane HFD-*b*-DFS (18-18).

## INTRODUCCIÓN

La energía se ha convertido en una necesidad básica de la sociedad moderna, tanto la industria, el transporte, la agricultura e incluso las actividades recreativas, necesitan de ella. Sin embargo, en vista de los problemas ecológicos y energéticos que conllevan el uso de las fuentes actuales de energía, ha surgido un fuerte interés en el desarrollo de tecnologías alternativas. La solar, eólica, geotérmica, biomasa, mareomotriz y el hidrógeno son ejemplos de estas fuentes. Sin embargo, de todas las mencionadas las que presentan un mayor rango de aplicaciones, es la tecnología del hidrógeno, ya que no solo se puede generar electricidad, sino también se puede utilizar directamente como combustibles para vehículos.

De las diferentes formas de aplicación de esta tecnología, se encuentran las celdas de combustible, las cuales son consideradas como fuentes alternativas de energía eficiente y limpia, en comparación con fuentes fósiles. Existen diferentes tipos de celdas de combustible y entre ellas se encuentran las celdas de combustible de intercambio de protones (PEMFC, "*proton exchange membrane fuel cells*"), las cuales tienen la ventaja de ser compactas y simples en comparación con otro tipo de celdas, utilizan un polímero sólido, lo que elimina la necesidad de reservas de electrolito como en otros casos.

Un componente clave de las PEMFC, son las membranas de intercambio protónico (PEM, "*proton exchange membrane*", por sus siglas en inglés), las cuales son las responsables del transporte de protones entre el ánodo y el cátodo. En la actualidad, casi todas las membranas comerciales se basan en las membranas de ácido perfluorosulfónico, tales como el Nafion® de DuPont®, las cuales presentan muchas ventajas. Sin embargo, a altas temperaturas presenta pérdidas de sus propiedades.

Para superar estas limitaciones, se han realizado grandes esfuerzos en el desarrollo de nuevas membranas. Además, es conocido que la morfología, juega un papel importante en la conductividad protónica, absorción de agua y en las propiedades mecánicas [1]. Por ejemplo, el Nafion® presenta una clara separación de dominios

hidrófilos e hidrófobos. Particularmente, los copolímeros en bloque muestran una morfología de fases separadas causada por la presencia de segmentos de polímero químicamente distinto, y debido a la posibilidad de manejar la combinación y el control de los bloques iónicos y no iónicos, pueden favorecer valores altos de conductividad basados en su morfología.

Debido a su combinación de estabilidad química, física y mecánica, las poliamidas aromáticas han sido ampliamente investigadas como alternativas para las membranas de intercambio protónico. Las poliamidas aromáticas sulfonadas presentan alta conductividad de protones por la introducción del grupo sulfónico a su cadena [2-4]. Si se sintetizan por copolimerización en bloques se podrá obtener la combinación de las propiedades de los prepolímeros precursores en morfologías separadas con control de las fracciones hidrófobas e hidrófilas.

En este trabajo se propone la síntesis de un copoliamida en bloque a partir de los 4,4'-Diamino-2,2' ácido bifenildisulfónico y 4, 4'-Hexafluoroisopropilideno-bis-(*p*-fenoxido)-dianilina, en donde se varía el tamaño del bloque iónico, es decir se variará el grado de sulfonación. De igual forma, se estudiarán los efectos que tienen la longitud de la cadena de los bloques sobre las propiedades de conductividad de protones, las propiedades térmicas y la absorción de agua, debido a que estas son las principales características para determinar si es posible mejorar el estándar actual utilizado en las celdas de combustible PEM.

## **HIPOTESIS**

El incremento en la longitud de los bloques sulfonados en la membrana, mejorará las propiedades como la conductividad protónica, absorción de agua y contribuirá a la formación y separación de fases en su estructura.

## **OBJETIVO GENERAL**

Obtener membranas electrolíticas de copoliamidas aromáticas con diferente longitud de bloque sulfonado, por medio de una síntesis por policondensación y determinar sus propiedades para su aplicación como membrana electrolítica.

## **OBJETIVO ESPECIFICO**

- Sintetizar copolímeros en bloque HFD-*b*-DFS con diferentes longitudes de bloque.
- Determinar las propiedades térmicas y fisicoquímicas por TGA, FTIR, y RMN-H<sup>1</sup>.
- Determinar capacidad de absorción de agua, capacidad de intercambio iónico y conductividad protónica.

# CAPITULO 1

## ANTECEDENTES

### 1.1 CELDAS DE COMBUSTIBLE

Las celdas de combustible fueron desarrolladas en 1839 por el británico Sir William Grove. Estos dispositivos electroquímicos convierten energía química, en electricidad y calor en el proceso, proporcionando una alta eficiencia y una baja emisión de contaminantes [5]. La alta eficiencia las hace una opción atractiva para una amplia gama de aplicaciones, incluyendo transporte, sistemas estacionarios y dispositivos portátiles.

Su eficiencia puede llegar a los 60 % en conversión de energía eléctrica y 80% en cogeneración de energía eléctrica y térmica, con reducción del 90 % de contaminantes [5]. En la figura 1.1, se puede observar la estructura básica de una celda de combustible.

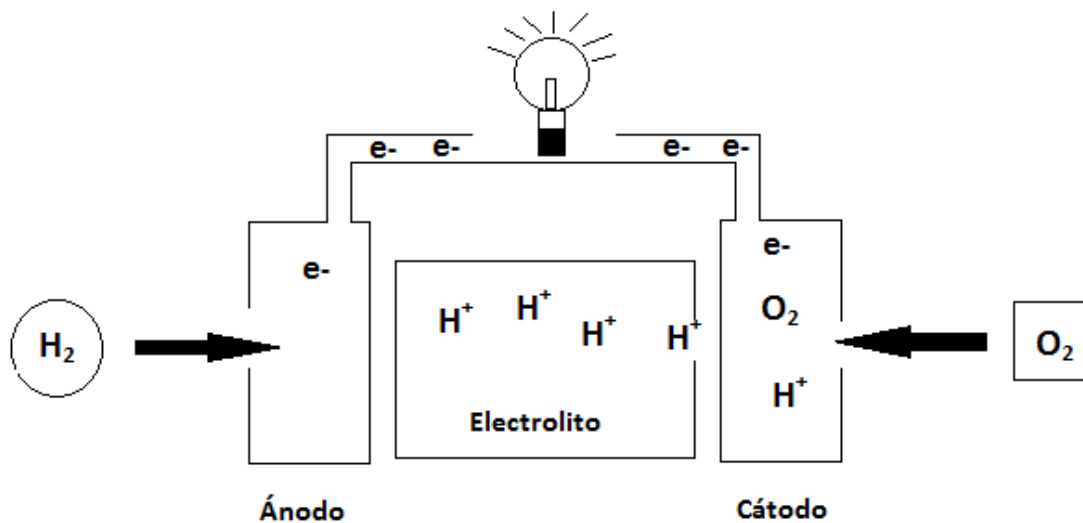


Figura 1.1 Estructura básica de una celda de combustible

Las celdas de combustible son similares a las baterías, ambas cuentan con un electrolito y un electrodo positivo y uno negativo. Generan electricidad de corriente continua a través de reacciones electroquímicas; sin embargo, a diferencia de una batería, una celda de combustible requiere de un suministro constante de combustible y oxidante, y los electrodos no sufren cambios químicos. En cambio las baterías generan electricidad por las reacciones electroquímicas en los materiales que se encuentran en los electrodos y el electrolito.

Se ha observado, que en las celdas de combustible cualquier sustancia capaz de oxidarse químicamente puede ser utilizada como combustible en el ánodo y que cualquier fluido capaz de reducirse puede ser utilizado como oxidante; sin embargo, la tendencia es utilizar hidrógeno como combustible y oxígeno como agente oxidante [6]; utilizando hidrógeno, el único producto del proceso sería agua. El agente oxidante en estos sistemas es el oxígeno, no es necesario utilizarlo de forma pura, en muchas ocasiones se puede utilizar el aire como agente oxidante.

### **1.1.1 CLASIFICACIÓN DE LAS CELDAS DE COMBUSTIBLE**

Las celdas de combustible son clasificadas generalmente por el electrolito empleado. Una excepción a esta clasificación es la DMFC (Celda de Metanol Directo por sus siglas en Ingles), la cual es una celda de combustible que es alimentada directamente con metanol en el ánodo. También se han clasificado de acuerdo a la temperatura de funcionamiento. De acuerdo a esta clasificación se encuentran las celdas de combustible de baja temperatura y las de alta temperatura. Las celdas de combustible que funcionan a baja temperatura son las alcalinas (AFC), de electrolito polimérico (PEMFC), de metanol directo (DMFC) y de ácido fosfórico (PAFC). Entre las celdas de combustible de alta temperatura, entre 600 y 1000 ° C, se encuentran las celdas combustible de carbonatos fundidos (MCFC) y las de óxido sólido (SOFC) [7]. En la tabla 1.1 podemos ver las características de las principales celdas de combustible.

**Tabla 1.1. Principales celdas de combustible**

<b>Tipo de celda de Combustible</b>	<b>Electrolito</b>	<b>Temperatura de operación</b>	<b>Aplicaciones</b>
alcalinas (AFC)	KOH <sub>(aq)</sub>	50 - 200 °C	Usada en vehículos espaciales
de intercambio protónico (PEMFC)	Nafion®	30 – 100 °C	Vehículos y aplicaciones móviles y para sistemas de baja potencia.
de metanol directo (DMFC)	Nafion®	20 – 90 °C	Sistemas electrónicos portables y sistemas de baja potencia.
de ácido fosfórico (PAFC)	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	~220 °C	Para sistemas de alta potencia.
de carbonato fundido (MCFC)	Carbonatos Li, Na y K	~650 °C	Para sistemas de mediana potencia.
de óxido sólido (SOFC)	(Zr, Y)O <sub>2</sub>	500 – 1000 °C	Sistemas de 2 kW a MW.

Las PEMFC, también son llamadas celdas de combustible de electrolito sólido, ya que utilizan una membrana de intercambio de protones como electrolito. Operan a baja temperatura, generalmente entre 85 °C y 105 °C. Son un fuerte candidato para la generación de energía, para sistemas de transporte y aplicaciones estacionarias y portátiles.

Las celdas de combustible de metanol directo (DMFC, “direct methanol fuel cell”) utilizan una membrana de polímero como electrolito, la temperatura de funcionamiento es alrededor de 70 °C. El combustible utilizado es metanol, el cual no tiene un proceso de reforma. Sus aplicaciones se enfocan en sistemas portátiles, transporte y sistemas estacionarios.

La celda de combustible alcalina (AFC, por sus siglas en inglés), forma la primera celda desarrollada y utilizada para proporcionar energía eléctrica al vehículo espacial



Apolo. Utiliza como electrolito una solución alcalina de hidróxido de sodio ó de potasio (entre 30 y 50 %). Su temperatura de operación puede variar dependiendo de la aplicación, entre 65 °C y 220 °C; necesita de un catalizador, generalmente es platino. Este tipo de celdas tienen una eficiencia mayor al 70 %.

Las celdas de combustible de ácido fosfórico (PAFC, por sus siglas en inglés) funcionan de una manera similar a las PEMFC, ya que ambas son conductoras de protones. Como catalizador utilizan al Pt en ambos electrodos. El electrolito es un ácido inorgánico, ácido fosfórico concentrado (100%), el cual llevará a cabo la conducción de protones a una temperatura de operación de aproximadamente 180 °C a 200 ° C. La celda es considerada una celda de mediana temperatura.

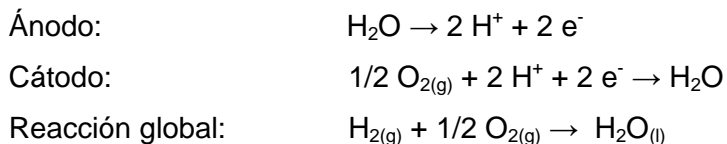
Las celdas de combustible de carbonatos fundidos (MCFC, "*molten carbonate fuel cells*") utilizan como electrolito una mezcla binaria de litio y potasio, o carbonatos de litio y sodio, que se retiene en una matriz cerámica de  $\text{LiAlO}_2$ . La temperatura de operación se encuentra generalmente entre 600 °C y 750 °C, esto ayuda a que los carbonatos alcalinos y los iones  $\text{CO}_3^{2-}$ , formen una sal fundida de alta conductividad. Las MCFC pueden operar en una amplia gama de combustibles diferentes y no son propensos a la contaminación de CO o  $\text{CO}_2$  como es el caso de las celdas de baja temperatura.

La celda de combustible de óxidos sólidos (SOFC, *solid oxide fuel cells*), es un dispositivo que utiliza un material cerámico sólido como electrolito, como el  $\text{Y}_2\text{O}_3$  estabilizado con  $\text{ZrO}_2$ . Estas celdas son, por lo tanto, más estables que las celdas MCFC ya que no tiene problemas de fugas por el electrolito sólido. El ánodo típicamente es de Co-ZrO<sub>2</sub> o NiZrO<sub>2</sub>, mientras que el cátodo es de LaMnO<sub>3</sub> dopado con Sr. Así mismo al ser una celda que funciona a temperaturas de operación de hasta 1000 °C, no necesita electrocatalizadores a base de metales preciosos. Al igual que en la celdas MCFC, el CO y H<sub>2</sub> pueden actuar como combustible.

### 1.1.2 CELDAS DE COMBUSTIBLE DE INTERCAMBIO PROTÓNICO

Este trabajo se centra en las celdas de combustible de intercambio protónico, también llamadas celdas de combustible de electrolito sólido, ya que utilizan una membrana polimérica como electrolito. Estas fueron desarrolladas por General Electric en los Estados Unidos en la década de 1960 para su uso en una nave de la NASA (National Aeronautics and Space Administration, por sus siglas en Inglés) [8].

El funcionamiento de esta celda se basa en las reacciones electroquímicas que se producen en la interface entre los electrodos y la membrana. Sin embargo este inicia con la alimentación del hidrógeno por el lado anódico, el cual es oxidado y se divide en protones y electrones. Los protones viajan a través de la membrana, mientras que los electrones viajan a través del circuito exterior donde realizan un trabajo útil [5]. En el lado catódico ingresa oxígeno, el cual se reúne con los protones que atravesaron a la membrana para producir agua. Las reacciones que involucran a este tipo de celdas son las siguientes:



La figura 1.2, muestra un diagrama esquemático de la configuración de la celda y los principios básicos de funcionamiento.

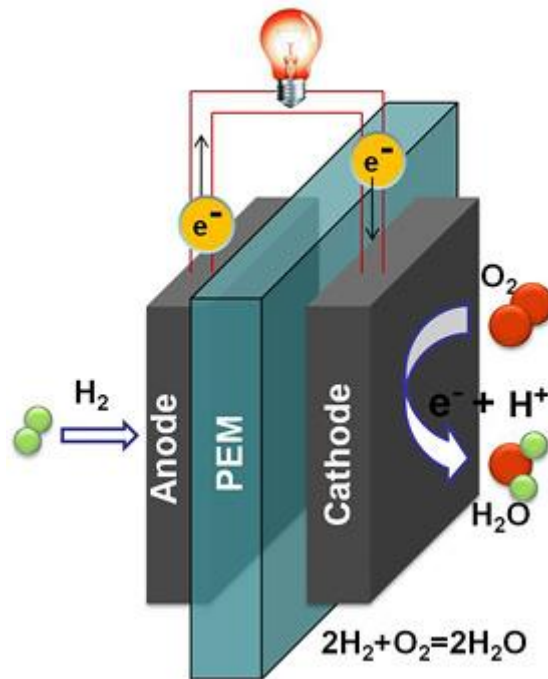


Figura 1.2. Esquema de una celda de combustible tipo PEMFC [2].

Como todas las celdas de combustibles, constan de tres partes básicas, un ánodo, un cátodo y un electrolito, los cuales generalmente son ensamblados en conjunto y llamados ensamble membrana-electrodos (MEA, “*membrane electrode assembly*”). Este ensamble es considerado el corazón de la PEMFC.

Los principales componentes de las celdas PEM, deben poseer características específicas para el correcto funcionamiento. Entre ellas se puede mencionar:

- Electrodo: es una capa delgada, el cual contiene al catalizador. Son de materiales porosos y debe ser permeable al gas o líquido [5].
- Los catalizadores: Son depositados sobre los electrodos, entre los principales catalizadores utilizados están el platino y los metales nobles.
- El electrolito: Es el responsable del transporte de protones del ánodo hacia el cátodo, el más utilizado es el Nafion® de DuPont
- Los platos bipolares o colectores de corriente: Son los encargados de cerrar el circuito de la celda, son elaborados de grafito.

- Difusores de gas: La función principal de estos componentes es permitir un acceso directo y uniforme de los gases hacia el ensamble membrana-electrodo. Los materiales que generalmente se utilizan son tela y papel de carbón, que son tratados con politetrafluoroetileno (PTFE) para hacerlos hidrofóbicos del lado opuesto a la membrana.
- Combustible: Utilizan típicamente al hidrógeno como fuente de energía [9].
- Oxidante: Utiliza comúnmente aire, pero también puede ser utilizado oxígeno

### 1.1.3 APLICACIONES

Las tres principales aplicaciones de las celdas PEMFC se centran en:

- Automóviles
- Sistemas estacionarios
- Sistemas portátiles

La principal aplicación de las PEMFC se centra en el transporte sobre todo debido a su potencial impacto positivo sobre el medio ambiente, por ejemplo, la mínima emisión de gases de efecto invernadero (GEI) en comparación con un motor de combustión interna. Particularmente, las compañías más importantes en el mundo, construyen vehículos con PEMFC debido a su alta densidad de potencia y excelentes características dinámicas. Algunos fabricantes de automóviles están trabajando en su propia tecnología de celda de combustible (General Motors, Toyota, Honda), y algunas compran celdas de combustible, para sus sistemas como Ballard, UTC Fuel Cells, y DeNora (Daimler Chrysler, Ford, Nissan, Mazda, Hyundai, Fiat, Volkswagen) [5]. Los fabricantes de autos como son Toyota, Honda, Hyundai, Daimler y General Motors (GM) han anunciado planes de comercialización de sus vehículos de celdas de combustible para 2015 [10].

Numerosas cualidades de las PEMFC, tales como un funcionamiento silencioso, la baja emisiones de productos contaminantes y cortos tiempos para entrar en funcionamiento, las hacen candidatas para ser utilizadas como sistemas estacionarios. Estas aplicaciones incluyen la generación de energía enfocada principalmente en sistemas pequeños (kW 1-10) principalmente para el hogar [11]. Se han considerado también como suministro de energía residencial y como energía de respaldo para bancos y empresas.

Otra área prometedora son los dispositivos portátiles, cuyo empleo es de hasta 100 W/hr de energía. Entre las aplicaciones se incluyen computadoras, teléfonos celulares, cámaras digitales, videocámaras, y herramientas eléctricas. Las celdas de combustible PEMFC proporcionan potencia continua mientras que el combustible de hidrógeno está disponible; y se pueden fabricar en tamaños pequeños sin pérdida de eficiencia. Grandes empresas de electrónica, tales como Toshiba, Sony, Motorola, LG y Samsung, tienen unidades portátiles de celdas de combustible.

Las ventajas de las celdas de combustible en comparación con otros tipos de equipos son una mayor eficiencia, contaminación auditiva nula debido a la ausencia de partes móviles, no hay emisiones de gases contaminantes ambientales como  $SO_x$ ,  $NO_x$ ,  $CO_2$ , CO, etc.

#### **1.1.4 LIMITACIONES**

Entre las desventajas se encuentran principalmente la limitación de su alto costo y relativamente corto tiempo de vida, por ejemplo la MEA, presenta degradación a largo plazo de operación [12]. Además, las celdas de combustible para ser consideradas comercialmente, necesitan un tiempo de vida de 4000 horas de operación para vehículos de peso ligero y sobre 40,000 horas de operación para estaciones de generación de energía con menos del 10 % de pérdida de potencia durante el tiempo de operación [13, 14].

En cuanto al costo, este es debido a los componentes, el cual podría resolverse mediante la aplicación de nuevas tecnologías y también por la producción en masa de estas celdas de combustible [15]. El principal objetivo para reducir los costos se centra en reducir la utilización de platino como electrodo [16]. En este sentido es sabido que el mejor catalizador tanto para el ánodo como el cátodo es el platino, sin embargo este es uno de los principales costo de las celdas, a pesar de que la carga de este es de alrededor de  $0.2 \text{ mg cm}^{-2}$  [8]. Existen otras áreas de investigación dirigidas a minimizar el uso de platino, basando sus investigaciones hacia el desarrollo de nuevos catalizadores utilizando principalmente metales de menor costo y mayor actividad catalítica [14].

Otro objetivo principal en la reducción de costos se enfoca en las membranas, en este sentido se propone la utilización de membranas de menor costo, sin perder con esto las prestaciones en el funcionamiento [16]. Esto hace necesario desarrollar nuevas membranas poliméricas capaces de reemplazar a las actuales, las cuales presentan un alto costo lo que hace que no cumpla los requerimientos económicos del mercado energético necesarias para poder hacer a las celdas de combustibles viables económicamente.

## **1.2 MEMBRANAS DE INTERCAMBIO PROTÓNICO**

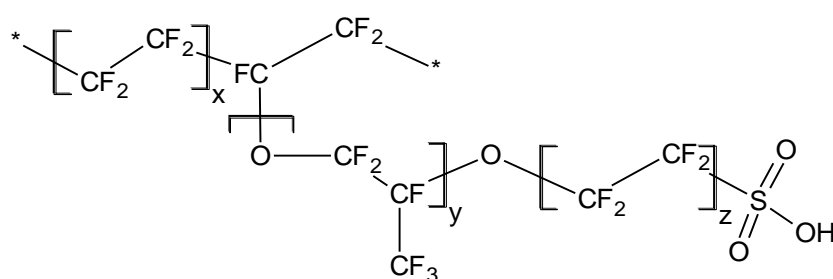
Las membranas poliméricas, Tienen doble función en las PEMFC ya que actúan como electrolito en las celdas de combustible de intercambio protónico, transportando protones desde el ánodo hacia el cátodo y sirven como barrera para el combustible y el oxidante.

Necesitan características específicas, como buena estabilidad térmica, alta conductividad protónica y cero conductividad electrónica, así como baja permeabilidad al combustible y agente oxidante. Deben ser resistente tanto química y mecánicamente a las condiciones de funcionamiento y ser de bajo costo de producción.

Todas las características mencionadas son primordiales, sin embargo, en algunas ocasiones se busca optimizar principalmente el transporte de agua y la conductividad protónica, ya que juegan un papel importante en el rendimiento global de la celda de combustible [17]. Cuando las membranas convencionales no se encuentran hidratadas no se puede mantener una alta conductividad [18-20]; debido a que el transporte de protones a través de una membrana húmeda es similar al de una solución acuosa.

Los avances en el rendimiento de la celda de combustible se encuentra estrechamente asociada a los avances de los electrolitos de polímero sólido. Aunque muchos polímeros han sido investigados en los últimos años, a partir de 1970 se utilizaron al polímeros fenol ácido sulfónico y el poliestireno sulfónico, sin embargo, actualmente las membrana perfluoradas son las más utilizadas comercialmente, como las membranas Nafion<sup>®</sup> (DuPont), las membranas Dow<sup>®</sup> (Dow Chemical Company) y las membranas Flemion<sup>®</sup> (Asahi Glass Company).

Estas membranas tienen una cadena principal formada por hidrocarburos fluorados, los cuales son hidrofóbicos, y una cadena lateral la cual contiene grupos hidrófilos de perfluoréter y al ácido sulfónico (Figura 1.3). La variante de este tipo de membranas es el largo de la cadena y por tanto en su peso molecular.



**Figura 1.3. Estructura química de las membranas de intercambio protónico perfluoradas:  $x=6-10$ ;  $y=z=1$  (Nafion<sup>®</sup>, Flemion<sup>®</sup> y Aciplex<sup>®</sup>). Para las membranas Dow:  $x=3-10$ ;  $y=1$  y  $z=0$ .**

En cuanto al rendimiento de este tipo de membranas, las Dow<sup>®</sup>, tanto la conductividad protónica y la estabilidad química, son superiores a las de Nafion<sup>®</sup> 117 [21];

sin embargo el costo es más elevado por lo que comercialmente el Nafion<sup>®</sup> es usado con mayor frecuencia.

### 1.2.1 NAFION<sup>®</sup>

Las diferentes empresas productoras de membranas de polímero electrolito tienen sus propias estrategias, enfocadas en su mayoría en las propiedades. Sin embargo, un tema común es el uso de fluoropolímeros sulfonados, por lo general fluoroetileno. El más conocido y bien establecido de estos, son las membranas Nafion<sup>®</sup> (Dupont<sup>®</sup>), que han sido desarrolladas a través de diversas variantes desde la década de 1960 [8]. Sus principales características son que es altamente ácida, con una excelente conductividad protónica de  $9 \times 10^{-1}$  S/cm, alta estabilidad química y mecánica, y con un tiempo de vida de 60, 000 horas [22].

La estructura química del Nafion<sup>®</sup>, consta de tres zonas principalmente:

- 1.- La cadena principal, formada por unidades repetidas de fluorocarbono,  $-\text{CF}_2-\text{CF}-\text{CF}_2-$ . La cual es la fase hidrófoba y es esencial para estructura integral de la membrana.
- 2.- Una cadena lateral,  $-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$ ,
- 3.- los iones "cluster" los cuales consisten en iones de ácido sulfónico  $\text{SO}_3^- \text{H}^+$  [23], que actúan como depósitos de agua.

En la figura 1.4, se observa la estructura del Nafion<sup>®</sup> y se aprecian las tres zonas que lo conforman. Los iones negativos están unidos permanentemente a la cadena lateral; sin embargo, cuando la membrana se hidrata mediante la absorción de agua, vuelve a los iones hidrógenos móviles, haciendo que estos puedan moverse de un lado a otro de la membrana [24], proporcionando conductividad.



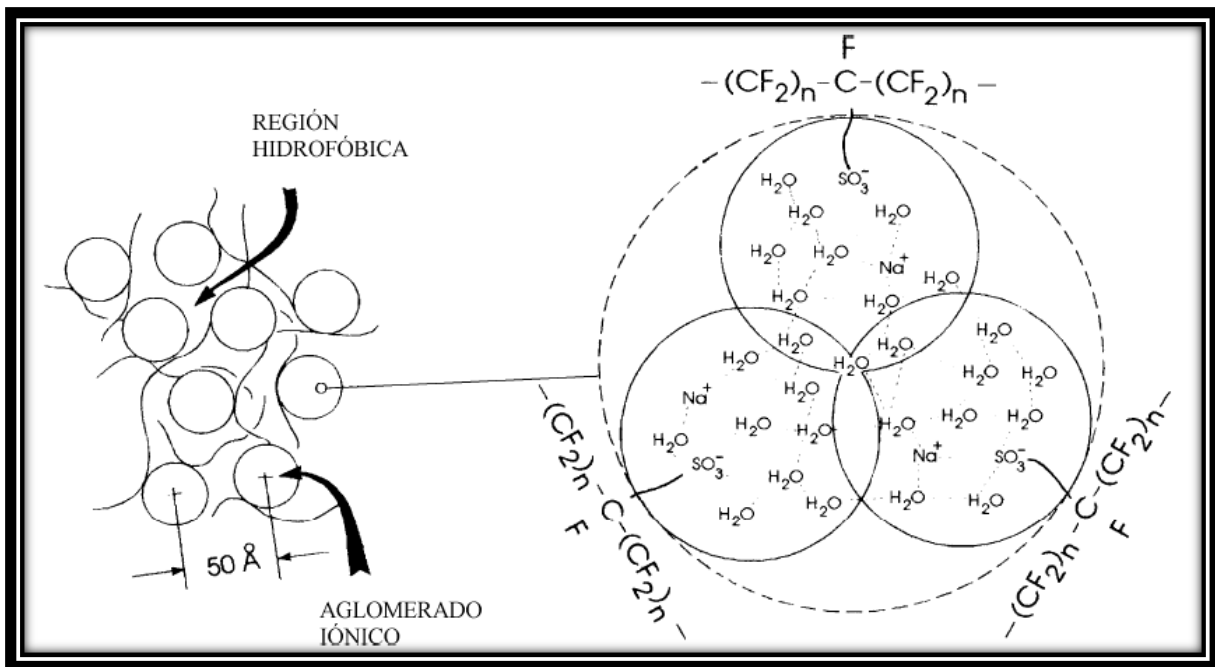


Figura 1.4. Estructura del Nafion® [2].

Las membranas Nafion® vienen extruidas en diferentes tamaños y grosores, pueden encontrarse en N117, N115, N112, entre otras presentaciones. Las membranas se encuentran simbolizadas por una letra N, seguida por 3 o 4 dígitos. Los 2 primeros dígitos representan el equivalente en peso dividido por 100, y el último dígito o dos son el grosor de la membrana en milésimas de pulgadas (1 pulgada/1000= 0.0254 mm), por ejemplo el Nafion® N117 es equivalente en peso de 1100 y el 7 es equivalente a 0.178 mm [5].

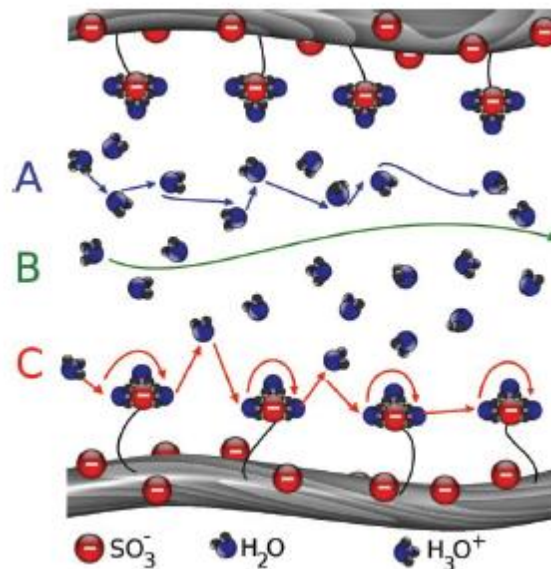
Para poder entender como ocurre la conductividad particularmente en el Nafion®, es necesario conocer los principales mecanismos. En la figura 1.5 se aprecian los mecanismos de transporte.

El primer mecanismo es el de *Grothus* o *salto del protón*, que indica que los protones son transferidos de un sitio hidrolizado iónico ( $\text{SO}_3^-$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ ) a otro. En otras palabras el protón producido en el ánodo se adhiere a una molécula de agua y se forma un ión hidronio

provisional. En este mecanismo los clúster o agregados formados por los restos iónicos son hinchados en presencia de agua [15].

El segundo mecanismo es descrito como *Kreuer* quien lo describe como un mecanismo vehicular. En este mecanismo los protones hidratados ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) se difunden a través del medio acuoso en respuesta a la diferencia electroquímica. Es decir, las moléculas de agua llevan protones como resultado del arrastre electroosmótica y por lo tanto los protones se transfieren a través de ella [15].

Un tercer mecanismo es el transporte de superficie. En este mecanismo, se cree que los protones son transportados entre los grupos  $-\text{SO}_3^-$  situados en las paredes de los canales iónicos, pero este modelo tiene una alta energía de transporte [25]. Sin embargo en los sistemas con un contenido relativamente alto de agua, es probable que los mecanismos de transporte vehicular o Grotthus predominen.



**Figura 1.5. Mecanismos de transporte de protones de las membranas perfluoradas donde A: mecanismo Grotthus, B: mecanismo vehicular y C: transporte de superficie [25]**

El Nafion<sup>®</sup> posee las propiedades eléctricas, químicas y mecánicas necesarias para funcionar correctamente como electrolito, sin embargo, presenta desventajas como el limitado rango de temperatura de operación, alrededor de 80 °C, arriba de esta

temperatura el agua, el cual es un factor clave para mantener el rendimiento óptimo de la conductividad, comienza a perderse de igual manera la estructura del nafion<sup>®</sup> empieza a degradarse, y por lo tanto el rendimiento global de la celda de combustible presenta pérdidas significativas.

Otra desventaja es la pobre barrera al metanol, lo que permite el cruce de metanol desde el ánodo hacia el cátodo en las celdas DMFC. Sin embargo, la más grande desventaja es referente al alto costo, lo que las hace inalcanzables en algunos casos [24].

### **1.2.2 OTRAS MEMBRANAS PEM**

Como puede observarse, el Nafion<sup>®</sup> es un material que ha sido altamente estudiado y el más utilizado, dado que tienen las mejores propiedades para el funcionamiento correcto como electrolito en las PEMFC. Sin embargo, es necesario mejorar las propiedades para poder aumentar el desempeño de la celda, por lo que es necesario encontrar nuevos materiales que puedan mejorar estas limitaciones.

En recientes investigaciones se han desarrollado nuevas membranas conductoras de protones con una variedad de estrategias, particularmente un factor a considerar es que los polímeros utilizados sean capaces de ser transformados a película.

Una opción potencialmente disponible son las membranas de polímeros ácidos funcionalizados tales como las polisulfonas [2, 24], poliésteres [18,19], los poliestirenos estabilizados con ácido sulfónico [26]. Sin embargo, a pesar de que estos ionómeros aromáticos a temperaturas moderadas muestran conductividad mayor que  $10^{-2}$  S cm<sup>-1</sup>, a altas temperaturas las propiedades no son suficientes. Asimismo, las estabildades oxidativa e hidrolítica no son satisfactorias para los funcionamientos a largo plazo.

Otras PEM reportadas son basadas en poliimidias sulfonadas [27-29], se ha encontrado que los copolímeros de poliimidias sulfonadas incorporados a grupos

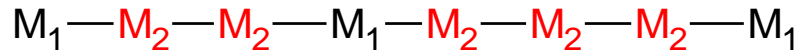
voluminosos como el fluorenilo muestran mayor conductividad de protones ( $1.67 \text{ S cm}^{-1}$ ) a  $120^\circ \text{ C}$  y 100% de humedad relativa [30].

Otros grupos han reportado a las poli(arilen-éter 1,3, 4-oxidiazona) (PAEO), debido a su alta estabilidad química y térmica, así como su alta temperatura de transición vítrea. Estos polímeros muestran alta estabilidad térmica natural comparada con las membranas de Nafion<sup>®</sup>. Esto le da mejores propiedades oxidativas comparadas con otros poliarilen-éteres sintetizados; sin embargo la conductividad protónica es muy baja comparada con la conductividad que muestra el Nafion<sup>®</sup> [31].

Recientemente, los copolímeros han sido estudiados como materiales PEM dada sus morfologías únicas que mejoran la conductividad protónica en la membrana. Los copolímeros son polímeros que contienen dos o más monómeros distintos. Por copolimerización se puede obtener materiales con propiedades diferentes de las de ambos homopolímeros, y esto conduce a la formación de nuevos materiales con mayor importancia científica y comercial [32, 33].

En particular los copolímeros conteniendo grupos sulfónicos se caracterizan por separación de las fases hidrofílica e hidrofóbica, proporciona alta conductividad de protones, como se observa en las membranas Nafion<sup>®</sup>. El grado de separación de fases ha sido identificado como uno de los factores más importantes a lograr en cuanto a conducción de protones. Logrando esta separación de fases y en condiciones de hidratación, los grupos sulfónicos se expanden lo suficiente para formar una red interconectada de canales hidrofílicos proporcionando alta conductividad.

En los copolímeros al azar, donde la distribución de unidades monoméricas a lo largo de la cadena es en forma aleatoria (ver figura 1.6), la separación de fases es una función del contenido de agua [33]. Estos materiales se caracterizan principalmente por su buena estabilidad química y mecánica, sin embargo, la conductividad protónica decrece en condiciones parciales de hidratación debido a una morfología discontinua en donde los dominios hidrofílicos están aislados y dispersos, a pesar de que la concentración de protones sea significativa.



**Figura 1.6. Distribución de un copolímero al azar**

En la Unidad de Materiales del Centro de investigación Científica de Yucatán A. C., se han llevado a cabo trabajos de investigación en relación a este tipo de membranas PEM, basadas en copoliamidas sulfonadas al azar a partir de polihexafluoroisopropilideno isoftalamidas mostrando conductividades de  $3.3 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ , buena estabilidad mecánica y térmica hasta los  $320 \text{ }^\circ\text{C}$  [4]. Otras membranas sintetizadas fueron a partir poliamidas aromáticas sulfonadas con grupos fluorenilideno y polisulfonas sulfonadas [34].

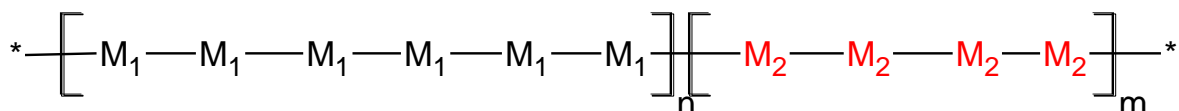
Continuando dentro de la misma línea de trabajo otras copoliamidas al azar que se han probado son las copoliamidas aromáticas basadas en diaminas aromáticas 4,4'-(Hexafluoroisopropylidene)-bis-(p-phenyleneoxy)-dianilina en el que se varió la concentración de los grupos sulfónicos hasta un 80 %. Estas muestran una conductividad protónica de  $4.3 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ , alta estabilidad térmica hasta los  $220 \text{ }^\circ\text{C}$  y buenas propiedades mecánicas [35].

En general los copolímeros al azar se caracterizan por alcanzar conductividades altas sólo con altas capacidades de intercambio iónico (IEC), lo que resulta en una alta absorción de agua y cambios dimensionales en la membrana que no son adecuadas para el desempeño de las PEMFC [36].

### **1.2.3 COPOLIMEROS EN BLOQUE PARA MEMBRANAS PEM**

Para mejorar la baja conductividad protónica presentada en los copolímeros al azar debido a la discontinuidad de los canales iónicos en su microestructura, se ha

considerado como una solución viable los copolímeros en bloque [37-39]. Estos se forman alternando secciones de un monómero con secciones de otro (ver figura 1.7).



**Figura 1.7. Distribución de un copolímero en bloque**

La teoría de Flory-Huggins y el modelo desarrollado por Helfand y Matsen, entre otros, proporcionan predicciones del comportamiento de muchos copolímeros de bloque. Durante los últimos años, los investigadores de membranas para celdas tipo PEM han diseñado materiales con dominios altamente conductores de iones, cuyo tamaño y la conectividad están determinados por morfología de fases separadas [40].

En contraste con los copolímeros al azar, en las membranas de copolímero en bloque los grupos iónicos son selectivamente incorporados en uno o más bloques, y pueden existir en secuencias ordenadas [13, 36]. La conductividad protónica se mantiene debido a la formación de los canales e incluso la conductividad puede tener lugar a pesar de una baja concentración de agua [36, 41].

Se han seguido diversas estrategias para la formación de canales iónicos eficientes para la mejora de la conductividad protónica. Una de las estrategias prometedoras es la síntesis de los copolímeros en bloque sulfonados, ya que son capaces de inducir una separación de dominios en microfases hidrofílicas e hidrofóbicas [42].

La separación de microfases en los copolímeros en bloque puede ser usada para crear microdominios periódicos bien definidos de morfología controlada en la escala nanométrica. La separación de microfases en los copolímeros en bloque se deriva de la incompatibilidad entre las diferentes cadenas unidas por enlaces covalentes [37, 43, 44].

La habilidad para controlar el tamaño del bloque y la morfología permiten obtener alta conducción protónica, la cual está relacionada con la longitud del bloque [36, 44]. Por lo tanto la conductividad de protones, la absorción de agua, y las propiedades mecánicas de las PEM a base de copolímero multibloque pueden adaptarse ajustando la relación de las longitudes de los bloques en el copolímero [36, 45, 46].

Otra característica importante en estos materiales es la posibilidad de separar funciones [25], ofreciendo la posibilidad de combinar las propiedades de dos polímeros muy diferentes en un solo material [47]. Particularmente en las PEM uno de los bloques, el no sulfonado actúa como soporte, mientras que el bloque sulfonado actúa como sitios de transporte de protones [43]. Algunos materiales sintetizados por esta vía son las copoliimidias sulfonadas en bloque, las cuales mostraron que su conductividad incrementaba con el aumento de la longitud de los bloques, mostrando el mejor material de este tipo, conductividad de 0.35 S/cm a 80 °C y 100 % de humedad [48].

En la literatura, los trabajos a base de copolímeros en bloque sulfonado aparecieron en la década de 1990, donde se centraron principalmente en la caracterización estructural y térmica [40]. Actualmente se enfocan en optimizar el transporte de agua y la conductividad protónica, debido a que juegan un papel importante en el desempeño de la PEM en la celda de combustible.

Existen diversas estrategias en cuanto a la síntesis de PEM a base de copolímeros en bloque, en la literatura se encuentran trabajos a base de estos materiales a los que se le incorporan una gran cantidad de grupos sulfónicos. Estas membranas presentan una mejor separación de fases, presentando niveles de hidratación más bajos que los copolímeros al azar como reportan Wan *et al*, sintetizaron una poli(aril-eter-cetona) con ocho ácidos sulfónicos por unidad de bloque hidrofóbico, logrando obtener membranas con IEC bajos y alta conductividad (0.13 S/cm) [49]. Sin embargo estos materiales muestran alta dependencia de la conductividad con los niveles de hidratación. Las membranas que presentan esta característica asimismo se caracterizan por presentar bajas estabilidad mecánica debido a la presencia el gran número de grupos sulfónicos [42].

Otro enfoque se basa en la obtención de copolímeros con pequeñas cantidades de grupos sulfónicos, como el Nafion®, debido a que combinan buenas propiedades de conductividad y estabilidad mecánica en las PEM. En general para obtener este equilibrio es necesario bajos IEC lo que se traduce en una baja absorción de agua y por lo tanto altas propiedades en la membrana [50]. Al respecto Yamazaki et al, sintetizaron una copoliimida sulfonada con bajos IEC mostrando buena estabilidad oxidativa e hidrolítica mostrando conductividades superiores a las del Nafion® a 98% de RH [42].

### 1.3 POLIAMIDAS

Las poliamidas son un grupo de polímeros que contiene el grupo amida (-CO-NH) en su unidad repetitiva. Las poliamidas aromáticas, también llamadas aramidas, se conocen por ser polímeros de alta estabilidad térmica y excelentes propiedades mecánicas. Estas pueden ser obtenidas por la reacción de condensación entre diaminas con diácidos o diacilcloruro.

Las poliamidas aromáticas, han sido conocidos por su aceptación comercial en la industria, particularmente su uso como material termoplástico de alto rendimiento, los cuales tienen una alta estabilidad térmica, buena resistencia química y alta resistencia mecánica, como por ejemplo, poli (*p*-fenileno tereftalamida) (Kevlar®) [51]. De igual forma las poliamidas amorfas pueden absorber 4-10% de agua, dependiendo de su composición química y la humedad ambiental. Además, esta propiedad se puede mejorar mediante la introducción de grupos laterales sulfónicos, mejorando de esta forma su comportamiento hidrofílico y la conductividad del material polimérico. Estos tipo de materiales están siendo intensamente investigados por su potencial uso en algunas áreas de aplicación, tales como electrodiálisis, recubrimientos catalíticos o membranas de intercambio de protones para celdas de combustible [3].

Un enfoque para obtener materiales es la modificación química de polímeros disponibles comercialmente por tratamiento con diferentes tipos de agentes de sulfonación. Sin embargo, las reacciones de postsulfonación presentan una falta de



control sobre el grado y la localización de la funcionalización, además de reacciones secundarias (ejemplo, entrecruzamiento) y degradación en la cadena principal [52].

La otra alternativa, es la síntesis directa a partir de monómeros sulfonados. Los cuales permiten control en el grado de sulfonación y las posibles reacciones secundarias, lo que resulta en una mayor estabilidad térmica y propiedades mecánicas.

## CAPITULO 2 METODOLOGÍA

### 2.1 MATERIALES

En la síntesis de los copolímeros en bloque se utilizaron los monómeros 4, 4'-hexafluoroisopropilen-bis-*p*-fenoxido-dianilina (HFD), 4, 4'-diamino-2,2' ácido bifenildisulfónico (DFS) y el ácido *tert*-butil isoftálico (TER), el primero y el último fueron adquiridos en Aldrich Chemical Corp. El 4, 4'-diamino-2,2' ácido bifenildisulfónico (DFS) fue comprado en Acros Organics y purificado por disolución en trietilamina y precipitado en una solución 1 N de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Se empleó cloruro de calcio (CaCl<sub>2</sub>) el cual es secado a 180 °C por 24 h antes de iniciar la reacción. Se utilizó N-metil-2-pirrolidona anhidra (NMP) 99.5% como disolvente; y como agentes de condensación el trifenil fosfito (TPP) 97% y piridina (Py) 99.6 %, de Aldrich Chemical Corp., los cuales fueron utilizados sin purificación previa.

#### 2.1.1 SÍNTESIS DEL BLOQUE HFD

Los bloques ácidos HFD fueron sintetizados por policondensación de un diácido y una diamina utilizando la metodología descrita por Yamazaki *et al*, con algunas modificaciones [53]. Los bloques ácidos se prepararon mediante la reacción de HFD con un desbalance estequiométrico del monómero TER que permita obtener bloques de grado de polimerización de 20 y 18 unidades en promedio terminados en grupos ácido. En la tabla 2.1 se presentan las cantidades molares de los monómeros que se emplearon para obtener cada bloque.

**Tabla 2.1. Relaciones estequiométricas del bloque HFD**

$X_n$	$r$	$N_A(\text{HFD})$ mmol	$N_B(\text{TER})$ mmol
<b>20</b>	0.946	1.85	1.97
<b>18</b>	0.93	1.67	1.8
<b>18</b>	0.93	1.56	1.67
<b>18</b>	0.93	1.37	1.47
<b>18</b>	0.93	1.21	1.30

NA: mmoles del monómero HFD

NB: mmoles del monómero TER

Para el cálculo de las longitudes de cadena de los bloques de ambos prepolímeros, se realizó un desbalance estequiométrico,  $r$ , utilizando la ecuación de Carothers:

$$X_n = \frac{1 + r}{1 + r - 2rp} \quad (1)$$

donde

$X_n$ : grado de polimerización

$r$ :  $N_A/N_B$ : desbalance estequiométrico, siempre menor a 1

$p$ : fracción de conversión, en este trabajo se usó 0.98

Un ejemplo de la reacción realizada es el siguiente: para el prepolímero HDF 20, en un matraz de 50 ml de tres bocas con agitación mecánica y entrada de nitrógeno, se añadieron 1.85 mmol de la diamina HFD y 1.97 mmol del diácido, 4 mL de NMP, 1 mL de TPP y 1 mL de Py y 0.67 g de  $\text{CaCl}_2$ . Esta reacción es llevada a cabo a 100 °C por 4 h en atmosfera de nitrógeno. En la figura 2.1 se presenta el esquema general de la reacción llevada a cabo.

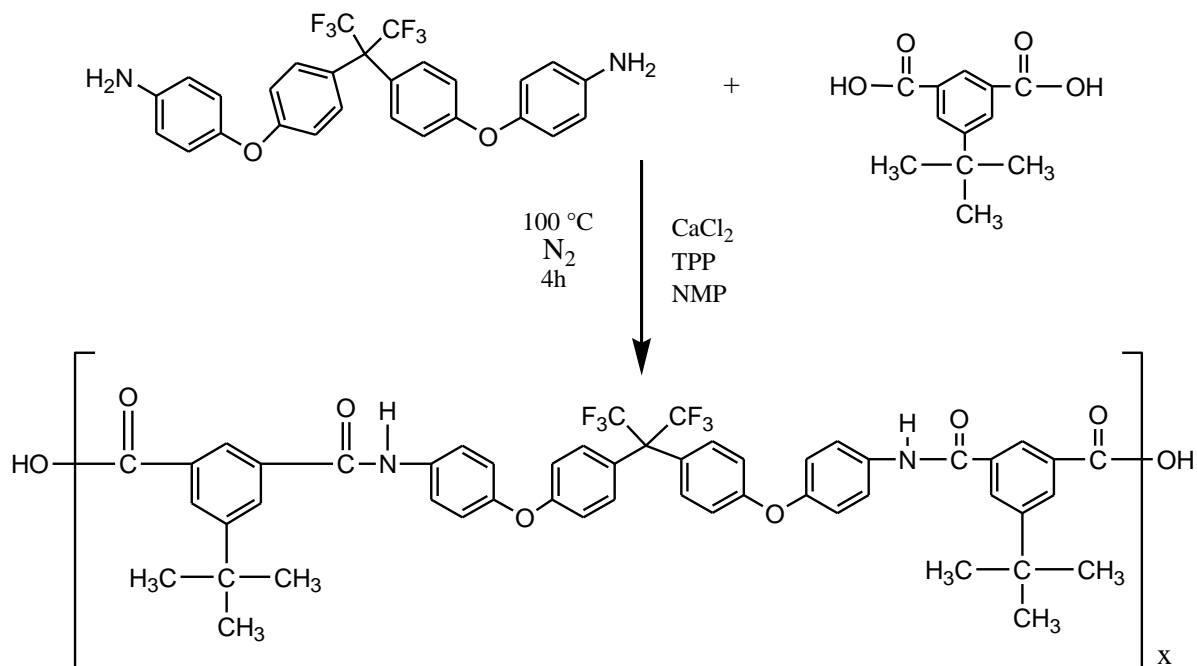


Figura 2.1. Síntesis del bloque HFD.

### 2.1.2 SÍNTESIS DEL BLOQUE DFS

Los bloques terminados en aminas DFS, fueron sintetizados por policondensación de un diácido y una diamina, utilizando la metodología de Yamazaki *et al* con algunas modificaciones. Para obtener al bloque amino es necesario reaccionar al diácido TER con un desbalance estequiométrico con el monómero DFS lo que permitió obtener bloques con grado de polimerización 9, 10, 12, 15 y 18. En la tabla 2.2 se presentan los valores molares de los monómeros que se empleados para obtener los bloque.

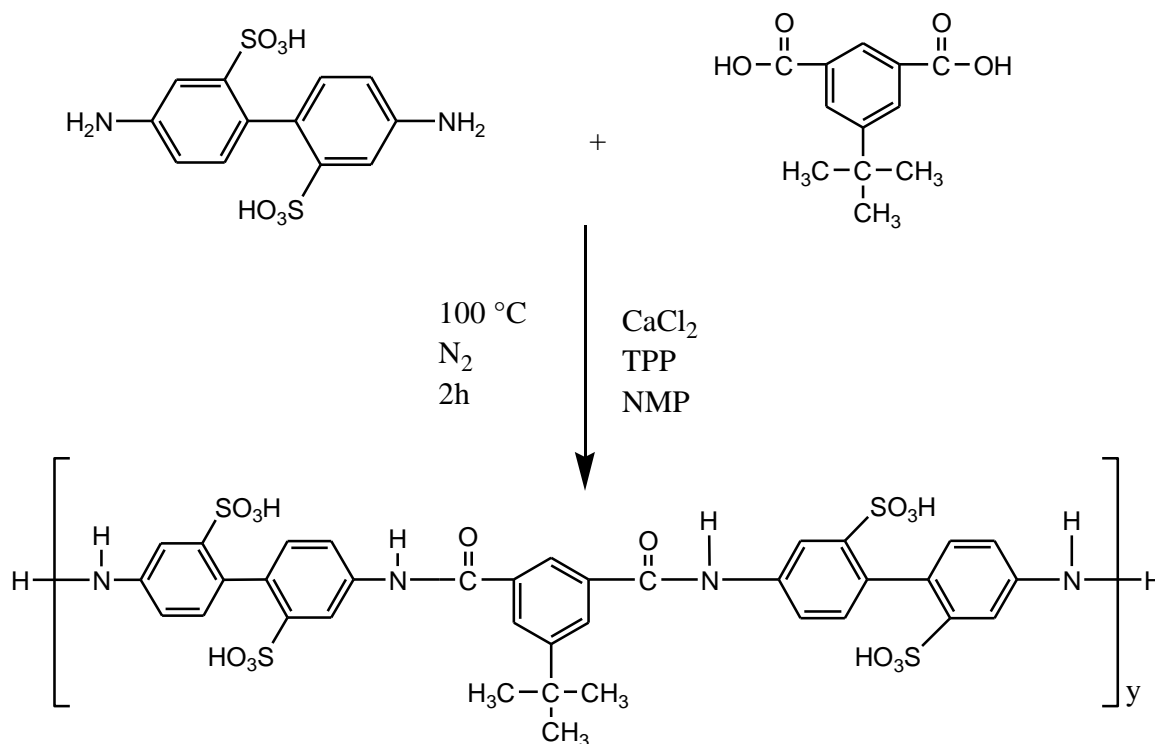
**Tabla 2.2 Relaciones estequiométricas del bloque DFS**

$Xn$	$R$	$NA(TER)$ mmol	$NB(DFS)$ Mmol
9	0.85	0.57	0.69
10	0.91	0.71	0.83
12	0.94	0.85	0.96
15	0.85	1.03	1.13
18	0.91	1.21	1.30

NA: mmoles del monómero TER

NB: mmoles del monómero DFS

Un ejemplo de la reacción para un bloque DFS 9, en un matraz de 50 mL de tres bocas, con agitación mecánica y entrada de nitrógeno, se añadieron 0.69 mmol de la diamina DFS y 0.57 mmol del diácido TER, 1.2 mL de NMP, 0.3 ml de TPP y 0.3 mL de Py y 0.27 g de  $CaCl_2$ . En la figura 2.2 se presenta el esquema general de la reacción para el bloque DFS.



**Figura 2.2. Síntesis del bloque DFS.**

### 2.1.3 COPOLIMERIZACIÓN HFD-*b*-DFS

Posterior a la síntesis de los segmentos HFD y DFS, se procede a la síntesis del copolímero HFD-*b*-DFS. El bloque HFD fue transferido en caliente al matraz donde se preparó el bloque DFS, realizando una adición de 1 mL de NMP al bloque DFS para bajar la viscosidad y permitir que las terminales ácidas y amins puedan unirse, y 1 mL de NMP para transferir el HFD. Posteriormente se le adicionó CaCl<sub>2</sub> anhidro (0.35 g). La reacción fue llevada a cabo por 26 h a 100 °C en atmosfera de nitrógeno. Finalmente el copolímero en solución es precipitado con 400 mL de metanol frío y secado en una estufa de vacío a 110 °C por 24 h. En la figura 2.3 se muestra el esquema seguido en la reacción.

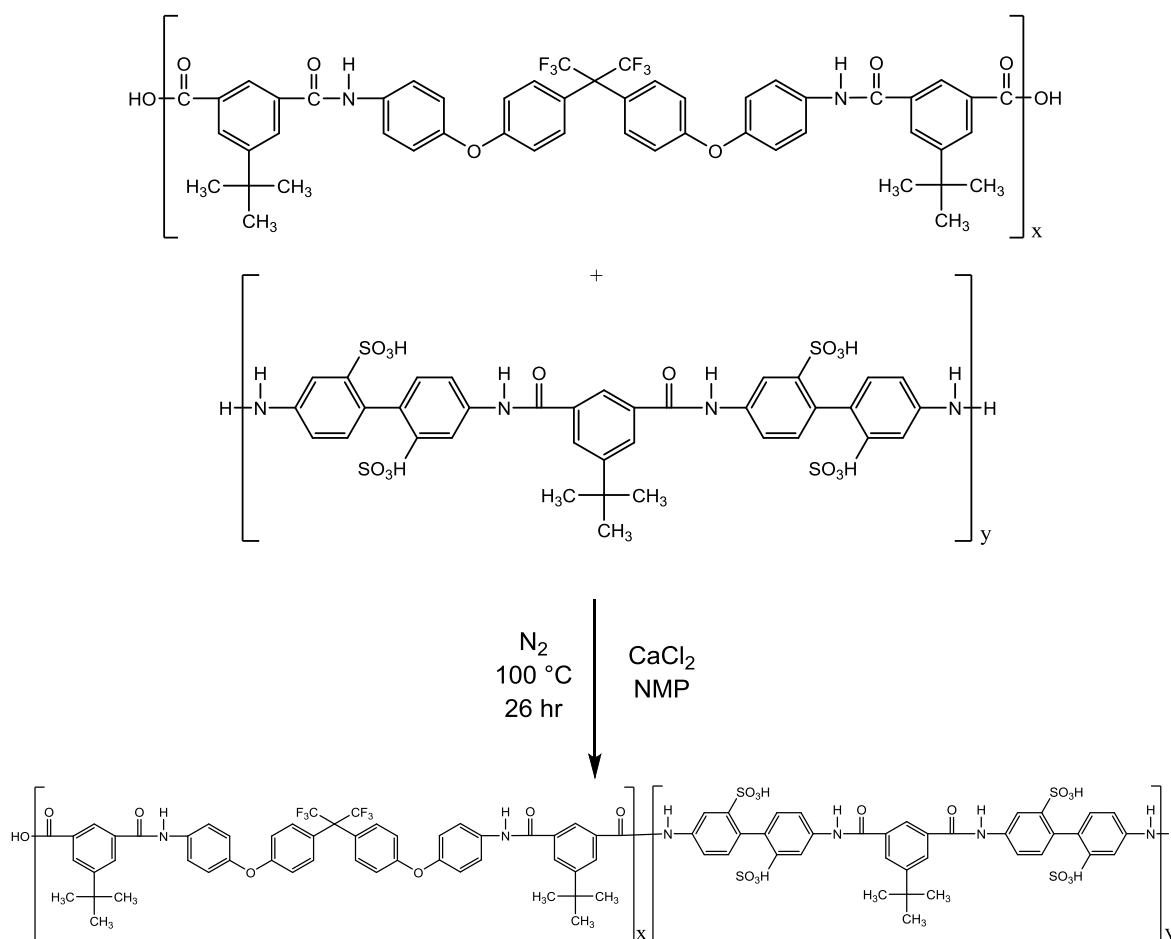


Figura 2.3. Síntesis del copolímero en bloque HFD-*b*-DFS.

## 2.1.4 SÍNTESIS DEL POLÍMERO HFD-TER

Con la finalidad de poder comparar las modificaciones causadas por los grupos sulfónicos en la estructura química del polímero no sulfonado, se realizó la síntesis del HFD-TER, considerado como el polímero base. La síntesis del polímero HFD-TER, se realizó por una policondensación utilizando el método de Yamazaki *et al*, con algunas modificaciones, como se ilustra en la figura 2.4. Para obtener al polímero se hicieron reaccionar en un matraz de 50 mL de tres bocas, con agitación constante y entrada de nitrógeno al monómero HFD y al TER en cantidades equimolares, asimismo se añadieron 5 mL de NMP, 1 mL de TPP, 1 mL de Py y 0.67 g de  $\text{CaCl}_2$ .

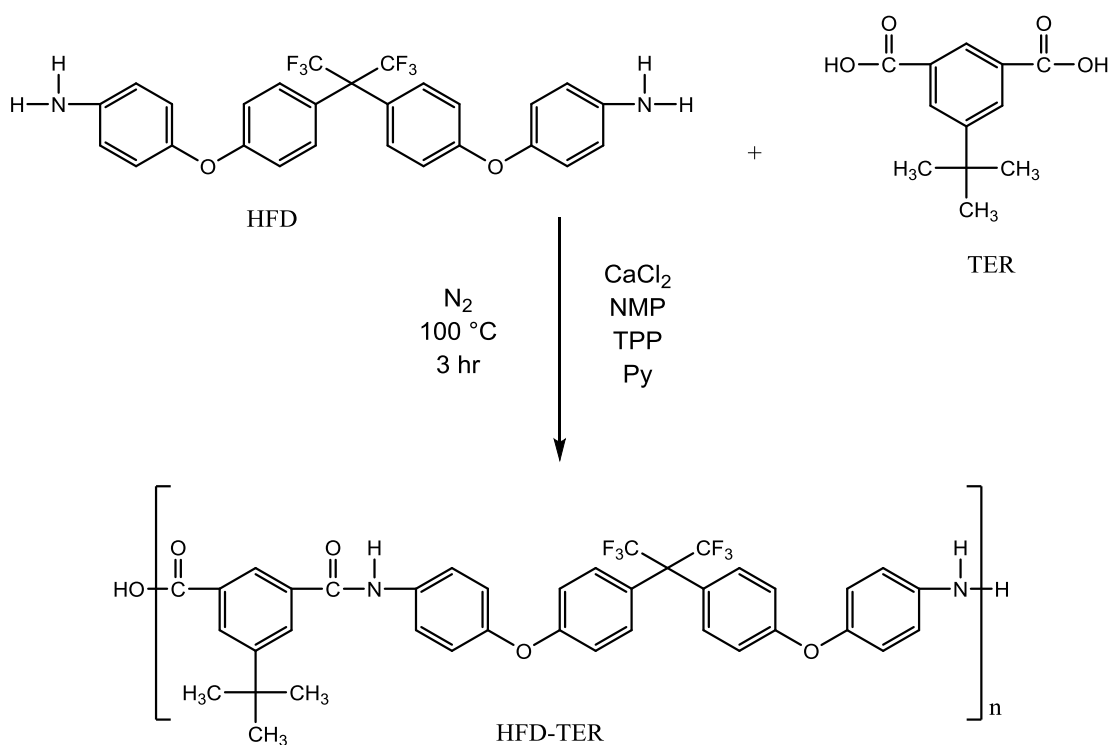


Figura 2.4. Esquema de reacción del polímero HFD-TER

### 2.1.5 PREPARACIÓN DE LA MEMBRANA

Las películas de los copolímeros en bloque se prepararon mediante el método conocido como evaporación controlada de solvente. Para ello se tomó 0.6 g del polímero previamente sintetizado y se le añadieron 8 mL de DMSO, para los copolímeros 18-15 y 18-18 se le añadió además un 30 y 40 % respectivamente de etanol para evitar la separación de fases presentadas cuando se utiliza únicamente DMSO como disolvente. Esta solución se colocó sobre un aro metálico cubierto con papel aluminio, el aro se colocó sobre una placa de calentamiento a 70 °C para eliminar el disolvente lentamente. Las membranas obtenidas se secarán al vacío a 100 °C durante 24 h y se volvieron a secar a 180 °C por 48 h, esta segunda etapa de secado es con la finalidad de asegurarse que se eliminó todo el disolvente de la membrana.

## 2.2 CARACTERIZACIÓN DE LA MEMBRANA

Para ser usados como membranas PEM los nuevos materiales sintetizados, es importante conocer la conductividad de protones, las propiedades químicas, la estructura morfológica que presentan y el contenido de agua en ella. El análisis de estos resultados será con la finalidad de conocer la capacidad de esta membrana para funcionar como electrolito de polímero sólido.

### 2.2.1 VISCOSIDAD INHERENTE

La viscosidad inherente ( $\eta_{inh}$ ) es una medida indirecta del peso molecular de un polímero. Valores altos de  $\eta_{inh}$  indican altos pesos moleculares. La medición de la  $\eta_{inh}$ , se basa en el tiempo de flujo de una solución de polímero a través de un capilar en relación con el tiempo de flujo del disolvente a través del capilar. Las unidades de  $\eta_{inh}$  son reportados en decilitros por gramo (dL / g) y fue determinada con un viscosímetro Ubbelohde-cannon No. 75, utilizando una solución del copolímero en dimetilsulfoxido, a una concentración de 0.5 g/dL a 30 °C. El cálculo del valor  $\eta_{inh}$  es a través de la siguiente ecuación:



$$\eta_{inh} = \frac{\ln \eta_r}{c} \quad (2)$$

donde

$\eta_{inh}$ : viscosidad inherente (dL/g)

$\eta_r$ : viscosidad relativa ( $t/t_0$ )

$t$ : tiempo de flujo de la disolución del polímero (s)

$t_0$ : tiempo de flujo del disolvente (s)

$c$ : concentración de la copoliamida en la solución (g/dL)

## 2.2.2 ANÁLISIS ESPECTROSCÓPICO

El análisis de la estructura se realizó a través de un análisis de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR). Se utilizó un espectrofotómetro con transformada de Fourier marca NICOLET modelo FTIR protege 460 y se realizó un barrido de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ .

## 2.2.3 ANÁLISIS ESPECTROSCOPICO DE RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR DE PROTÓNES

La determinación de la estructura y el grado de sulfonación, se realizó a través del análisis de resonancia magnética nuclear de protones (RMN- $\text{H}^1$ ). Esta fue llevada a cabo en un espectrómetro Bruker 400 MHz, utilizando dimetilsulfoxido deuterado (DMSO- $d_6$ ) como disolvente y tetrametilsilano como estándar (TMS).

#### **2.2.4 ANÁLISIS TERMOGRAVIMETRICO**

La estabilidad térmica del material se midió a través de una balanza termogravimétrica, TGA 7 marca Perkin Elmer. Para esta determinación se utilizaron 4 mg de muestra, previamente secadas a 120 °C, en un rango de temperatura de 50 °C a 600 °C con una rampa de calentamiento de 10 °C/min, bajo atmosfera de nitrógeno.

#### **2.2.5 MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA**

El análisis por microscopía de fuerza atómica (AFM) se realizó en modo tapping en un microscopio de fuerza atómica marca Bruker modelo multimode 8. El análisis se basa en el que una aguja sujeta a un cantiléver recorre la superficie de la muestra a una velocidad constante, golpeándola a una determinada frecuencia. Las imágenes obtenidas generan un mapa topográfico de la superficie de las membranas que nos permitirá determinar si hay dominios diferenciados en la superficie.

#### **2.2.6 ABSORCIÓN DE AGUA**

Para determinar la cantidad de agua que pueden absorber las membranas HFD-*b*-DFS a base de copolímeros de bloque, las membranas son cortadas con un área de 1 cm<sup>2</sup> y secadas por 48 h para eliminar humedad. Posteriormente son pesadas y sumergidas en agua deionizada a diferentes temperaturas (30 °C, 45 °C, 60 °C y 75 °C) por 48 h. Pasando este tiempo son extraídas del agua y se procede a eliminar el exceso de esta para finalmente pesarlas. Este procedimiento se repite para cada temperatura propuesta.

La capacidad de absorción de agua (*S*) para las muestras se expresa como el porcentaje de ganancia de peso en la membrana debida al agua y se calcula según la expresión:

$$(3)$$

$$S = \frac{W_s - W_d}{W_d} 100$$

donde:

*S*: capacidad de absorción de agua (%)

*W<sub>s</sub>*: peso de la membrana húmeda (g)

*W<sub>d</sub>*: peso de la membrana seca (g)

### 2.2.7 CAPACIDAD DE INTERCAMBIO IÓNICO

La capacidad de intercambio iónico, *IEC* (por sus siglas en inglés) se realizó utilizando una técnica de titulación clásica empleando HCl y NaOH. Las membranas fueron cortadas con un área de 1 cm<sup>2</sup> y secadas a 120 °C, para posteriormente sumergirlas en una solución de HCl 1 M durante 24 h. A continuación son lavadas con agua deionizada hasta pH neutro. Las membranas en forma ácida (H<sup>+</sup>) se convirtieron a la forma de sodio mediante la inmersión de estas en una solución de NaCl 1 M durante 24 h para intercambiar los iones H<sup>+</sup> con los iones Na<sup>+</sup>. Finalmente los iones H<sup>+</sup> intercambiados se valoran con una solución 0.02 M de NaOH. El IEC experimental fue calculado a partir de la siguiente ecuación:

$$IEC = \frac{C \times V}{W} \quad (4)$$

donde:

*IEC*: capacidad de intercambio iónico (mmol/g)

*C*: concentración del NaOH (mmol/ml)

*V*: volumen del NaOH en (mL)

*W*: el peso de la membrana seca (g).

Asimismo se calculó el valor del IEC teórico a través de la siguiente ecuación:

$$IEC = \frac{GS \times 1000}{342 + 80GS} \quad (5)$$

donde:

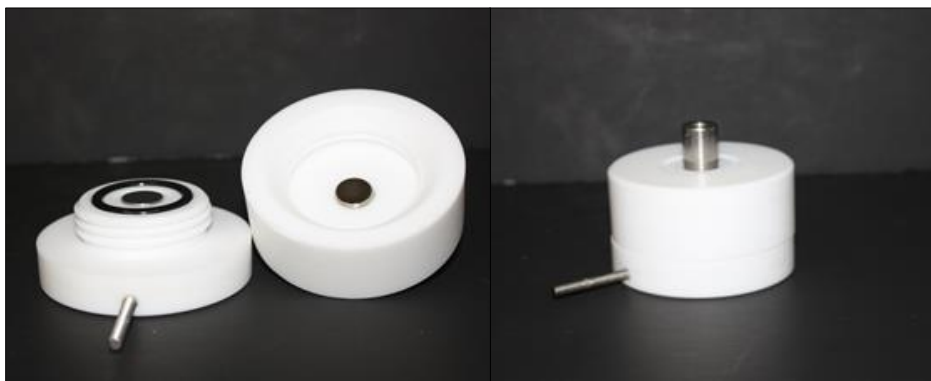
*IEC*: capacidad de intercambio iónico (mmol/g)

*GS*: grado de sulfonación entre 100

### 2.2.8 CONDUCTIVIDAD PROTÓNICA

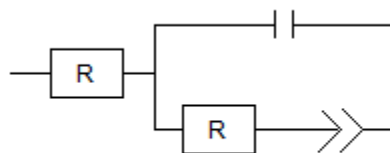
La medición de la conductividad protónica del material fue medida por espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), por medio de un potenciostato marca Biologic, a una frecuencia de 1 MHz a 1 Hz, con un voltaje de oscilación de 50 mV.

Para llevar a cabo la medición, las membranas a base de los copolímeros en bloque fueron activadas; para ello las muestras son cortadas en forma circular con un diámetro de 1.12 cm y colocadas en agua por 24 h y posteriormente sumergidas en HCl 1M por 12 h para activarlas. Finalmente son lavadas con agua deionizada hasta pH neutro y se mantienen estas en agua hasta la realización de la prueba. Con la finalidad de realizar una comparación de conductividad con las muestras, una muestra control de Nafion® 115, es sometido al mismo tratamiento.



**Figura 2.5 Celda de teflón con electrodos de acero inoxidable**

Cuando las membranas ya se encuentran activadas son colocadas en una celda de teflón con electrodos de acero inoxidable (ver figura 2.5). La celda es conectada al potenciostato y finalmente se les realiza EIS. Una vez obtenidos las gráficas de Nyquist Z, la cual consta de un plano complejo y corresponde a gráficas  $-Z''$  componente imaginaria contra  $Z'$  componente real, el siguiente paso consiste en hacerlos coincidir con un circuito equivalente, para ello se realizó un análisis de datos con el programa EC-labs. El circuito equivalente propuesto para las membranas consta de una resistencia óhmica, una capacitancia, una resistencia de polarización y una CPE, el cual se representa en la figura 2.6:



**Figura 2.6. Circuito equivalente para las membranas a base de copolímeros en bloque.**

Los elementos presentes en este circuito nos dan a conocer los fenómenos presentes en el sistema, para la finalidad de este trabajo el elemento importante para conocer la conductividad protónica es la resistencia óhmica. A partir de este valor se obtiene la conductividad protónica ( $\sigma$ ) mediante la siguiente expresión:

$$\sigma = \frac{l}{RA} \quad (6)$$

donde:

$\sigma$ : conductividad protónica (S/cm)

$l$ : grosor de la membrana (cm)

$R$ : resistencia de la membrana ( $\Omega$ )

$A$ : área de la membrana ( $\text{cm}^2$ )

## CAPITULO 3

### RESULTADOS Y DISCUSIONES

#### 3.1. SINTESIS DEL COPOLÍMERO EN BLOQUE

La síntesis de los copolímeros en bloque se realizó mediante la reacción de los prepolímeros HFD y DFS, por una reacción de policondensación utilizando el método de Yamazaki *et al.*, con algunas modificaciones [4, 53]. Es importante resaltar que la síntesis de los copolímeros fue realizada con un desfase en el tiempo, el prepolímero DFS es sintetizado 1 hora después que inicia la reacción del HDF, ya que la unión para la reacción del copolímero se realiza en caliente y los tiempos de reacción en la preparación de cada uno de los bloques son diferentes.

De acuerdo a la literatura, se sabe que los bloques hidrofílicos son los responsables de la conducción iónica de la membrana y los bloques hidrofóbicos le proporciona estabilidad y resistencia [48]. Asimismo un aumento en los bloques hidrofílicos para una serie de copolímeros en bloque se asocia a un aumento en la conducción protónica bajo condiciones parciales de hidratación [41]. De acuerdo a esto se sintetizaron una serie de materiales variando el tamaño del bloque sulfonado y al mismo tiempo variando el grado de sulfonación, con la finalidad de conocer el comportamiento del material.

En la tabla 3.1 se presentan los materiales sintetizados con su correspondiente grado de sulfonación. En el copolímero, el bloque HFD es el bloque hidrofóbico y el DFS es el bloque hidrofílico, el cual es el que contiene al grupo ácido sulfónico.

**Tabla 3.1. Materiales sintetizados y su grado de sulfonación.**

<b>Material</b>	<b>Grado de sulfonación (%)</b>
<b>HFD-<i>b</i>-DFS (20-9)</b>	31
<b>HFD-<i>b</i>-DFS (18-10)</b>	36
<b>HFD-<i>b</i>-DFS (18-12)</b>	40
<b>HFD-<i>b</i>-DFS (18-15)</b>	45
<b>HFD-<i>b</i>-DFS (18-18)</b>	50

Los copolímeros obtenidos por esta vía son pequeñas fibras, las cuales disminuyen su tamaño cuando aumenta el tamaño del bloque sulfonado (DFS). Un factor importante a considerar es el porcentaje de  $\text{CaCl}_2$  el cual es un 15 % para el bloque HFD y 18 % para el bloque DFS. De igual forma durante la copolimerización se le agregó un 30 % de  $\text{CaCl}_2$  con respecto al solvente agregado en el momento de unir a los bloques.

### **3.2 PREPARACIÓN DE LA PELÍCULA**

Los copolímeros sintetizados fueron convertidos a membranas a través del método de disolución y evaporación lenta del disolvente, utilizando DMSO como disolvente, en el caso del material 18-15 y 18-18 se utilizó una mezcla de etanol/DMSO, esto para que interaccione con los grupos sulfónicos mediante enlaces de hidrógeno y de esta manera reducir las asociaciones iónicas que establecen estos grupos entre las cadenas, como puede observarse en la tabla 3.2.

**Tabla 3.2. Disolventes utilizados.**

<b>Copolímero</b>	<b>Dimetilsulfoxido (%)</b>	<b>Etanol (%)</b>
<b>HFD-<i>b</i>-DFS (20-9)</b>	100	--
<b>HFD-<i>b</i>-DFS (18-10)</b>	100	--
<b>HFD-<i>b</i>-DFS (18-12)</b>	100	--
<b>HFD-<i>b</i>-DFS (18-15)</b>	70	30
<b>HFD-<i>b</i>-DFS (18-18)</b>	60	40
<b>HFD-TER</b>	100	--

En todos los casos las membranas obtenidas tienen espesores entre los 0.12 y 0.18 mm, son traslucidas de coloración amarilla. En cuanto a la rigidez de las membranas, se pudo apreciar que conforme aumenta el tamaño de bloque sulfonado la membrana se vuelve más quebradiza, éste comportamiento se debe a la disminución del tamaño del bloque hidrofóbico responsable de la estabilidad de la membrana.

### **3.3 VISCOSIDAD INHERENTE**

Los valores de viscosidad obtenidos se muestran en la tabla 3.3, se puede apreciar que los valores disminuyen conforme aumenta el tamaño de bloque sulfonado, es decir cuando aumenta el grado de sulfonación, este fenómeno es observado en polímeros de características similares. Asimismo estos valores de  $\eta_{inh}$  disminuyen de 0.28 dL/g a 0.20 dL/g, estos valores son similares a los reportados para copoliamidas sulfonadas [4].



**Tabla 3.3. Viscosidad inherente de los copolímeros HFD-*b*-DFS y el HFD-TER**

<b>Copolímero</b>	<b>Grado de sulfonación</b>	<b>Viscosidad inherente (dl/g)</b>
<b>HFD-<i>b</i>-DFS (20-9)</b>	31	0.28
<b>HFD-<i>b</i>-DFS (18-10)</b>	36	0.26
<b>HFD-<i>b</i>-DFS (18-12)</b>	40	0.24
<b>HFD-<i>b</i>-DFS (18-15)</b>	45	0.23
<b>HFD-<i>b</i>-DFS (18-18)</b>	50	0.20
<b>HFD-TER</b>	--	0.4

$\eta_{inh}$  medido a una concentración del polímero de 0.2 g/dL

### **3.4 ANÁLISIS ESPECTROSCÓPICO (FTIR)**

Las estructuras de los copolímeros en bloque HFD-*b*-DFS y el polímero HFD fueron confirmados por FTIR. Los espectros de FTIR de los copolímeros HFD-*b*-DFS y el material HFD-TER son presentados en la figura 3.1. Todos los materiales muestran bandas de absorción a  $3000\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la absorción del enlace N-H de las amidas y la banda de absorción a  $1530\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al estiramiento del enlace C=O del grupo carbonilo en las amidas [4].

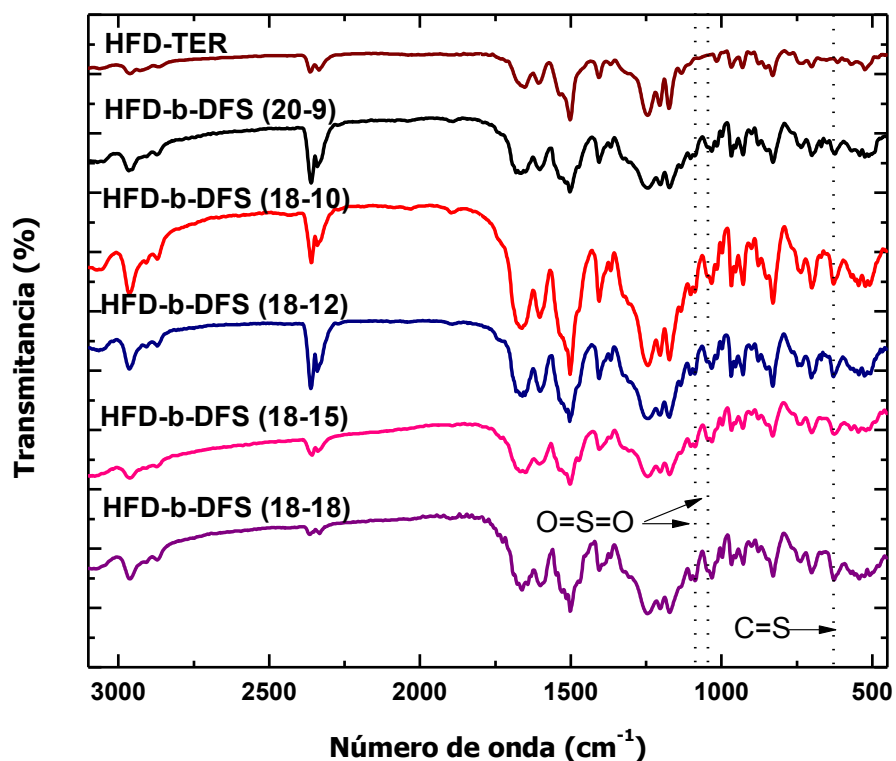


Figura 3.1. Análisis de espectroscopia de Infrarrojo

En los espectros FTIR se puede apreciar que conforme se introduce el monómero sulfonado aparecen bandas como las de  $1030\text{ cm}^{-1}$  y  $1085\text{ cm}^{-1}$  característicos de las vibraciones simétricas y asimétricas de los enlaces  $\text{O}=\text{S}=\text{O}$  respectivamente. En la banda a  $690\text{ cm}^{-1}$  se puede observar el estiramiento C-S del grupo ácido sulfónico presente en los materiales. Con la aparición de estas bandas características de los materiales sulfonados se logra confirmar la introducción satisfactoria del monómero sulfonado al copolímero en bloque [4, 54].

### 3.5 ESPECTROSCOPÍA DE RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR DE PROTONES

Las estructuras de los copolímeros en bloque y el polímero HFD fueron confirmados por RMN-H1, través de la asignación de picos de los núcleos de los protones de la estructura propuesta. En la figura 3.2 se aprecia las estructuras y los espectros del RMN-H<sup>1</sup> del polímero HFD-TER, en ella se puede apreciar los picos correspondientes al enlace amida a 10.49 ppm. Asimismo se confirmó la presencia de los picos H<sub>e</sub>, H<sub>f</sub>, H<sub>g</sub> y H<sub>h</sub> de los protones de los anillos aromáticos del monómero HFD.

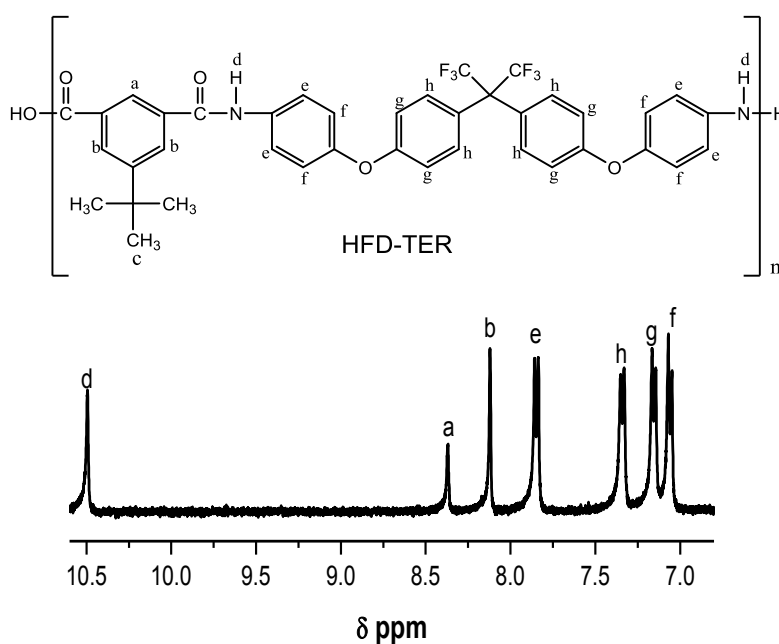
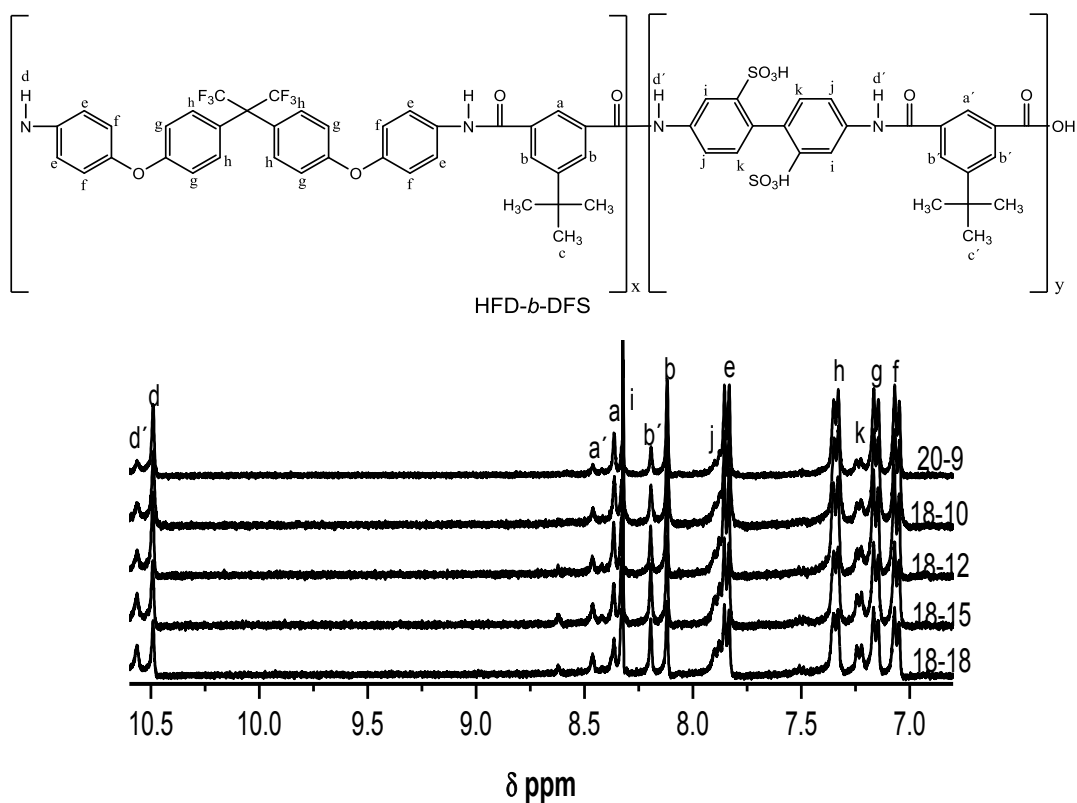


Figura 3.2. Estructuras y espectros de RMN-H<sup>1</sup> para HFD-TER.

En la figura 3.3, se observa la estructura y espectros de los copolímeros en bloque. Los picos H<sub>a</sub> y H<sub>b</sub>, en el HFD aparecen a 8.37 ppm y 8.12 ppm respectivamente, en los copolímeros en bloque presentan un desplazamiento debido a la presencia del monómero sulfonado y aparecen a 8.46 ppm y 8.19 ppm respectivamente. Se aprecia de igual forma los picos H<sub>i</sub>, H<sub>j</sub> y H<sub>k</sub>, los cuales se ven afectados por el grupo sulfónico a 8.32 ppm, 7.87 ppm y 7.23 ppm, lo que da una clara evidencia de la formación del copolímero en bloque [54]. Los picos H<sub>i</sub>, H<sub>j</sub> y H<sub>k</sub> presentan un incremento en la intensidad de los picos conforme aumenta el tamaño del bloque sulfonado, confirmando que existe un incremento en el número de protones característicos de estos materiales [54, 57].



**Figura 3.3. Estructuras y espectros de RMN- $\text{H}^1$  para los copolímeros HFD-*b*-DFS.**

Con la finalidad de calcular el porcentaje de monómero sulfonado en la alimentación se realizó la integración de las áreas de los picos [4, 54, 55]. La relación del área abajo de los picos afectados por el grupo sulfónico, confirma la relación molar de los componentes del copolímero en bloque, particularmente el grado de sulfonación. En la tabla 3.4 se aprecia que el grado de sulfonación teórico (ver tabla 3.1) que concuerda con el grado de sulfonación calculado a partir de RMN- $\text{H}^1$ .

Tabla 3.4. Grado de sulfonación determinado por RMN-H<sup>1</sup>

HFD- <i>b</i> -DFS	Grado de Sulfonación (GS)	
	Teórico	RMN-H <sup>1</sup>
20-9	30	31
18-10	36	32
18-12	40	40
18-15	45	46
18-18	50	50

GS teórico: relación del monómero sulfonado en la alimentación de la reacción.

### 3.6 ANÁLISIS TERMOGRAVIMETRICO (TGA)

La estabilidad térmica de los copolímeros fue evaluada a través de un análisis de TGA bajo atmosfera de nitrógeno en un intervalo de 50 a 800 °C. En la figura 3.4 se aprecian las curvas de pérdida de masa. Se incorporó un desfase de 3 % en masa con la finalidad de poder apreciar las transiciones térmicas de los materiales.

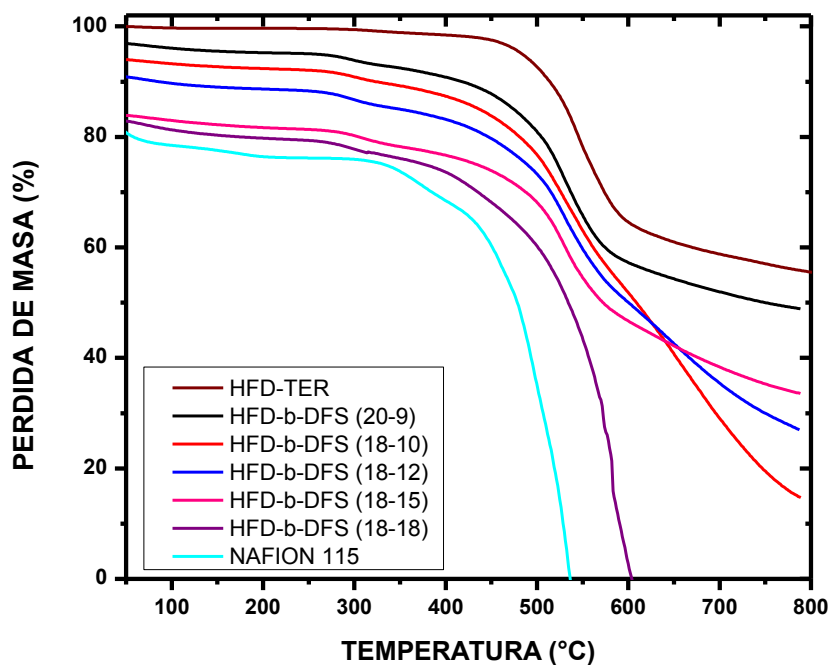


Figura 3.4. Termogramas de los copolímeros HFD-*b*-DFS con un desfase del 3%.

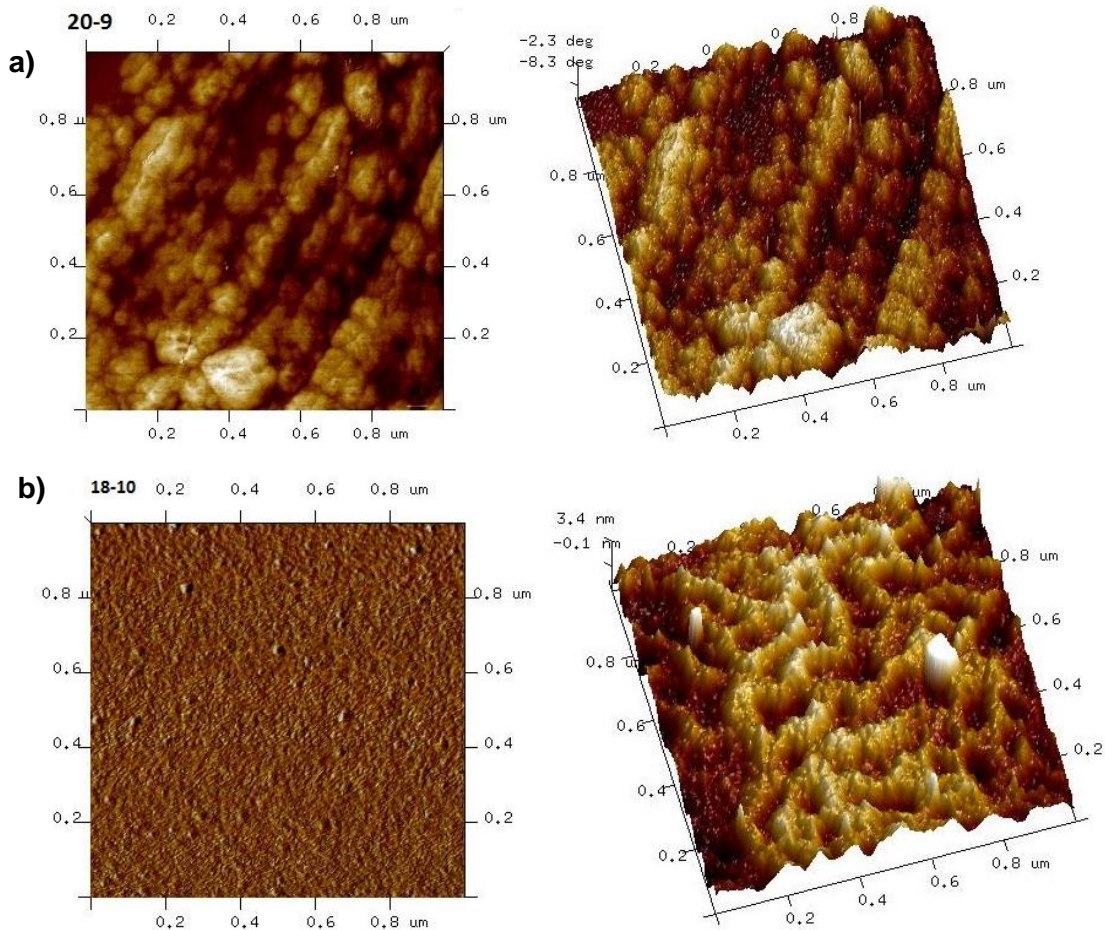
Los materiales presentar tres pérdidas de masa características de las membranas sulfonadas. La primera pérdida hasta los 120 °C es asociada a la pérdida de moléculas de agua que pudieran estar adsorbidas a los grupos sulfónicos. La segunda pérdida en un rango de los 270 °C a 350 °C, pertenece a la desulfonación de los grupos  $-\text{SO}_3\text{H}$ . Finalmente, la última pérdida de peso es correspondiente a la descomposición de la cadena polimérica alrededor de los 500 °C para estos materiales, con lo cual se cumplen las tres etapas en la degradación de los polímeros sulfonados, de acuerdo a la bibliografía [54, 55]. A diferencia de estos materiales, el polímero HFD solo presenta la pérdida de moléculas de agua hasta los 120 °C y la descomposición de la cadena polimérica a los 450 °C, esto debido a que este material no es sulfonado, por lo que no presenta las tres pérdidas de peso descrita anteriormente [4, 48].

El comportamiento de las curvas de los materiales sulfonados es similar, con excepción del copolímero 18-18 y el Nafion<sup>®</sup>. En el caso del Nafion<sup>®</sup> presenta mayor cantidad de agua absorbida y una pronunciada desulfonación a mayor temperatura. La temperatura a la que se descompone es similar; sin embargo se descompone totalmente en comparación con los materiales 20-9, 18-10, 18-12 y 18-15, los cuales solo se descomponen en un 25 %. A su vez observamos que el material 18-18 tiende a descomponerse hasta un 97 %, lo que puede explicarse por ser el material con menor peso molecular.

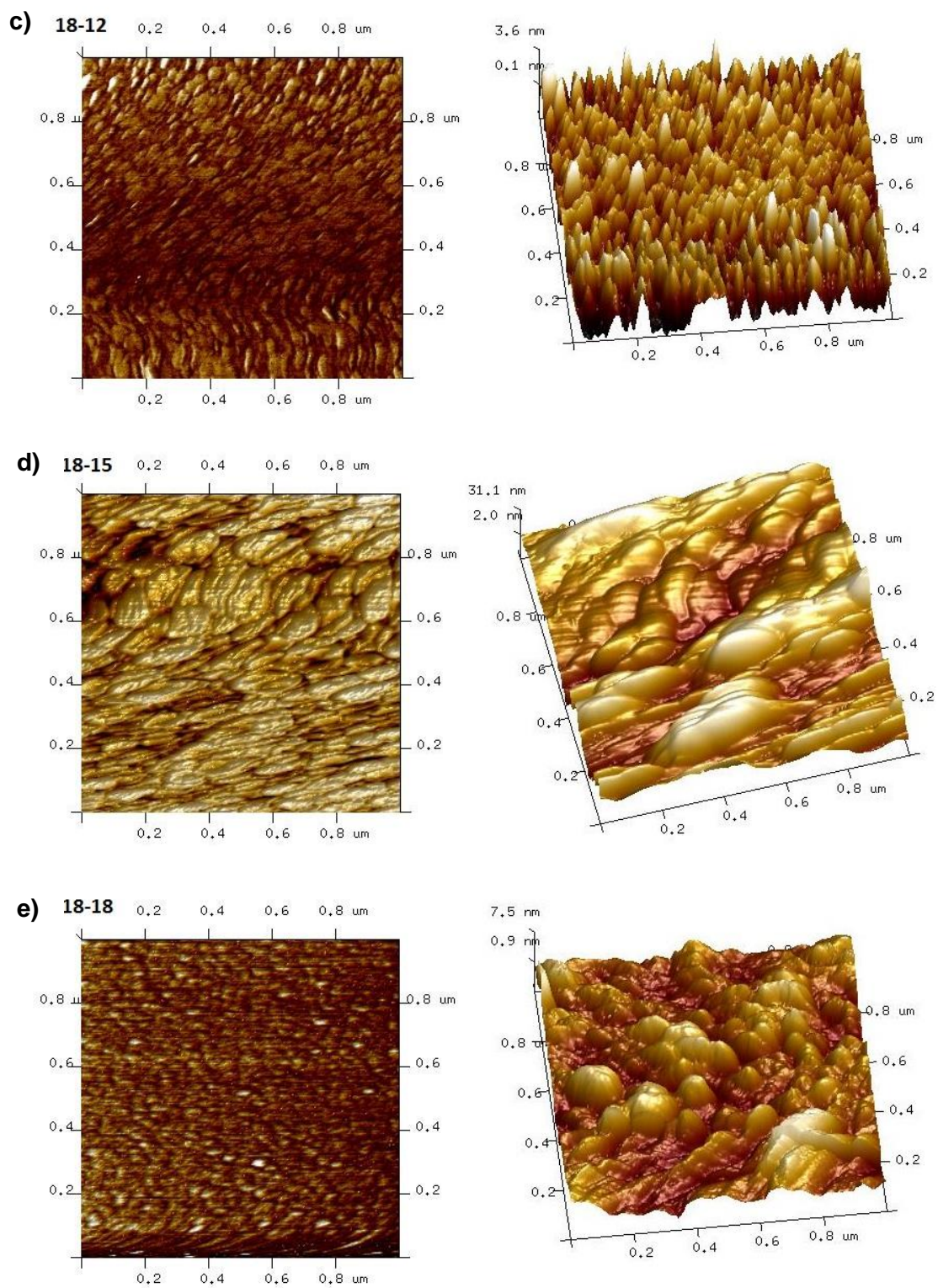
Dada la temperatura de sulfonación y la descomposición del material, puede considerarse como un buen indicador de estabilidad térmica para ser consideradas como membranas de intercambio protónico [48]. Los valores de descomposición total de los materiales se encuentran entre un 40-80 % con excepción del HFD-*b*-DFS (18-18), el cual se descompone hasta un 97 %, posiblemente debido al bajo peso molecular de este material.

### 3.7 MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA (AFM)

Los copolímeros en bloque son reportados con mejor separación de fases que los copolímeros al azar, esto debido a la repulsión existente debido a la incompatibilidad de sus secuencias favorece en el desarrollo de microdominios con cierta estructura periódica. Lo que resultaría que las membranas a base de copolímeros en bloque con mejor separación de fases tendría una mayor conductividad protónica a bajos valores de IEC. [33,46, 49]. El método de AFM fue utilizado para confirmar la microseparación de fase presente en la superficie de las membranas. En la figura 3.5 se observan las micrografías a una escala de  $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ , en el lado izquierdo se presentan las imágenes de fase y en el lado derecho imágenes de altura o topográficas. Donde las regiones oscuras representan los dominios hidrofóbicos y las regiones claras los dominios hidrofílicos.







**Figura 3.5. Imágenes AFM en fase (izquierda) y de altura (derecha) para los copolímeros HFD-*b*-DFS donde: a) 20-9, b)18-10, c)18-12, d)18-15, e)18-18.**



Las micrografías revelan que existe la separación de fases en dominios hidrofílicos e hidrofóbicos que se enfatiza conforme aumenta el grado de sulfonación en las membranas. Las membranas a base de copolímeros de bloques muestran morfologías con separación única de fases, en donde las estructuras granulares presentan gránulos cada vez más diferenciados conforme aumenta la concentración del bloque sulfonado en el copolímero. En recientes investigaciones se ha reportado que morfologías con fases separadas en los copolímeros en bloque aumenta la conducción de protones en condiciones parciales de hidratación mediante la formación de dominios hidrofílicos continuos bien conectados [33].

Asimismo, es posible observar que conforme aumenta el grado de sulfonación existe un cambio morfológico. Las imágenes en el modo de altura se puede detectar que los copolímeros 18-15 y 18-18 presentan morfologías similares, con dominios hidrofílicos definidos. El material 20-9 muestra cúmulos formando canales gruesos, comparado con las otras imágenes; el material 18-10 presenta canales hidrofóbicos interconectados. Finalmente en el material 18-12 se observa dominios hidrofílicos sin interconectar.

Sin embargo, a pesar de que las membranas 20-9, 18-10 y 18-12 están compuestas de dominios hidrofílicos sin interconectar, y dado que esta prueba es realizada bajo condiciones secas, se esperaría que la membrana en estado de hidratación los dominios se interconectarán en la mayor parte de la membrana, a pesar de tener una apariencia de dominios aislados [33].

### **3.8 ABSORCIÓN DE AGUA**

La presencia de agua está fuertemente relacionada con la conductividad protónica y la estabilidad mecánica. En las PEM, para las reacciones de intercambio protónico se requiere una cantidad significativa de agua para coordinar el movimiento de un protón a través de la membrana, para este propósito es necesario que la membrana pueda ser capaz de absorber suficiente agua; sin embargo, la absorción de grandes cantidades de agua dará lugar a la pérdida de resistencia mecánica [50].

En la figura 3.6 se presenta el porcentaje de aumento de peso de las membranas debido a la absorción de agua en función de la temperatura a la que fue llevada la prueba. Asimismo, se puede destacar que las membranas a base de copolímeros sulfonados presentan una tendencia hacia el aumento de la capacidad de absorción de agua conforme aumenta el grado de sulfonación (aumenta el tamaño del bloque sulfonado). Esto es debido a que las regiones hidrófilas alrededor de los grupos sulfónicos pueden conducir a la absorción de mayores cantidades de agua, debido a su naturaleza hidrofílica [55].

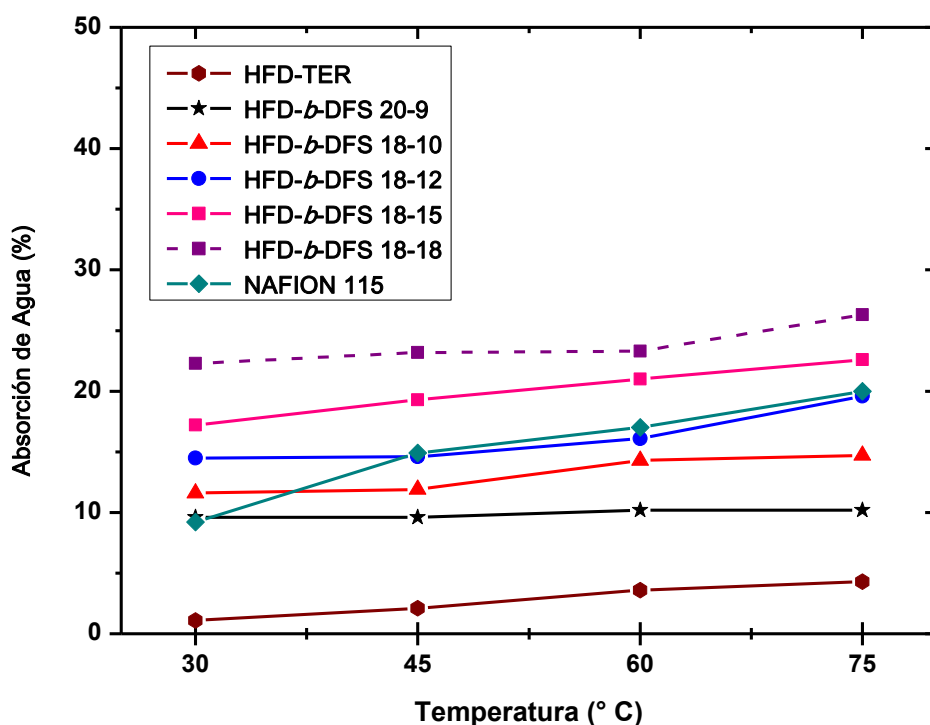


Figura 3.6. Absorción de agua de los copolímeros HFD-*b*-DFS a diferentes temperaturas

De igual forma, existe un incremento en la capacidad de absorción de agua, conforme aumenta la temperatura, en cada membrana. Esto es debido a que a elevadas temperaturas, la movilidad de las cadenas de los polímeros y el volumen libre para la absorción de agua incrementan, por lo tanto la capacidad de absorción de agua se incrementa también [4]. Para el polímero base, HFD-TER, se aprecia que presenta una

baja capacidad de absorción de agua, aunque existe un incremento conforme aumenta la temperatura.

Los materiales 18-15 y 18-18 presentan mayor capacidad de absorción de agua que el Nafion<sup>®</sup>, lo que resultaría negativo en el desempeño de la celda de combustible, debido a que grandes cantidades de agua presentan pérdida en la resistencia mecánica de las membranas [55]. Un factor a resaltar es que todas las membranas mantienen su estabilidad y dimensiones durante la realización de las pruebas, es decir no presentan hinchamiento.

### **3.9 CAPACIDAD DE INTERCAMBIO IÓNICO (IEC)**

La capacidad de intercambio iónico (IEC, por sus siglas en Ingles) juega un papel importante en la conductividad. La introducción de un número creciente de grupos de ácido sulfónico en los polímeros mejora su conductividad iónica y su hidrofiliidad [49]. Más allá del grado de sulfonación las PEM tienden absorber una gran cantidad de agua, lo que afecta negativamente la resistencia mecánica. Es por esto que es necesario una moderada IEC, en general, membranas con estas condiciones indica un buen equilibrio entre conductividad y resistencia mecánica [54].

Los valores de IEC teóricos y experimentales, de los materiales se listan en la tabla 3.5. Las membranas presentan un incremento de sus IEC con el aumento del tamaño de bloque sulfonado. Los valores teóricos y experimentales fueron similares con excepción del 20-9 y el 18-10, indicando posiblemente que el tamaño del bloque hidrofóbico en el copolímero puede afectar la capacidad de transferencia de cargas, en particular de protones, enmascarando los canales por lo que se esperaba pudieran transportarse. En particular la conectividad entre los dominios hidrofílicos se relaciona con el grado de separación de fases entre los dominios hidrofílicos e hidrofóbicos [36, 50].

**Tabla 3.5. IEC teórico y experimental de las membranas**

<b>Copolímero</b>	<b>IEC(mmol/g) teórica<sup>a</sup></b>	<b>IEC(mmol/g) experimental<sup>b</sup></b>
<b>HFD-<i>b</i>-DFS (20-9)</b>	0.79	0.32
<b>HFD-<i>b</i>-DFS (18-10)</b>	0.97	0.75
<b>HFD-<i>b</i>-DFS (18-12)</b>	1.11	1.04
<b>HFD-<i>b</i>-DFS (18-15)</b>	1.19	1.25
<b>HFD-<i>b</i>-DFS (18-18)</b>	1.30	1.38
<b>NAFION 115</b>	---	1.20

- a. El valor teórico es calculado con la ecuación  $IEC=GS*1000/342+80GS$ , donde GS es el grado de sulfonación [4, 56]
- b. Calculado a partir de una titulación con NaOH y HCl

En la literatura se reporta que membranas con una pequeña cantidad de grupos sulfónicos son deseables, tales como el Nafion<sup>®</sup>, ya que consideran un balance entre la conductividad y la estabilidad mecánica. En general, se traduce que valores igual o menores al Nafion<sup>®</sup> son valores moderados de IEC [54]. El IEC del Nafion<sup>®</sup> fue medida y calculada en 1.20 mmol/g, mostrando que tenemos dos materiales con valores superiores a este el 18-15 y 18-18 pudiendo verse afectado en sus propiedades mecánicas, dado que generalmente tiende a absorber grandes cantidades de agua.

Los valores de IEC obtenidos para los materiales 20-9, 18-10 y 18-12 son moderados y podrían considerarse en un buen balance, logrando soportar las condiciones de funcionamiento de una PEMFC.

### **3.10 CONDUCTIVIDAD PROTONICA**

La conductividad protónica de las PEM es un parámetro fundamental para conocer la viabilidad de estas en una celda de combustible. Este parámetro determina la eficiencia de la celda de combustible, al aumentar la conductividad protónica de la membrana, se

disminuye la resistencia iónica, por lo tanto se consiguen potenciales mayores y con ello mayor eficiencia.

La conductividad protónica de los copolímeros HFD-*b*-DFS, fueron medidas húmedas a 30 °C, a través de impedancia electroquímica. Para comparar los resultados la membrana Nafion® fue utilizada como control a las mismas condiciones. En la figura 3.7 se observar el comportamiento de la conductividad protónica de los materiales, en ella se puede apreciar que conforme aumenta el tamaño del bloque sulfonado incrementa la conductividad en las membranas, obteniendo una conductividad que van de los 0.053 mS/cm hasta 0.29 mS/cm.

La membrana 18-18 es la membrana que presenta una mayor conductividad protónica obteniéndose un valor de 0.29 mS/cm, mientras que para el Nafion® se obtiene una conductividad de 7.79 mS/cm. El valor para el Nafion® a estas condiciones fue de 7.79 mS/cm<sup>2</sup> similar a lo reportado en estas mismas condiciones [4].

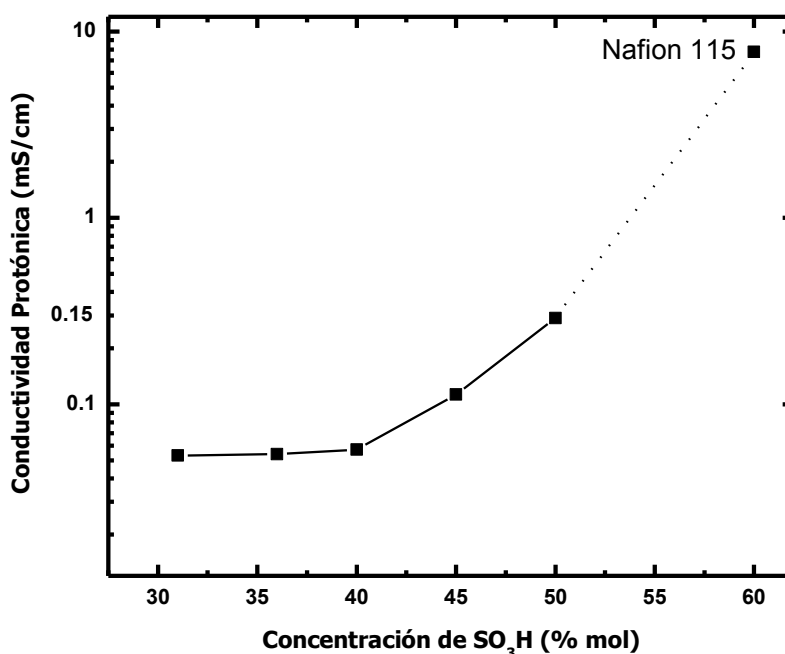


Figura 3.7. Conductividad protónica de las membranas HFD-*b*-DFS y HFD-TER

Comparando los resultados de conductividad con los resultados de absorción de agua e IEC, se puede apreciar que existe una relación. Cuando aumenta en el IEC existe

un incremento en la conductividad. Esto debido a que hay un incremento en la absorción de agua y un incremento en los grupos sulfónicos.

A pesar de la conductividad en las membranas se encuentran por debajo del valor del Nafion<sup>®</sup>, es importante resaltar que las mediciones de la membranas fueron realizadas a 30 °C y sin condiciones de hidratación óptimas, por lo que se esperaría que conforme se incremente la temperatura en la celda de combustible la membrana sea capaz de aumentar la conductividad. Debido a que en condiciones de humedad los clúster de los grupos sulfónicos se expanden lo suficiente para interconectar los canales iónicos y de esta forma se puede mejorar la conductividad [33]. El otro aspecto a considerar es que a mayor temperatura hay un mayor movimiento de protones lo que favorecería la conductividad.

## CAPITULO 4

### CONCLUSIONES

Se logró sintetizar por medio de una policondensación, 6 copolímeros en bloque con diferentes longitudes de bloque sulfonado con un incremento en el grado de sulfonación confirmada a través de RMN-H<sup>1</sup>. Los materiales muestran buena capacidad para la formación de películas; por medio de las pruebas de FTIR, se consiguió comprobar que los grupos sulfónicos se encuentran presentes en el copolímero.

Las pruebas de viscosidad inherente muestran un decrecimiento en el peso molecular del copolímero conforme aumenta el tamaño del bloque sulfonado, debido al impedimento que se presenta por la presencia de los grupos sulfónicos; mediante las pruebas de TGA se detectaron tres etapas de pérdida de peso: deshidratación, desulfonación y descomposición, mostrando buena estabilidad térmica hasta los 270 °C donde se inicia la pérdida de grupos sulfónicos.

Las imágenes de AFM muestran que existe un cambio en la morfología debido a la separación de fases que presentan las membranas con el aumento del tamaño del bloque sulfonado. Se observó que las pruebas de absorción de agua e IEC muestran una relación con el tamaño del bloque sulfonado, al incremento de estas ambas capacidades aumentan. Consiguiendo, por ejemplo, con las membranas HFD-*b*-DFS 18-12 un valor de IEC de 1.04 mmol/g, considerado un valor moderado copolímero con el cual se espera tener un buen equilibrio en conductividad y estabilidad mecánica. Los materiales 18-15 y 18-18 tienen valores superiores de IEC a 1.25 mmol/g sin embargo, estos absorben un mayor porcentaje de agua afectando negativamente a la membrana durante el funcionamiento en una celda de combustible.

Se obtuvieron conductividades de 0.29 mS/cm para el HFD-*b*-DFS 18-18, sin embargo esta membrana es muy rígida por lo que no pudiera ser adecuada para una celda de combustible. La membrana 18-12 en apariencia presenta mejor estabilidad mecánica, presenta una conductividad de 0.057 mS/cm. A pesar de esto los valores de

las membranas se encuentran por debajo de las conductividades presentadas en el Nafion®, el cual es de 7.79 mS/cm, medido en las mismas condiciones.



## BIBLIOGRAFÍA

- [1]. H.S. Lee; A.S. Badama; A. Roy; J.E. McGrath. Segmented sulfonated poly(arylene ether sulfone)-*b*-polyimide copolymers for proton exchange membrane fuel cells. I. copolymer synthesis and fundamental properties. *J. Polym Sci: A Polym. Chem.* **45**, 4879–4890, 2007.
- [2]. E. Ferrero; J.F. Espeso; J.G. De La Campa; J. De Abajo; A.E. Lozano. Synthesis and characterization of aromatic polyamides containing alkylphthalimido pendent groups. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **40**, 3711–3724, 2002.
- [3]. M.S. Vicente; C. Juan; J.A. Gottifredi; J.G. De La Campa; A. L. Lozano; J. De Abajo. Water vapor sorption and diffusion in sulfonated aromatic polyamides. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* **45**, 2007–2014, 2007.
- [4]. Y. Perez; M.A. Smit; M. Aguilar. Preparation and characterization of sulfonated copolyamides based on poly(hexafluoroisopropylidene) isophthalamides for polymer electrolytic membranes. *Ind. Eng. Chem. Res.* **50**, 9617–9624, 2011.
- [5]. F. Barbir. PEM fuel cells: theory and practice. Elsevier, California USA, 2005, 1-16.
- [6]. EG&G Technical Services, Inc. Fuel Cell Handbook. U.S. Department of Energy, 2004, 1-12.
- [7]. L. Carrete; K. A. Friedrich; U. Stimming. Fuel cells: fundamentals and applications. Stimming, 2001.
- [8]. J. Larminie; A. Dick. Fuel cell system explained. 2003, 67-118.
- [9]. R. O'Hayre; C. S-W chan; W. Colella; F. B. Prinz. Fuel cell fundamentals. John Wiley & sons, inc, 2009, 261-461.

- [10]. C. Gittleman; S. Jorgensen; J. Waldecker; S. Hirano; M. Mehall. Automotive fuel cell R&D needs. In: DOE fuel cell pre-solicitation workshop. Department of Energy, Lakewood, Colorado, 2010.
- [11]. J. Garche; L. Jorissen. PEMFC fuel cell. In: Vielstich W, Gasteiger H, Lamm A, editors. Handbook of fuel cells: fundamentals, technology and applications. John Wiley & Sons, Ltd., 2003.
- [12]. S. Zhang et al. A review of accelerated stress tests of MEA durability in PEM fuel cells. *Int. J. Hydrogen Energy* 34, 388–404, 2009.
- [13]. R. Borup et al. PEM fuel cell durability. 2008 DOE hydrogen program review June 9–13, 2008.
- [14]. W. Schmittinger; A. Vahidi. A review of the main parameters influencing longterm performance and durability of PEM fuel cells. *J. Power Sources* 180, 1–14, 2008.
- [15]. S.J. Peighambardoust; S. Rowshanzamir; M. Amjadi.. Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications. *Int. J. Hydrogen Energy* 35, 9349-9384 2010.
- [16]. Y. Xiao-Zi; S. Chaojie; W. Haijiang; J. Zhang. Electrochemical impedance Spectroscopy in PEM fuel cells: fundamentals and Applications. Springer. New York 2010.
- [17]. S. M. Javaid Zaidi. Polymer membranes for fuel cells: Research Trends in Polymer Electrolyte Membranes for PEMFC. Springer 2009.
- [18]. K. Kordesch and G. Simader. Fuel cells and their applications. Wiley VCH, Germany 1996, 9-50.
- [19]. X. Guo; J. Fang; T. Watari; K. Tanaka; H. Kita; K. Okamoto. Novel sulfonated polyimides as polyelectrolytes for fuel cell application. 2. Synthesis and proton conductivity

of polyimides from 9,9-bis(4-aminophenyl)fluorene-2, 7-disulfonic acid. *Macromolecules* 35, 6707–6713, 2002.

[20]. T.D. Gierke; G.E. Munn; F.C. Wilson. The cluster-network model of ion clustering in perfluorosulfonated membranes. *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* 19, 1687.

[21]. S. M. Javaid Zaidi; M. Abdur. Polymer membranes for fuel cells: fuel cell fundamentals. Springer, 2009.

[22]. Ingeniería Electroquímica., C. L. Mantell., Editorial Reverté, S. A., 4ta Edición.

[23]. S. Thomas and M. Zalowitz. Fuel cells: green power, Los Alamos National Laboratory, New Mexico.

[24]. H. L. Yeager; A. Eisenberg. Perfluorinated ionomer membranes, ACS Symposium Series, American Chemical Society, Washington, DC, 1982.

[25]. T.J. Peckham and Steven Holdcroft. Structure morphology property relationships of non-perfluorinated proton conducting membranes. *Advanced. Materials* 22, 4667–4690 2010.

[26]. U. Beuschern; J.C. Simon; Cleghorn; W.B. Johnson. Challenges for PEM fuel cell membranes. *Int. J. Energ. Res.* 29,1103–1112, 2005.

[27]. Y. Zhang; M.H. Litt; R.F. Savinell; J.S. Wainright. Molecular design of polyimides toward high proton conducting materials. *Polym Prepr* 41, 1561, 2000.

[28]. X. Guo; J. Fang; T. Watari; K. Tanaka; H. Kita; K. Okamoto. Novel sulfonated polyimides as polyelectrolytes for fuel cell application. 2. Synthesis and Proton Conductivity of Polyimides from 9, 9-Bis(4-aminophenyl)fluorene-2,7-disulfonic Acid. *Macromolecules* 35, 6707, 2002.

- [29]. J. Fang; X. Guo; A. Harada; T. Watari; K. Tanaka; H. Kita; K. Okamoto. Novel sulfonated polyimides as polyelectrolytes for fuel cell application. 1. Synthesis, proton conductivity, and water stability of polyimides from 4,4'-diaminodiphenyl ether-2,2'-disulfonic acid. *Macromolecules* 35, 9022, 2002.
- [30]. K. Miyatake; H. Zhou; H. Uchida; M. Watanabe. Highly proton conductive polyimide electrolytes containing fluorenyl groups. *Chem Commun*, 368, 2003.
- [31]. X.Y. Shang; D. Shu; S.J. Wang; M. Xiao; Y.Z. Meng. Fluorene-containing sulfonated poly(arylene ether 1,3,4-oxadiazole) as proton-exchange membrane for PEM fuel cell application, *J. Membr. Sci.* 291, 140–147, 2007.
- [32]. N.L. Zutty; J.A. Faucher. The stiffness of ethylene copolymers. *J. Polym. Sci.* 60, 536, 2003.
- [33]. K.A. Sung; W.K. Kim; K.H. Oh; M.J. Choo; K.W. Nam; J.K. Park. Proton exchange membranes based on hydrophilic-hydrophobic multiblock copolymers using different hydrophobic oligomer. *Int. J. hydrogen energy* 36, 3956-3964, 2011.
- [34]. C. M. Baas. Preparación de poliamidas sulfonadas y caracterización para su uso como membranas para electrodos tipo PEM. Tesis de Licenciatura, Instituto Tecnológico de Mérida, 2010.
- [35]. W. E. Sosa-González, R. J. Palí-Casanova; M. J. Aguilar-Vega. Synthesis and characterization of flexible aromatic polyamides, for use as proton exchange membrane for fuel cells. Congreso Macromex, 2011.
- [36]. A. Roy; M.A. Hickner; X. Yu; Y Li; T.E. Glass; J. E. McGrath. Influence of chemical composition and sequence length on the transport properties of proton exchange membranes. *J. Polym. Sci.: B: Polym. Phys.* 44, 2226–2239, 2006.

- [37]. N. Takimoto; S. Takamuku; M. Abe, A. Ohira; H.S. Lee; J.E. McGrath. Conductive area ratio of multiblock copolymer electrolyte membranes evaluated by e-AFM and its impact on fuel cell performance. *J. Power Sources* 194, 662–667, 2009.
- [38]. H. Ghassemi; N. Dip. McGrath, New multiblock copolymers of sulfonated poly(4'-phenyl-2,5-benzophenone) and poly(arylene ether sulfone) for proton exchange membranes II. *J. E. Polymer* 45, 58-55, 2004.
- [39]. H. Wang; A.S. Badami; A. Roy; J.E. McGrath. Multiblock copolymers of poly(2,5-benzophenone) and disulfonated poly(arylene ether sulfone) for proton-exchange membranes. I. Synthesis and characterization. *J. Polym Sci. A Polym. Chem.* 45 , 284, 2006.
- [40]. Y. A. Elabd and M.A. Hickner. Block copolymers for fuel cells. *Macromolecules* 44, 1-11, 2011.
- [41]. A. Roy; X. Yu; S. Dunn; J.E. McGrath. Influence of microstructure and chemical composition on proton exchange membrane properties of sulfonated–fluorinated, hydrophilic–hydrophobic multiblock copolymers. *J. Membr. Sci.* 327, 118–124, 2009.
- [42]. Y. Yang; Z. Shi; S. Holdcroft. Synthesis of sulfonated polysulfone- block-PVDF copolymers: enhancement of proton conductivity in low ion exchange capacity membranes. *Macromolecules* 37, 1678–1681, 2004.
- [43]. L. Leibler. Theory of microphase separation in block copolymers. *Macromolecules* 13, 1602-1617, 1980.
- [44]. T.B. Norsten; J. Murphy; T. Astill; T. Navessin; S. Holdcroft; B.L. Frankamp; V.M. Rotello; and J. Ding. Highly fluorinated comb-shaped copolymers as proton exchange membranes (PEMs): improving PEM properties through rational design. *Adv. Funct. Mater.* 16, 1814–1822, 2006.

- [45]. L. Rubatat; Z. Shi; S.O. Diat; S. Holdcroft. and B.J. Frisken. Structural study of proton-conducting fluorinated block copolymer membranes. *Macromolecules* 39, 720-730, 2006.
- [46]. M. Lee; J.K. Park; H.S. Lee; O. Lane; R.B. Moore; J.E. McGrath; D.G. Baird. Effects of block length and solution-casting conditions on the final morphology and properties of disulfonated poly(arylene ether sulfone) multiblock copolymer films for proton exchange membranes. *Polymer* 50, 6129–6138, 2009.
- [47]. G. Odian. Principles of polymerization. Wiley-Interscience, New York 2004, 56-101.
- [48]. T. Nakano; S. Nagaoka and H. Kawakami. Preparation of novel sulfonated block copolyimides for proton conductivity membranes. *Polym. Adv. Technol.* 16, 753–757, 2005.
- [49]. D. W. Seo; Y. D. Lim; S. H. Lee; Md. A. Hossain; Md. M. Islam; H. C. Lee; H. H. Jang; W. G. Kim. Preparation and characterization of block copolymers containing multi-sulfonated unit for proton exchange membrane fuel cell. *Electrochimica Acta* 86, 352–359, 2012.
- [50]. T. Higashihara; K. Matsumoto; M. Ueda. Sulfonated aromatic hydrocarbon polymers as proton exchange membranes for fuel cells. *Polymer* 50, 5341–5357, 2009.
- [51]. B. Tamami; H. Yeganeh. Synthesis and characterization of novel aromatic polyamides derived from 4-aryl-2,6-bis(4-aminophenyl) pyridines. *Polymer* 42, 415–420, 2001.
- [52]. O. Savard; T.J. Peckham; Y. Yang; S. Holdcroft. Structure-property relationships for a series of polyimide copolymers with sulfonated pendant groups. *Polymer* 49, 4949–4959, 2008.
- [53]. N. Yamazaki; M. Matsumoto; F. Higashi. Studies on reactions of N-phosponium salts of pyridines. XVI. Wholly aromatic polyamides by the direct polycondensation reaction by

using phosphites in the presence of metal salts. *J. Polym. Sci. A, Polym. Chem* 13, 1373–1380, 1975.

[54]. K. Miyatake; N. Asano; M. Watanabe. Synthesis and properties of novel sulfonated polyimides containing 1,5-naphthylene moieties. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, Vol. 41, 3901–3907 2003.

[55]. S. Zhong; C. Liu; Z. Dou, X. Li; C. Zhao; T. Fu; H. Na. Synthesis and properties of sulfonated poly(ether ether ketone ketone) containing *tert*-butyl groups as proton exchange membrane materials. *J. Membr. Sci.* 285, 404–411, 2006.

[56]. X. Shang; S. Fang; Y. Meng. Synthesis and characterization of poly(arylene ether ketone) with sulfonated fluorene pendants for proton exchange membrane. *J. Membr. Sci.* 297, 90–97, 2007.

[57]. K. Yamazaki; Y. Tang; H. Kawakami. Proton conductivity and stability of low-IEC sulfonated block copolyimide membrane. *J. M. Sci.* 362, 234–240, (2010)