



**INSTITUTO POTOSINO DE INVESTIGACIÓN
CIENTÍFICA Y TECNOLÓGICA, A.C.**

POSGRADO EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES

**Obtención de membranas poliméricas para
celdas de poder**

Tesis que presenta

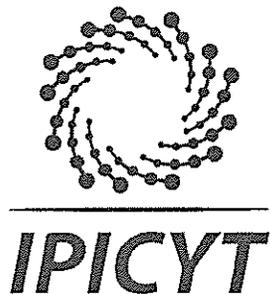
I.Q. Mauricio Sánchez Luna

Para obtener el grado de

Maestro en Nanociencias y Materiales

**Director de la Tesis:
Dr. Vladimir Alonso Escobar Barrios**

San Luis Potosí, S.L.P., 18 de Agosto de 2017



Constancia de aprobación de la tesis

La tesis “**Obtención de membranas poliméricas para celdas de poder**” presentada para obtener el Grado de Maestro en Nanociencias y Materiales fue elaborada por **Mauricio Sánchez Luna** y aprobada el **31 de julio de 2017** por los suscritos, designados por el Colegio de Profesores de la División de Materiales Avanzados del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

Dr. Vladimir Alonso Escobar Barrios
Director de la tesis

Dr. Braulio Gutiérrez Medina
Miembro del Comité Tutoral

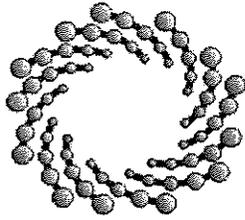
Dr. Horacio Flores Zúñiga
Miembro del Comité Tutoral



Créditos Institucionales

Esta tesis fue elaborada en el Laboratorio de Polímeros de la División de Materiales Avanzados del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., bajo la dirección del Dr. Vladimir Alonso Escobar Barrios.

Durante la realización del trabajo el autor recibió una beca académica del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, No. de registro: 590406 y del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A. C.



IPICYT

Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

Acta de Examen de Grado

El Secretario Académico del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., certifica que en el Acta 028 del Libro Primero de Actas de Exámenes de Grado del Programa de Maestría en Nanociencias y Materiales está asentado lo siguiente:

En la ciudad de San Luis Potosí a los 18 días del mes de agosto del año 2017, se reunió a las 12:15 horas en las instalaciones del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., el Jurado integrado por:

Dr. Horacio Flores Zúñiga	Presidente	IPICYT
Dr. Braulio Gutiérrez Medina	Secretario	IPICYT
Dr. Vladimir Alonso Escobar Barrios	Sinodal	IPICYT

a fin de efectuar el examen, que para obtener el Grado de:

MAESTRO EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES

sustentó el C.

Mauricio Sánchez Luna

sobre la Tesis intitulada:

Obtención de membranas poliméricas para celdas de poder

que se desarrolló bajo la dirección de

Dr. Vladimir Alonso Escobar Barrios

El Jurado, después de deliberar, determinó

APROBARLO

Dándose por terminado el acto a las 13:20 horas, procediendo a la firma del Acta los integrantes del Jurado. Dando fe el Secretario Académico del Instituto.

A petición del interesado y para los fines que al mismo convengan, se extiende el presente documento en la ciudad de San Luis Potosí, S.L.P., México, a los 18 días del mes de agosto de 2017.

Dr. Horacio Flores Zúñiga
Secretario Académico

Mtra. Ivonne Lizette Cuevas Vélez
Jefa del Departamento del Posgrado



Dedicatorias

A mis padres Antonio y Clara, maestros de vida, gracias por su inconmensurable apoyo a lo largo de mi vida, porque a pesar de los enormes obstáculos que se han presentado han contribuido en mayor parte de mi crecimiento como persona, este logro no es únicamente mío sino también de Ustedes, les agradeceré y amaré toda la vida.

A mis hermanos Antonio y Felipe, personas con las que he compartido tantos momentos difíciles, pero a pesar de ello nuestros sueños de superación se han cumplido.

A mi hermana Paloma, núcleo de la familia Sánchez Luna, infinitas gracias por tanto amor que nos has brindado desde tu nacimiento, para mi eres lo mejor que Dios nos ha enviado, que todo este esfuerzo reflejado sea un claro ejemplo para el camino de tu vida.

A mis compañeros de maestría Eduardo, Margarita, Fernanda, Roque, Oreste, Kevin y Rafael, por disfrutar gratos momentos con su compañía.

A mis amigas Blanquita y Silvia, grandiosas personas con las que he compartido los mejores momentos de la maestría, que jamás olviden la amistad que hemos edificado, como el enorme aprecio que les tengo, muchísimas gracias por su apoyo.

A mis compañeros de hogar: Betsa, Bety, Ale y José, por su confianza y amistad que me han brindado.

Agradecimientos

Al Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica A.C. (IPICyT), en particular a la División de Materiales Avanzados por la infraestructura facilitada para los estudios de posgrado.

A los miembros del comité tutorial, por sugerencias, observaciones y correcciones realizadas a este trabajo.

Agradezco a mi asesor de tesis Dr. Vladimir Escobar por haberme asesorado durante esta etapa y sobre todo por la confianza brindada para formar parte de su grupo de trabajo.

Asimismo, quiero agradecer a técnicos y compañeros del grupo de polímeros: Dalia, Ara, Karen, Mariana, Ale, Yare, Vicky, Claudia, Miriam, Nancy, Olga y Luis Eduardo, no únicamente por compartirme sus conocimientos en el uso de equipos e interpretación de resultados, sino también por brindarme su amistad.

A mis profesores de la maestría, por brindarme sus conocimientos en el transcurso del posgrado realizado.

A la beca de posgrado otorgada por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), correspondiente al número de registro 590406.

ÍNDICE

Constancia de aprobación de la tesis.....	ii
Créditos Institucionales	iii
Dedicatorias	iv
Agradecimientos.....	v
ÍNDICE	vi
Lista de tablas	ix
Lista de figuras.....	x
Resumen.....	xii
Abstract.....	xiv
1 INTRODUCCIÓN	1
2 HIPÓTESIS Y OBJETIVOS.....	3
2.1 HIPÓTESIS.....	3
2.2 OBJETIVOS.....	3
2.2.1 OBJETIVO GENERAL:.....	3
2.2.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS:.....	3
3 MARCO TEÓRICO.....	4
3. 1 Energía y el cambio climático.....	4
3.2 Celda de combustible.....	4
3.3 Tipos de celdas de combustible	5
3.3.1 Celda de combustible alcalina (AFC).....	7
3.3.2 Celda de combustible de membrana de intercambio protónico (PEMFC).....	7
3.3.3 Celda de combustible de metanol directo (DMFC)	7
3.3.4 Celda de combustible de ácido fosfórico (PAFC).....	8
3.3.5 Celda de combustible de carbón fundido (MCFC)	8
3.3.6 Celda de combustible de óxido sólido (SOFC)	8
3.4 Celda de hidrógeno tipo PEM	9
3.4.1 Hidrógeno combustible de nueva generación.....	9
3.4.2 Principio básico de funcionamiento.....	9
3.4.3 Componentes de una celda de combustible tipo PEM.....	10
3.5 Membranas poliméricas en las celdas de combustible	12
3.5.1 Membrana de polímero perfluorado sulfonado, Nafion®	12

3.5.1.1 Mecanismo de transporte iónico	13
3.5.2 PEM a partir de polímeros sulfonados	14
3.5.2.1 Sulfonación por Sustitución Electrofílica Aromática	16
3.5.2.2 Polisulfonas	17
3.6 Óxido de grafeno como aditivo.....	18
3.5.1 Propiedades.....	18
3.5.2 Influencia del óxido de grafeno en matrices poliméricas.....	18
4 METODOLOGÍA.....	20
4.1 Desarrollo experimental	20
4.1.1 Materiales y reactivos	20
4.1.2 Sulfonación polimérica.....	20
4.1.3 Obtención de membranas.....	21
4.2 Caracterización	23
4.2.1 Espectroscopía FT-IR	23
4.2.2 Capacidad de intercambio iónico y grado de sulfonación	23
4.2.4 Capacidad de absorción de agua	24
4.2.5 Ángulo de contacto	25
4.2.6 Propiedades mecánicas.....	25
4.2.7 Análisis termogravimétrico (TGA)	26
4.2.8 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	26
5 RESULTADOS Y DISCUSIONES	27
5.1 Sulfonación de la polisulfona	27
5.1.1 Espectroscopía FT-IR	29
5.1.2 Capacidad de intercambio iónico y grado de sulfonación	31
5.1.3 Capacidad de absorción de agua	33
5.1.4 Hidrofilicidad de las membranas a partir de la medición del ángulo de contacto	34
5.1.5 Propiedades mecánicas.....	35
5.1.6 Análisis termogravimétrico (TGA)	38
5.1.7 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	41
5.2 Adición de óxido de grafeno a la polisulfona sulfonada	41
5.2.1 Capacidad de intercambio iónico.....	42
5.2.2 Capacidad de absorción de agua	43

5.2.3 Ángulo de contacto	43
5.2.4 Propiedades mecánicas.....	44
5.2.5 Análisis termogravimétrico	47
5.2.6 Calorimetría diferencial de barrido	50
6 CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS	51
6.1 CONCLUSIONES	51
6.2 PERSPECTIVAS.....	52
7 BIBLIOGRAFÍA	53
8 ANEXOS	58

Lista de tablas

Título de la tabla	Pág.
Tabla 1. Descripción general de principales celdas de combustible [13].	6
Tabla 2. Polímeros no perfluorados utilizados como membrana en PEMFC [24].	15
Tabla 3. Polisulfonas comercialmente disponibles [27].	17
Tabla 4. Identificación de muestras.	29
Tabla 5. Vibraciones esperadas del grupo ácido sulfónico en un espectro FT-IR.	30
Tabla 6. IEC y GS para membranas de polisulfona sulfonada.	32
Tabla 7. Porcentaje de agua y número de moléculas de agua por sitios de intercambio de iones.	34
Tabla 8. Resultados de propiedades mecánicas de las membranas sulfonadas.	37
Tabla 9. Grado de sulfonación obtenido mediante TGA.	40
Tabla 10. Temperatura de transición vítrea para las membranas sulfonadas.	41
Tabla 11. Identificación de las muestras con óxido de grafeno.	42
Tabla 12. Absorción de agua de compósitos SPSU03/OG.	43
Tabla 13. Resultados de tenacidad para las membranas.	46
Tabla 14. Resultados de propiedades mecánicas de membranas sulfonadas con OG.	46
Tabla 15. Temperatura de transición vítrea (Tg) de membranas sulfonadas con óxido de grafeno.	50

Lista de figuras

Título de figura	Pág.
Figura 1. Primera demostración de una celda de combustible en 1839, cuatro celdas fueron conectadas en serie, y la electricidad generada fue utilizada para descomponer el agua por electrólisis [12].	5
Figura 2. Vista general de los componentes de una PEMFC en apilamiento (dos celdas individuales o mono-celdas conectadas en serie) [18].	10
Figura 3. Capa catalítica Pt/C presente en la MEA[19]	11
Figura 4. Placas bipolares (a) serpentín (b) paralelo (c) paralelo-serpentín (d) discontinuo y (e) espiral [20].	12
Figura 5. Fórmula estructural del Nafion® Dupont [22].	13
Figura 6. Modelo cluster-network para la morfología hidratada del Nafion® [22].	13
Figura 7. Esquema de los diferentes mecanismos de transporte que ocurren en un electrolito de polímero sólido para su conducción protónica A=Grotthus, B=vehicular, C=Mecanismo de superficie [23].	14
Figura 8. Mecanismo de sulfonación del anillo aromático, en presencia de ácido clorosulfónico.	16
Figura 9. Sistema de sulfonación polimérica.	21
Figura 10. A) Solución polimérica de polisulfona; B) Cambio de color por presencia de HSO ₃ Cl.	27
Figura 11. Sulfonación de la polisulfona por adición de ACS.	27
Figura 12. Esquema de formación de la fase hidrofóbica e hidrofílica en la polisulfona sulfonada.	28
Figura 13. Membrana de polisulfona sulfonada obtenida.	29
Figura 14. Espectro FT-IR de las membranas poliméricas sulfonadas como del polímero en su estado puro.	30
Figura 15. Detalle de espectros de FT-IR para los sistemas estudiados indicando los números de onda.	31
Figura 16. Relación entre IEC y grado de sulfonación.	33

Figura 17. Disociación del grupo ácido sulfónico en agua.	34
Figura 18. Ángulo de contacto de membranas en relación al contenido del grupo ácido sulfónico.	35
Figura 19. Desarrollo de la prueba de tensión para un espécimen de polisulfona sulfonada.	36
Figura 20. Gráfico esfuerzo vs. deformación para la polisulfona para los diferentes grado de sulfonación.	36
Figura 21. Mecanismo de degradación por la presencia de HCl [41].	37
Figura 22. Termograma de la polisulfona (PSU).	38
Figura 23. Termograma de las diferentes polisulfonas sulfonadas obtenidas.	39
Figura 24. Relación entre IEC y %OG en la matriz polimérica.	42
Figura 25. Ángulo de contacto del polímero sulfonado modificado por OG.	44
Figura 26. Gráfico esfuerzo vs. deformación para polisulfona sulfonada con diferente concentración de OG.	45
Figura 27. Termogramas de polisulfona sulfonada modificada con OG.	48
Figura 28. Termogramas para SPSU03/OG en intervalo 50 - 200°C.	49
Figura A.1 Termogramas DSC para las membranas sulfonadas.	58
Figura A.2 Termogramas DSC para la muestra SPSU03 con aditivo OG.	58

Resumen

Las crecientes preocupaciones sobre el agotamiento de recursos energéticos derivados de los combustibles fósiles, y el problema de cambio climático asociados a éstos, han impulsado la búsqueda de diferentes alternativas de producción energética. Como consecuencia de ello, las celdas de combustible con membrana intercambiadora de protones (PEMFC, por sus siglas en inglés) han causado un gran impacto, debido a su eficiencia energética y la nula emisión de contaminantes al medio ambiente durante su funcionamiento.

Los polímeros sulfonados han sido considerados como una adecuada alternativa a los polímeros perfluorados para la obtención de membranas de intercambio protónico en celdas de combustible. Actualmente, el Nafion es el polímero perfluorado comercial más utilizado para dicha aplicación; sin embargo, el elevado costo, el límite en la temperatura de funcionamiento y la baja estabilidad química son problemas serios que ha presentado este tipo de polímero.

En este contexto, la investigación realizada en este trabajo fue acerca de la sulfonación, obtención y caracterización de membranas de polisulfona, así como la incorporación de óxido de grafeno a éstas, con la posible aplicación en celdas de poder.

En términos de la sulfonación, se evaluó el efecto de la relación molar entre el polímero y el agente sulfonante (ácido clorosulfónico) sobre el porcentaje de sulfonación logrado. La relación molar que brindó el mayor grado de sulfonación (63%) fue de 1:1. Por encima de dicha relación no fue posible generar membranas, ya que la solubilidad del polímero sulfonado se incrementó drásticamente, aunado al rompimiento de cadena generado por la reacción de sulfonación.

Se evaluaron diferentes propiedades de los materiales obtenidos, tales como las mecánicas (módulo de Young, esfuerzo máximo a la tensión y deformación al rompimiento); térmicas (resistencia térmica y transiciones térmicas) y la capacidad

de intercambio iónico; siendo el parámetro de mayor interés la capacidad de intercambio iónico, IEC (Ion Exchange Capacity, por sus siglas en inglés) de las membranas poliméricas generadas, ya que es una especificación importante de los polímeros comerciales para dicha aplicación. En este sentido, se logró obtener una membrana de polisulfona sulfonada con un valor de IEC (1.31 meq/g) ligeramente mayor al del polímero comercial Nafion® 117 (1.02 meq/g).

Por otro lado, la adición de óxido de grafeno a la matriz polimérica sulfonada, incrementó sus propiedades mecánicas, tales como el módulo de Young, la deformación al rompimiento y el esfuerzo máximo a la tensión; las cuales habían sido reducidas por el proceso de sulfonación debido a la alta oxidación que posee el agente sulfonante sobre la polisulfona. Sin embargo, la presencia de los grupos epoxi, hidroxilo y carboxilo, que se encuentran en la superficie del óxido de grafeno interactúan con los grupos ácido sulfónico, lo que provoca que disminuya la hidrofiliidad de las membranas, propiedad importante para la conducción protónica en una celda de poder.

En cuanto a la resistencia térmica de los materiales generados, la sulfonación y la presencia del óxido de grafeno, modificaron ésta de forma antagónica. A mayor grado de sulfonación menor resistencia térmica, y a mayor contenido de óxido de grafeno, mayor resistencia térmica. Por lo que es posible contrarrestar el efecto negativo de la sulfonación sobre dicha propiedad.

Palabras Clave: Polisulfona, Sulfonación, Membrana Intercambiadora de Protones, Óxido de Grafeno, Celda de combustible.

Abstract

The growing concerns about the depletion of energy resources derived from fossil fuels, and the associated climate change problem, have driven the search for alternative energy production alternatives. As a result, proton exchange membrane fuel cells (PEMFC) have made a big impact, due to their energy efficiency and the emission of no pollutants to the environment during their operation.

Sulfonated polymers have been considered as an adequate alternative to perfluorinated polymers for the production of proton exchange membranes in fuel cells. Currently, Nafion is the most widely used commercial perfluorinated polymer for such application. However, the high cost, the limit in the operating temperature and the low chemical stability are serious problems that this type of polymer has presented.

In this context, the research carried out in this work was about the sulfonation, generation and characterization of polysulfone membranes, as well as the incorporation of graphene oxide to these, with the possible application in fuel cells.

In terms of sulfonation, the effect of the molar ratio between the polymer and the sulfonating agent (chlorosulfonic acid) on the achieved percentage of sulfonation was evaluated. The molar ratio that provided the highest degree of sulfonation (63%) was 1: 1. Above this relationship it was not possible to generate membranes, since the solubility of the sulfonated polymer increased drastically, coupled with the chain breakage generated by the sulfonation reaction.

Different properties of the obtained materials, such as mechanical behavior (Young's modulus, tensile strength and deformation at break), and thermal (thermal resistance and thermal transitions) were evaluated; along with the ion exchange capacity. The most interesting parameter being the ion exchange capacity (IEC) of the polymer membranes generated, since it is a specification for commercial polymers for such application. In this sense, a sulfonated polysulfone membrane

with a slightly higher IEC value (1.31 meq/g) than the commercial Nafion® 117 polymer (1.02 meq/g) was obtained.

On the other hand, the addition of graphene oxide to the sulfonated polymer matrix increased its mechanical properties, such as the Young's modulus, the deformation at break and the tensile strength; which had been reduced by the sulfonation process due to the high oxidation of the sulfonating agent on the polysulfone. However, the presence of the epoxy, hydroxyl and carboxyl groups found on the surface of the graphene oxide interact with the sulfonic acid groups, which causes a decrease in the hydrophilicity of the membranes, an important property for proton conduction in a fuel cell.

As for the thermal resistance of the materials generated, the sulfonation and the presence of the graphene oxide modified the latter in an antagonistic way. The higher the degree of sulfonation the lower the thermal resistance, and the higher the content of graphene oxide, the higher the thermal resistance. Therefore, it is possible to counteract the negative effect of sulfonation on said property.

Keywords: Polysulfone, Sulfonation, Proton Exchange Membrane, Graphene Oxide, Fuel cell.

1 INTRODUCCIÓN

En las últimas décadas, el agotamiento de combustibles fósiles para la generación de energía es un tema de mayor interés por la sociedad, así como su relación con el cambio climático por el consumo, incluso indiscriminado, de estos combustibles. El cambio climático es uno de los problemas de mayor impacto alrededor del mundo, el cual se ve reflejado en el entorno, afectando varios sectores.[1] La sugerencia de reducción de gases efecto invernadero manifestada en el Protocolo de Kioto, establece la inversión tanto en energías renovables, como tecnologías de alta eficiencia y baja emisión de CO₂. [2] Además, la demanda de energía ha conllevado a la búsqueda de tecnologías en el almacenamiento y la producción de gases alternativos. El hidrógeno es uno de los combustibles que ha generado gran atracción, debido a su alto nivel energético, pretendiendo ser líder en un amplio intervalo de aplicaciones, como es el caso de la celda de combustible. [3]

La celda de combustible es una de las tecnologías más prometedoras en la conversión de energía, además de ser compatible con fuentes renovables, por lo tanto, es considerado como el dispositivo de conversión de energía del futuro. [4] La celda de combustible es un dispositivo electroquímico que convierte energía química directamente a energía eléctrica. [2] Dentro de los diferentes tipos de celdas de combustible, existe la celda de combustible de membrana de intercambio protónico (PEMFC, por sus siglas en inglés), la cual en particular es el dispositivo más prometedor en la producción de energía limpia, debido a que se obtiene agua como producto, a partir de la reacción electroquímica producida entre el oxígeno e hidrógeno. [4]

La membrana de intercambio protónico o membrana de electrolito polimérico (PEM, por sus siglas en inglés), es uno de los componentes primordiales en la celda de combustible, la cual actúa como un electrolito sólido que permite el transporte de los iones hidrógeno (H⁺). Las membranas poliméricas de ácidos sulfónicos

perfluorados tales como Nafion® de DuPont son ampliamente utilizadas como PEM, debido a que muestran alta conductividad protónica y cierta estabilidad química.[5] Sin embargo, el Nafion® presenta algunas desventajas como alto costo, disminución de conductividad a altas temperaturas (aproximadamente a 100 °C o más) y baja humedad.[6]

Por lo tanto, durante los últimos años, los materiales poliméricos alternativos a los perfluorados, han sido de gran interés en el desarrollo de PEM, dado que se pretende que estos materiales sean de bajo costo, con resistencia química y alta estabilidad mecánica. En este sentido, varios investigadores han estudiado membranas alternativas intercambiadoras de protones alternativas, donde los grupos aromáticos presentes en la cadena polimérica son sulfonados, aunado al uso de aditivos en la matriz polimérica, para el aumento de sus propiedades de transporte protónico.[7]

Considerando lo anterior, la tesis está centrada en la obtención de membranas sulfonadas para intercambio protónico para celdas de combustible, utilizando como principal polímero la polisulfona. La polisulfona (PSU), la cual además de estar comercialmente disponible y ser de menor costo que el Nafion®, presenta excelentes propiedades (mecánica, térmica y química)

Aunando a la sulfonación de los grupos aromáticos de los polímeros sugeridos, se analiza el efecto de la adición del óxido de grafeno en la matriz polimérica sulfonada, que por sus características estructurales, le podría conferir a la matriz mayor resistencia mecánica y eventualmente mayor conductividad.

2 HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

2.1 HIPÓTESIS

La inclusión de grupos fácilmente ionizables como los sulfónicos en los anillos aromáticos de la polisulfona, así como la presencia de aditivos ricos de nubes electrónicas como el óxido de grafeno, mejorarán la conductividad protónica de este polímero.

2.2 OBJETIVOS

2.2.1 OBJETIVO GENERAL:

Estudiar el efecto de la sulfonación y la presencia del óxido de grafeno en la capacidad de intercambio protónico de la polisulfona, como potencial material alternativo para membranas de intercambio protónico.

2.2.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS:

Los objetivos específicos en esta investigación son:

- Modificación química de la estructura del polímero polisulfona, a través de la inserción de grupos sulfónicos ($-\text{SO}_3\text{H}$) en los anillos aromáticos presentes en la cadena polimérica, con objeto de otorgarle la función de ionómero, y por tanto, la propiedad de conducir iones (H^+).
- Obtener membranas compuestas de polisulfona funcionalizada, utilizando el óxido de grafeno, como aditivo para incrementar la conductividad iónica y propiedades mecánicas.
- Evaluar la capacidad de intercambio iónico de las membranas de polisulfona modificada con grupos sulfónicos y en presencia del óxido de grafeno.

3 MARCO TEÓRICO

3.1 Energía y el cambio climático

Actualmente, existen diferentes problemas con el continuo uso de combustibles fósiles (petróleo, gas natural, entre otros), como la alta demanda para el abastecimiento energético, debido a que más del 80% de la energía alrededor del mundo es generada a partir de estos combustibles. El inconveniente que presentan estos combustibles es su combustión ineficaz, que es la causa de contaminación del medio ambiente [8].

Alternativas energéticas al agotamiento gradual de combustibles fósiles, como las plantas nucleoelectricas han emergido; sin embargo, desde el año 2011, cuando ocurrió un Tsunami que provocó la explosión de la planta nuclear en Fukushima, tanto Japón y Alemania tomaron la decisión de dar fin a la dependencia de energía nuclear, e involucrarse en el desarrollo tecnológico de energías limpias. Si bien las energías renovables han incrementado año con año, el porcentaje de producción de este tipo de energía continúa siendo mucho menor a la de los combustibles fósiles.

Hoy en día, el precio del petróleo ha contribuido a la crisis financiera, ya que los costos de energía se ven afectados; por tanto, la crisis real es más que nada energética. De esta manera, la alternativa de uso y desarrollo de energías renovables, no solamente compensará la disminución de combustibles fósiles sino también a la prevención del cambio climático [9]. Las preocupaciones que se han planteado debido al agotamiento del petróleo y el cambio climático, han dado pie a que las fuentes de energías renovables como las celdas de combustible reciban gran interés, por su alta eficiencia energética y las bajas emisiones que generan [10].

3.2 Celda de combustible

Los principios básicos de una celda de combustible fueron descritos por Christian Friedrich Schönbein en 1838, por el proceso de electrólisis inversa. Poco tiempo

después, en 1839, William Groove construyó la primera celda basándose en las de Schönbein. Él demostró que cuando los productos de la electrólisis (hidrógeno y oxígeno) eran alimentados a barras de platino en celdas individuales, y separadas por un electrolito líquido (ácido sulfúrico, H_2SO_4), y conectadas en serie externamente (Figura 1), una corriente eléctrica era generada [11][12].

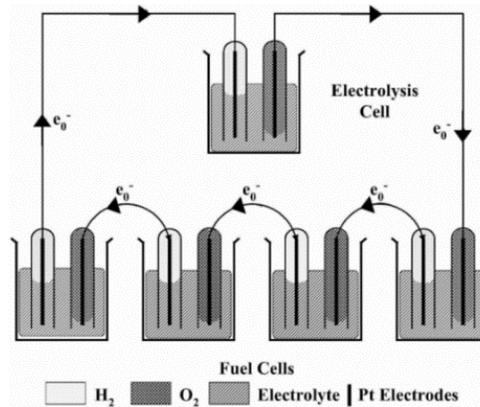


Figura 1. Primera demostración de una celda de combustible en 1839, cuatro celdas fueron conectadas en serie, y la electricidad generada fue utilizada para descomponer el agua por electrólisis [12].

Por tanto, durante el proceso electroquímico en la celda, se convierte directamente la energía química (es decir, el cambio de energía de Gibbs, $-\Delta G$) de un combustible alimentado (hidrógeno, gas natural, queroseno, alcoholes, etc.) a corriente directa. Los electrones son liberados en el ánodo (polo negativo de la celda) por la electro-oxidación del combustible pasando a través del circuito externo (produciendo una energía eléctrica, nFE_{celda} igual a $-\Delta G$, donde E_{celda} es el voltaje de la celda y $F=96,485$ C, la constante de Faraday) y llegando al cátodo (polo positivo), reduciendo el oxígeno del aire.

3.3 Tipos de celdas de combustible

Existen diferentes tipos de celdas de combustible que han sido desarrolladas e investigadas desde 1950 (Tabla 1). Convencionalmente, las celdas de combustible suelen clasificarse por el electrolito empleado y más recientemente son subdivididas dentro de diferentes sub-regímenes de temperatura de operación.

Existen, de baja temperatura y de alta temperatura. Las de baja temperatura son la celda de combustible alcalina (AFC, por sus siglas en inglés), celda de combustible de electrolito polimérico (PEMFC, por sus siglas en inglés), celda de combustible de metanol directo (DMFC, por sus siglas en inglés) y celda de combustible de ácido fosfórico (PAFC). Mientras que las de alta temperatura operan aproximadamente entre 600-1000°C, conocidas como la celda de combustible de carbón fundido (MCFC, por sus siglas en inglés) y la celda de combustible de óxido sólido (SOFC, por sus siglas en inglés) [13].

Tabla 1. Descripción general de principales celdas de combustible [13].

	AFC (Alcalina)	PEMFC (Membrana de electrolito polimérico)	DMFC (Metanol directo)	PAFC (Ácido fosfórico)	MCFC (Carbonato fundido)	SOFC (Óxido sólido)
Temperatura de operación (°C)	<100	60-120	60-120	160-220	600-800	800-1000 posible baja temperatura (500-600)
Reacción en el ánodo	$H_2 + 2OH^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$CH_3OH + H_2O \rightarrow CO_2 + 6H^+ + 6e^-$	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$	$H_2 + O^{2-} \rightarrow 2H_2O + 2e^-$
Reacción en el cátodo	$\frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^-$	$\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$	$\frac{3}{2}O_2 + 6H^+ + 6e^- \rightarrow 3H_2O$	$\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$	$\frac{1}{2}O_2 + CO_2 + 2e^- \rightarrow CO_3^{2-}$	$\frac{1}{2}O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$
Aplicaciones	Transporte Espacio Militar Sistemas de almacenamiento de energía			Calor y potencia combinados para sistemas de energía estacionaria descentralizada.	Calor y potencia combinados para sistemas de energía estacionaria descentralizada y transporte (trenes, botes, etc.)	
Carga transportada en el electrolito	OH	H ⁺	H ⁺	H ⁺	CO ₃ ²⁻	O ²⁻

3.3.1 Celda de combustible alcalina (AFC)

El electrólito utilizado es una solución alcalina (hidróxido de sodio o hidróxido de potasio), siendo la solución de hidróxido de potasio (KOH) la más utilizada en la celda, operando a temperaturas relativamente bajas 23-70°C [3]. El funcionamiento de la AFC, se presenta por la conducción de iones hidroxilo (OH^-) en el electrolito, los cuales migran del cátodo al ánodo, que es semejante al transporte de protones (H^+), que se mueven de ánodo a cátodo en una celda tipo PEM. Sin embargo, existe el inconveniente de envenenamiento por la presencia de CO_2 , ya que en alimentaciones de aire el CO_2 presente puede reaccionar y formar carbonatos, provocando la precipitación de carbonatos que, además de reducir la conductividad iónica, puede bloquear los poros en la capa de difusión [11].

3.3.2 Celda de combustible de membrana de intercambio protónico (PEMFC)

También llamada celda de combustible de electrolito sólido polimérico, esto por su elemento principal del sistema, la cual es una película polimérica. Actualmente, este tipo de celdas son consideradas como muy prometedoras para suministro de energía en el siglo XXI.

La temperatura de operación del sistema se considera baja, debido a que se encuentra entre 85-105°C. Aunque en un inicio eran extremadamente caras y mostraban un tiempo de vida corto, el avance tecnológico ha contribuido a la obtención de polímeros alternativos, como lo fue en el caso de sustituir la membrana de poli-estireno sulfonado que fue utilizado al inicio, por el Nafion, polímero comercialmente usado en PEMFC [13].

3.3.3 Celda de combustible de metanol directo (DMFC)

Este tipo de celda funciona a bajas temperaturas, opera con una membrana polimérica al igual que una PEMFC, y en este caso el combustible alimentado es metanol. Dentro del sistema DMFC, el metanol es directamente alimentado en la

sección del ánodo, sin la etapa intermediaria del reformado de alcohol a hidrógeno [13]. El inconveniente del uso de metanol, es el cruce de combustible que existe del ánodo al cátodo producido a través de la membrana, debido a la difusión molecular y el arrastre electro-osmótico[14].

3.3.4 Celda de combustible de ácido fosfórico (PAFC)

PAFC es uno de los sistemas más avanzado respecto al desarrollo comercial. Las ventajas de la PAFC es su construcción simple, estabilidad térmica, química y electroquímica. La temperatura de operación se encuentra entre 150-200°C. Inicialmente, el ácido fosfórico utilizado como electrolito, es estabilizado en una matriz basada en carburo de silicio SiC, donde la alta concentración de ácido incrementa la conductividad del electrolito y reduce la corrosión del carbono soportado en los electrodos [13].

3.3.5 Celda de combustible de carbón fundido (MCFC)

El electrolito de esta celda es una mezcla de carbonatos alcalinos, comúnmente una mezcla binaria de litio y potasio, o litio y carbonato de sodio, que son retenidos en matriz cerámica de LiAlO_2 . En su alta temperatura de operación (600-700°C) los carbonatos alcalinos generan una sal fundida altamente conductora, donde se da la conductividad iónica de carbonatos CO_3^{2-} [15].

3.3.6 Celda de combustible de óxido sólido (SOFC)

Este tipo de celda está compuesta típicamente de dos electrodos porosos, éstos están interpuestos entre un electrolito hecho de un material cerámico. Este sistema fue propuesto por Nerst utilizando óxidos metálicos simples, después se introdujeron diferentes compósitos basados en zirconia e itria, obteniendo una conducción iónica razonable a alta temperatura (600-1000°C) [13].

3.4 Celda de hidrógeno tipo PEM

3.4.1 Hidrógeno combustible de nueva generación

Además de que el hidrógeno es el elemento más abundante en el Universo y tiene un alto contenido energético, su combustión no genera emisiones contaminantes, resultando agua como producto. En el futuro, se estima que será el combustible de mayor consumo alrededor del mundo, sustituyendo al petróleo como principal suministro de energía. Aunque, en la actualidad el hidrógeno ha exhibido varios inconvenientes, como lo es su producción y su almacenamiento, el desarrollo tecnológico ha contribuido al surgimiento de sistemas cada vez más eficientes.

3.4.2 Principio básico de funcionamiento

Las celdas de hidrógeno/aire utilizan una membrana de intercambio iónico (PEMFC, por sus siglas en inglés) entre los electrodos (ánodo y cátodo), actuando el hidrógeno y aire (u oxígeno) como agente reductor y oxidante, respectivamente. Entonces, las reacciones efectuadas en el ánodo y cátodo son:

- Ánodo: $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$
- Cátodo: $\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$
- Reacción general: $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$ con $\Delta G = -237.34 \text{ kJ/mol}$

La máxima cantidad de energía eléctrica en una PEMFC corresponde a la energía libre de Gibbs, ΔG , entonces de la reacción anterior:

$$W_{el} = -\Delta G$$

El potencial teórico de una celda, está dado por la ecuación (1):

$$E = \frac{-\Delta G}{nF} \quad (1)$$

Donde, n es el número de electrones involucrados en la reacción, y F es la constante de Faraday (96,485 *Coulombs/electrón – mol*). Por lo tanto, sustituyendo en la ecuación 1:

$$E = \frac{-\Delta G}{nF} = \frac{-237,340 \text{ J/mol}}{2 \cdot 96,485 \text{ As/mol}} = 1.23 \text{ V}$$

A temperatura de 25°C y presión atmosférica, el potencial teórico de una celda PEMFC es 1.23 V, el cual en condiciones reales disminuye por diferentes factores presentes en el sistema [16].

3.4.3 Componentes de una celda de combustible tipo PEM

Una vez definido el funcionamiento de una celda de combustible, es importante conocer los componentes que la constituyen. El sistema de una celda de combustible consiste en el apilamiento de múltiples celdas y equipos auxiliares, que produce energía eléctrica (y calor) directamente de la oxidación electroquímica del combustible (Figura 2) [17].

El componente esencial es denominado **MEA (Membrane Electrode Assembly, por sus siglas en inglés)**, y es el que aporta el mayor costo dentro de una celda de combustible, la cual consiste de una membrana polimérica y de placas catalíticas, comúnmente de platino soportado en carbón [10].

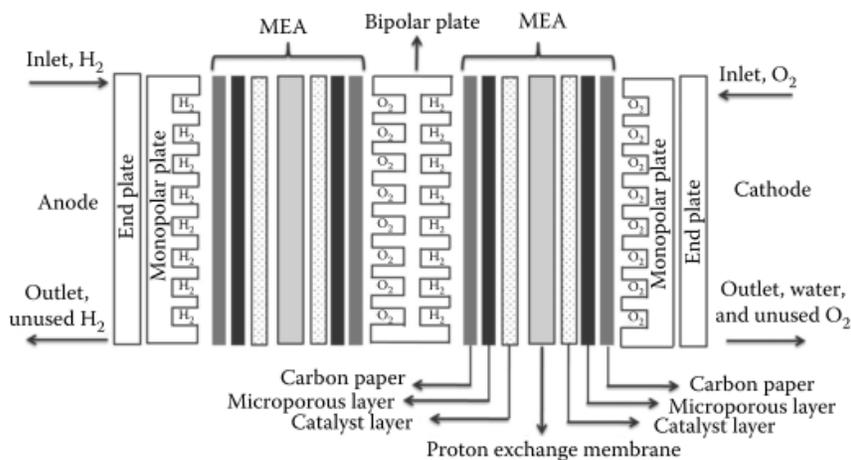


Figura 2. Vista general de los componentes de una PEMFC en apilamiento (dos celdas individuales o mono-celdas conectadas en serie) [18].

La **membrana polimérica intercambiadora de protones**, es la parte esencial de la PEMFC, y regularmente está constituida del polímero comercial Nafion®, su

función es el transporte de iones hidrógeno a través de ésta, pues funge como electrolito por la presencia de grupos ácidos.

Al igual que la PEM en la celda, los **electrodos** o electrodos difusores son de suma importancia, en relación a que tienen función en la parte anódica y catódica del sistema, donde las reacciones de óxido-reducción (capa catalítica Pt/C) son realizadas. Asimismo, la eficiencia de la celda se ve influenciada por la porosidad de los electrodos, comúnmente, son capas catalíticas de platino soportado en carbón (Figura 3), la cual se encuentra en contacto directo con el conductor electrónico y el conductor iónico [13].

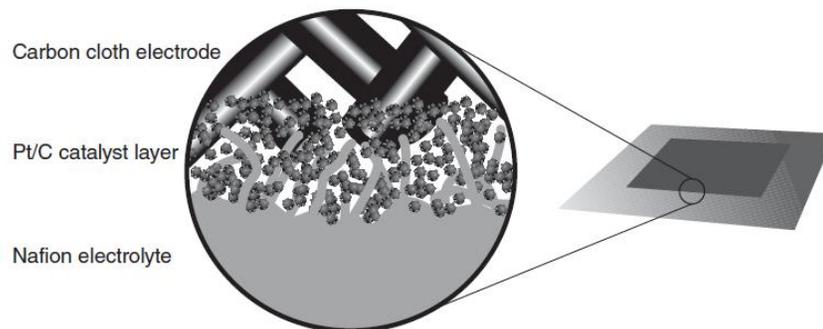


Figura 3. Capa catalítica Pt/C presente en la MEA[19].

El hidrógeno alimentado se encuentra en mayor contacto con las **placas difusoras**, permitiendo que el hidrógeno sea dispersado hacia la placa catalítica, para que subsecuentemente sea transformado a iones H^+ . A través de las placas difusoras se efectúa la conducción de electrones del ánodo al cátodo, generando corriente eléctrica directa; otra de sus funciones es la remoción excesiva de agua producida en el cátodo [19].

Por otra parte, el sistema cuenta con **placas bipolares**, estas son las que le aportan la mayor resistencia mecánica al sistema, debido a que contienen los canales por los cuales circula el hidrógeno a altas presiones.

Los materiales comúnmente utilizados en placas bipolares es metal, cerámicos y en algunos casos plástico. Existen diferentes diseños de canales en las placas (serpentín, paralelo, paralelo-serpentín, discontinuo y espiral) como se puede

observar en la Figura 4, y son utilizados dependiendo del funcionamiento del sistema [20].

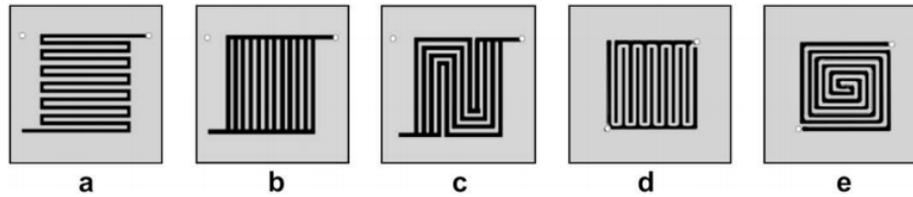


Figura 4. Placas bipolares (a) serpentin (b) paralelo (c) paralelo-serpentin (d) discontinuo y (e) espiral [20].

3.5 Membranas poliméricas en las celdas de combustible

Como se había mencionado anteriormente, dentro de la celda de combustible tipo PEM se encuentra el electrolito sólido polimérico, el cual realiza la función de transporte del ion hidrógeno (H^+), por lo que a continuación se describirá con mayor detalle este elemento.

3.5.1 Membrana de polímero perfluorado sulfonado, Nafion®

Uno de los polímeros más utilizados en PEM es el Nafion®, que además es uno de los más investigados para PEMFC. La estructura polimérica consiste básicamente de flúor-carbono, similar al Teflón, con grupos de ácido sulfónico ($-SO_3H$) ligados a la cadena (Figura 5), otorgándole a la membrana cierta concentración de grupos ácidos, y en cuanto sea mayor la concentración, mayor será su conductividad protónica [21].

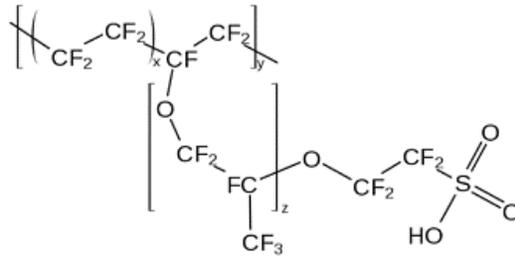


Figura 5. Fórmula estructural del Nafion® Dupont [22].

La morfología de hidratación de las membranas de Nafion es un asunto de continuo estudio para ganar más control en sus propiedades. El primer modelo de distribución llamado cluster-channel o modelo cluster-network (Figura 6), muestra el comportamiento de los iones sulfonato en la hidratación de las membranas, considerados con un diámetro de 4 nm dentro de una red continua de fluorocarbono, y canales estrechos de 1 nm de diámetro que se interconectan en racimos, explicando así los mecanismos de transporte [22].

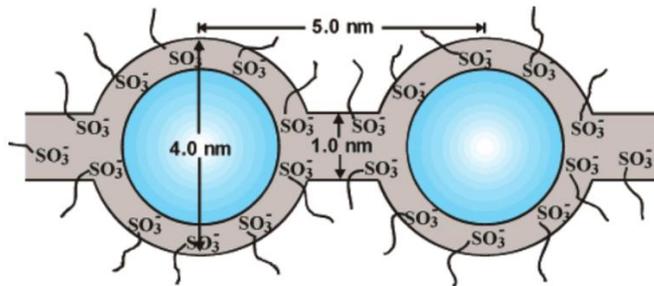


Figura 6. Modelo cluster-network para la morfología hidratada del Nafion® [22].

3.5.1.1 Mecanismo de transporte iónico

El transporte de protones se produce por la absorción de agua en la membrana, al formarse una nano-separación entre la parte hidrofílica de los sitios ácidos $-SO_3^- H^+$ y la parte hidrofóbica correspondiente a los segmentos del polímero. La conducción protónica en el sistema puede ocurrir mediante la combinación de diferentes mecanismos: a) Grotthus, b) Vehicular y c) Mecanismo de superficie, como se muestra en la Figura 7.

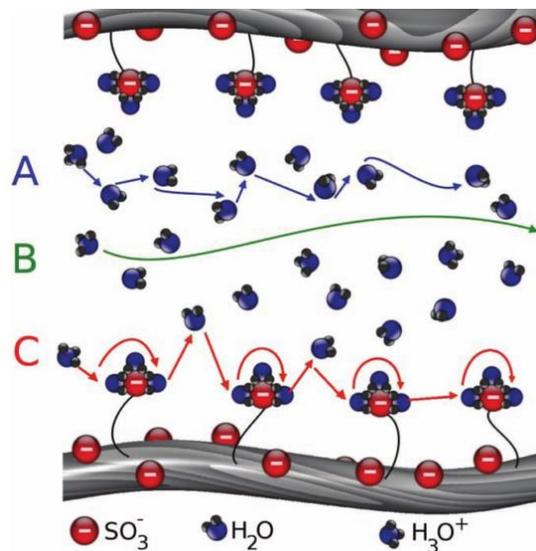


Figura 7. Esquema de los diferentes mecanismos de transporte que ocurren en un electrolito de polímero sólido para su conducción protónica A=Grotthuss, B=vehicular, C=Mecanismo de superficie [23].

El mecanismo vehicular es referente al movimiento protónico, por medio de protones solvatados por moléculas de agua (H_5O_2^+ , H_9O_4^+ , etc.). No obstante, los protones también pueden moverse por vía de difusión estructural dentro de la membrana, en el cual ocurre el paso de protones de una molécula de agua a la siguiente, por la formación y ruptura del enlace O-H; este tipo de transporte es conocido como mecanismo de Grotthuss. Por último, se hace mención de un tercer mecanismo llamado de superficie, donde debido a la propiedad hidrofílica de las paredes, se presenta la incorporación de protones a los grupos funcionales -SO_3^- por la alta energía de activación. Sin embargo, en sistemas de contenido de alta humedad son predominantes los otros mecanismos mencionados [23].

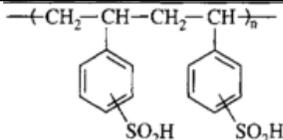
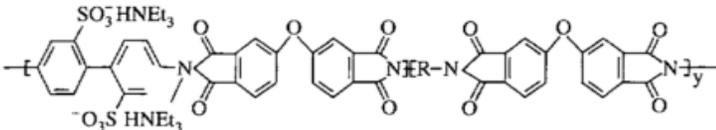
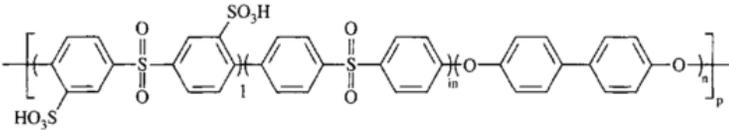
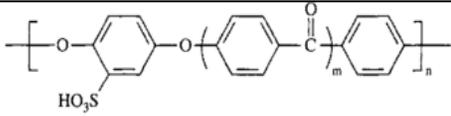
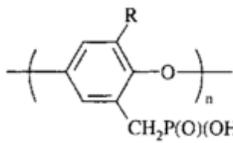
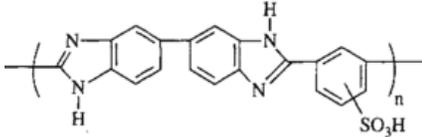
3.5.2 PEM a partir de polímeros sulfonados

El Nafion, a pesar de ser el polímero predominante en el mercado, varios investigadores han desarrollado diferentes polímeros con ciertas propiedades para obtener una membrana intercambiadora de protones. La modificación del grupo

estirénico, ha desencadenado el mayor crecimiento en el desarrollo de membranas con mejores propiedades que las del Nafion.

Un gran número de polímeros aromáticos sulfonados y sus derivados, así como mezclas entre ellos, han sido alternativas para la síntesis de membranas de intercambio protónico, tomando en consideración diferentes aspectos, como la alta conductividad de protones, estabilidad térmica, estabilidad química, el bajo costo, entre otros. A continuación, en la Tabla 2, se presenta algunos polímeros sulfonados:

Tabla 2. Polímeros no perfluorados utilizados como membrana en PEMFC [24].

Polímeros	Estructura
Poliestireno sulfonados	
Poliimida sulfonadas	
Poli(éter sulfonada sulfonada)	
Poli(eteretercetona sulfonada)	
Poli(óxido de fenileno)	
Poli(benzoimidazol)	

3.5.2.1 Sulfonación por Sustitución Electrofílica Aromática

La reacción más común en los compuestos aromáticos es la sustitución electrofílica aromática. Esto es, un electrófilo reacciona con un anillo aromático y sustituye a uno de los hidrógenos; la reacción ocurre en dos etapas e involucra un carbocatión intermediario que es estabilizado por resonancia. A continuación, las etapas son descritas:

- Reacción Lenta: Un par de electrones del anillo del benceno ataca a la molécula polarizada positivamente, formando un nuevo enlace con el carbono del anillo, y deja un carbocatión no aromático como intermediario.
- Reacción rápida: Una base abstrae al H^+ del carbocatión intermediario, y se forma el producto de sustitución neutro al mover dos electrones del enlace C-H para volver a formar el anillo aromático [25].

La reacción de sulfonación es participativa en los grupos estirénicos, donde se lleva a cabo la reacción de sustitución electrofílica aromática. Existen diferentes agentes sulfonantes utilizados en la síntesis, en este caso se muestra en la Figura 8 el mecanismo de reacción en presencia de ácido clorosulfónico, el cual es precursor para la generación de grupos ácidos arilsulfónico [26].

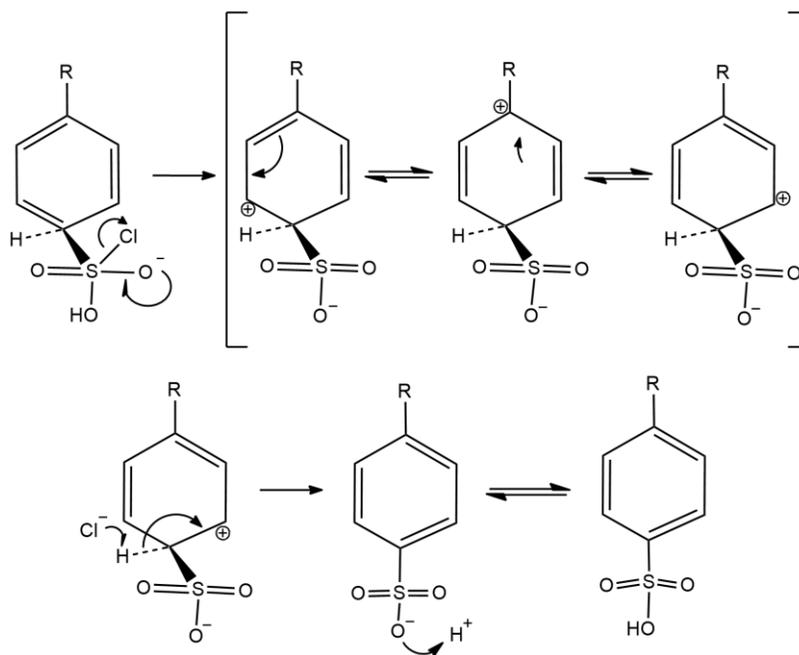


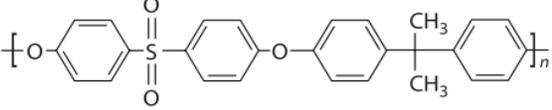
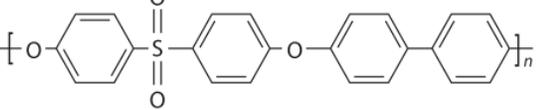
Figura 8. Mecanismo de sulfonación del anillo aromático, en presencia de ácido clorosulfónico.

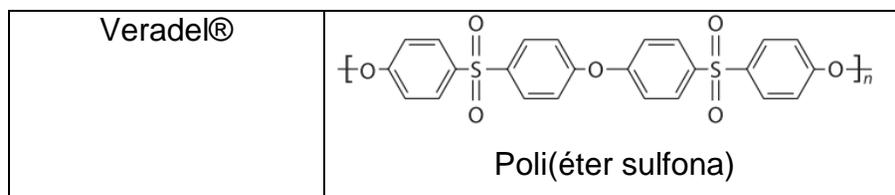
3.5.2.2 Polisulfonas

Las membranas se han convertido en materiales no solamente importantes para la industria, sino también en la vida diaria. Éstas han sido utilizadas en diversas aplicaciones, incluyendo la producción de agua potable a partir de agua de mar por ósmosis inversa, celdas de combustible, depuración de efluentes industriales, además de la aplicación en la separación, remoción y purificación de mezcla de gases, como lo son el hidrógeno, helio, monóxido de carbono, dióxido de carbono, oxígeno, nitrógeno, etc. Así que las membranas son elaboradas de polímeros de alto desempeño como las poliimidias, poliamidaimida, polifosfacenos, y polisulfonas [27].

Las polisulfonas comerciales son polímeros con alta resistencia térmica, mecánica y química (Tabla 3) , asimismo son considerados como materiales para el desarrollo de PEM, ya que los grupos aromáticos presentes en sus estructuras, otorgan la propiedad de ser modificados químicamente; el uso de agentes sulfonantes han sido participes para su respectiva funcionalización de grupos sulfato, produciendo cadenas poliméricas con ciertas características, en los que dominios hidrofóbicos formados por segmentos no sulfonados le confieren resistencia mecánica, mientras que los dominios hidrofílicos, por la presencia de grupos de ácido sulfónico, confieren conductividad de protones [27][28].

Tabla 3. Polisulfonas comercialmente disponibles [27].

Nombre comercial	Estructura
Udel®	 <p style="text-align: center;">Polisulfona</p>
Radel®	 <p style="text-align: center;">Poli(fenil sulfona)</p>



3.6 Óxido de grafeno como aditivo

3.5.1 Propiedades

El óxido de grafeno (OG) puede ser considerado como una monocapa de óxido de grafito. Generalmente, existen diferentes formas de síntesis de óxido de grafeno, por ejemplo, al exfoliar el óxido de grafito en estructuras monocapa, se pueden obtener láminas de óxido de grafeno. El óxido de grafeno se produce introduciendo al grafito en agentes oxidantes, que añaden funciones oxigenadas a la estructura del grafito y exfoliando las capas, mejorando así la dispersión en agua [29].

El OG es utilizado en celdas de combustible como aditivo para ser dispersado dentro de la membrana polimérica, o también en materiales para las placas bipolares, debido a la mejora de las propiedades de transporte de iones que aporta a la eficiencia de una celda de combustible [18].

3.5.2 Influencia del óxido de grafeno en matrices poliméricas

Es muy bien conocido que la buena dispersión de aditivos en polímeros pueden incrementar sustancialmente las propiedades fisicoquímicas de los compuestos poliméricos, en especial las propiedades mecánicas. El óxido de grafeno ha emergido como agente de modificación en polímeros, esto por la adecuada interacción que tiene con las cadenas poliméricas, obteniéndose así compósitos con mejores propiedades que los materiales poliméricos puros [30].

Esencialmente, la presencia de grupos carboxílicos e hidroxilos en la superficie del OG, proveen sitios activos en una PEM, debido a que se encuentran en forma conjugada como $-\text{COO}^-\text{H}^+$ y $-\text{O}^-\text{H}^+$, contribuyendo al transporte de protones, siendo la propiedad de mayor interés en la celda. Sin embargo, no solo le confiere esta

propiedad a la matriz polimérica, sino que también puede llegar a aumentar propiedades mecánicas, estabilidad química y disminuir la permeabilidad al metanol en el caso de una DFMC. El aumento de resistencia a la tensión permite la elaboración de membranas de menor espesor, y consecuentemente reducir la pérdida óhmica generada por la membrana [18].

4 METODOLOGÍA

En el siguiente apartado se describirá la metodología utilizada en la presente tesis para la sulfonación de los polímeros, la obtención de membranas, y las técnicas de caracterización utilizadas para las muestras generadas, así como los respectivos parámetros a utilizar para cada una de las técnicas analíticas.

4.1 Desarrollo experimental

4.1.1 Materiales y reactivos

El polímero polisulfona P-3500 (PSU) fue proporcionado por Udel®. En tanto que el óxido de grafeno (hojuelas de 15 nm) se obtuvo de Graphene Supermarket®, los disolventes 1,2-dicloroetano al 99% de pureza (DCE), cloroformo al 99% de pureza, ácido clorosulfónico (ACS) 98.5% de pureza y alcohol metílico al 99% de pureza, fueron comprados a Aldrich. Todos los materiales y reactivos se utilizaron tal y como se recibieron, es decir, no fueron purificados previamente a su uso.

4.1.2 Sulfonación polimérica

La polisulfona se secó en el horno durante 3 h a una temperatura de 110°C, para posteriormente hacer una disolución al 10% (m/m), utilizando como disolvente el DCE, manteniéndose en agitación continua durante 12 h, a temperatura ambiente.

Una vez que se tuvo la disolución total de la polisulfona, se procedió a su sulfonación. Dicha reacción se llevó a cabo en condiciones de atmósfera inerte (N₂) y a temperatura de 0°C utilizando baño de hielo (Figura 9). Una vez que se tuvo la solución a 0°C, se adicionaron los mililitros necesarios, para conseguir la relación molar deseada, de una solución al 15% (v/v) de ácido clorosulfónico en DCE, por goteo durante una hora aproximadamente, permaneciendo el polímero en reacción durante 3 horas, con agitación constante. Cabe señalar que se utilizaron 4 diferentes relaciones molares de polisulfona:ácido clorosulfónico, las cuales fueron 0.25, 0.65,

1 y 1.5. En los casos de formación de precipitado, se retiró la mayor cantidad de DCE, y la reacción fue detenida por la adición de metanol [31].

El polímero sulfonado se vertió en cajas de Petri, dejando que se eliminara por evaporación la mayor cantidad de disolventes, a temperatura ambiente durante 12 h. Las trazas de ACS se eliminaron mediante varios lavados con agua desionizada, hasta obtener un pH neutro en la solución. Posteriormente, el polímero se secó a vacío a una temperatura de 60°C durante 72 h, para eliminación de agua y trazas de solventes.

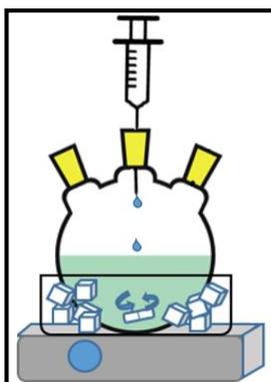


Figura 9. Sistema de sulfonación polimérica.

4.1.3 Obtención de membranas

Las membranas fueron preparadas primeramente disolviendo el polímero sulfonado en cloroformo al 20%(m/m). Posteriormente, en un equipo de recubrimiento (ChemInstruments 510 LC-100), el cual consta de dos rodillos de apertura regulable, se ajustó ésta a 0.1 mm y sobre la película siliconada que pasa a través de dichos rodillos se vertió la disolución de la polisulfona sulfonada en cloroformo, y se tiró de la película siliconada para generar las membranas, cuyos espesores finales (en seco) fueron de 0.03 +/- 0.01 mm.

En el caso de las membranas con óxido de grafeno (OG), éste es dispersado en cloroformo, utilizando concentraciones de OG 0.25, 0.5 y 1% (m/m) en relación al

polímero. Posteriormente, se adicionó el polímero sulfonado en esta disolución. Una vez que se logró la dispersión en el polímero sulfonado se obtuvieron las membranas de la misma forma descrita anteriormente, con ayuda del equipo de recubrimiento.

4.2 Caracterización

4.2.1 Espectroscopía FT-IR

La espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) es ampliamente utilizada para la caracterización de polímeros y componentes orgánicos con grupos funcionales. En este caso, se utiliza para la identificación de los grupos sulfónico ($-\text{SO}_3\text{H}$), presentes en la cadena del polímero sulfonado.

Este análisis se realizó a temperatura ambiente en el equipo FT-IR Nicolet iS10 ThermoScientific®, por la técnica de Reflectancia Total Atenuada ATR en el intervalo $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ con 64 escaneos por muestra y considerando la abstracción del espectro de humedad y CO_2 como espectros de referencia.

4.2.2 Capacidad de intercambio iónico y grado de sulfonación

La capacidad de intercambio iónico (IEC, por sus siglas en inglés), es una característica fundamental sobre la selectividad de iones en un electrolito polimérico, en este caso la selectividad para el transporte de cationes.

El grado de sulfonación (GS), que es el número promedio de los grupos ácido sulfónico ($-\text{SO}_3\text{H}$) por unidad repetitiva del polímero, puede ser usado para calcular la capacidad de intercambio iónico (IEC, meq/g). El IEC y GS de la membrana son determinados por el método de titulación por retroceso. Primeramente, la membrana fue convertida de la forma ácida (H^+) a la forma sódica (Na^+) por sonicación en una solución acuosa de NaCl (2M) por 3 días. Entonces, la capacidad de intercambio protónico (H^+) se obtiene por titulación química de la solución de la membrana en su forma ácida, utilizando para ello una solución estándar 0.01 N de hidróxido de sodio (NaOH), usando fenoftaleína como indicador.

La capacidad de intercambio iónico está definida como el número de equivalentes de protón por gramo de polímero seco. Los valores de GS (2) y IEC (3) fueron calculados por las siguientes ecuaciones: [32]

$$GS = \frac{442 \left(\frac{V_{NaOH} N_{NaOH}}{w_p} \right)}{1000 - 80 \left(\frac{V_{NaOH} N_{NaOH}}{w_p} \right)} \times 100 \quad (2)$$

$$IEC = \frac{V_{NaOH} N_{NaOH}}{w_p} \quad (3)$$

Donde V_{NaOH} es el volumen de NaOH (L), y N_{NaOH} es la normalidad de la solución titulante (eq/L), y w_p es el peso del polímero.

4.2.4 Capacidad de absorción de agua

La presencia de los grupos funcionales (-SO₃H) en las membranas contribuyen en la hidrofiliidad al polímero, y debido a ello, la propiedad de absorción de agua es una característica significativa, que confirma indirectamente la incorporación de los grupos hidrofílicos dentro de la membrana.

Además, las membranas necesitan ser hidratadas para que se lleve a cabo la conducción protónica, de forma efectiva. La absorción de agua para una membrana es expresada en dos formas: porcentaje en peso de agua (w) y contenido de agua (λ). La absorción de agua, es calculada por el peso (w) de la muestra húmeda y seca, como se indica en la siguiente ecuación (4):

$$w[\%] = \frac{w_{húmedo} - w_{seco}}{w_{seco}} \times 100 \quad (4)$$

La absorción de agua (λ) también se representa como el número de moléculas por sitios de ácidos sulfónicos. Entonces, la relación entre λ y w es representada por la siguiente ecuación (5):

$$\lambda = \frac{w(EW)}{M_{H_2O}} \quad (5)$$

Donde EW es el peso equivalente del polímero y M_{H_2O} es el peso molecular de agua [33].

4.2.5 Ángulo de contacto

El estudio de hidrofobicidad e hidrofiliidad de un material, usualmente es caracterizado a través de su capacidad de humectación, la cual puede evaluarse mediante la medición de ángulo de contacto, que básicamente es el ángulo entre la interface líquido-gas y la superficie sólida, medido en el punto triple en el que las tres fases se interconectan [34].

Las mediciones del ángulo de contacto se realizaron por el método sessile drop, con la ayuda del goniómetro Theta Lite Attension®. La técnica consiste en depositar una gota de líquido (agua) sobre la superficie del material, y una vez asentada la gota se mide el ángulo de contacto formado ente el líquido y el sólido. Si el valor del ángulo es $< 90^\circ$, el material se considera hidrófilo, y si el ángulo es $> 90^\circ$ entonces es considerado hidrófobo.

4.2.6 Propiedades mecánicas

La determinación de propiedades mecánicas, tales como el módulo de Young, esfuerzo máximo a la tensión, deformación al rompimiento, en las membranas de intercambio protónico (PEM), es de suma importancia, ya que la membrana es sometida a altas presiones durante la operación de la celda.

El ensayo de tracción consiste en evaluar especímenes con una velocidad de tracción constante hasta su rotura, midiendo el esfuerzo necesario para llevar a cabo dicho proceso. Las membranas se evaluaron mediante esta técnica con base a la norma ASTM D 882, la cual está desarrollada para películas delgadas con espesores menores a 1 mm.

Los ensayos de tracción se hicieron en la máquina universal Instron® modelo 3369 con carga de 5 kN y una velocidad constante de tracción de 5 mm/min, utilizando las siguientes dimensiones para cada una de las probetas: 25.4 mm de ancho y 100 mm de largo [35].

4.2.7 Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico es una técnica ampliamente utilizada en la ciencia de los polímeros, la cual provee información sobre el comportamiento de la estabilidad térmica del material sometido a un aumento programado de temperatura, midiéndose la pérdida de peso de la muestra en función de la temperatura.

Para esta prueba, se pesaron 10 ± 0.5 mg de cada muestra a evaluar. Se utilizó, el equipo Q500 TA Instrument, en el intervalo de temperatura de 25 a 500°C y con velocidad de calentamiento de 10 °C/min, con atmósfera de N₂ y con flujo de 50 mL/min.

4.2.8 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La DSC es usada comúnmente para determinar las transiciones térmicas del polímero, tal como la temperatura de transición vítrea T_g, la temperatura y calor de fusión, entre otras.

El peso de la muestra a analizar fue de 10 ± 0.5 mg, se utilizó el equipo DSC Q2000 TA Instruments®, en atmósfera inerte de N₂ y velocidad de calentamiento de 10 °C/min de 20 a 300°C.

5 RESULTADOS Y DISCUSIONES

5.1 Sulfonación de la polisulfona

Debido a que la reacción de sulfonación se realizó en atmósfera inerte (N_2), se evitó que la disolución de polisulfona en medio ácido interactuara con la humedad del medio ambiente, por lo tanto la sulfonación fue homogénea, como se puede apreciar en la Figura 10, en donde además se nota el cambio de coloración debido a la reacción de sulfonación.

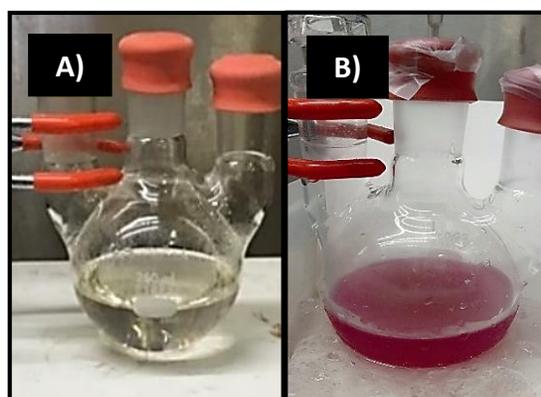


Figura 10. A) Solución polimérica de polisulfona; B) Cambio de color por presencia de HSO_3Cl .

Durante la sulfonación se llevó a cabo la reacción de sustitución electrofílica aromática, donde el ácido clorosulfónico interactuó como electrófilo con el anillo aromático de la cadena polimérica, tal como se muestra en la Figura 11.

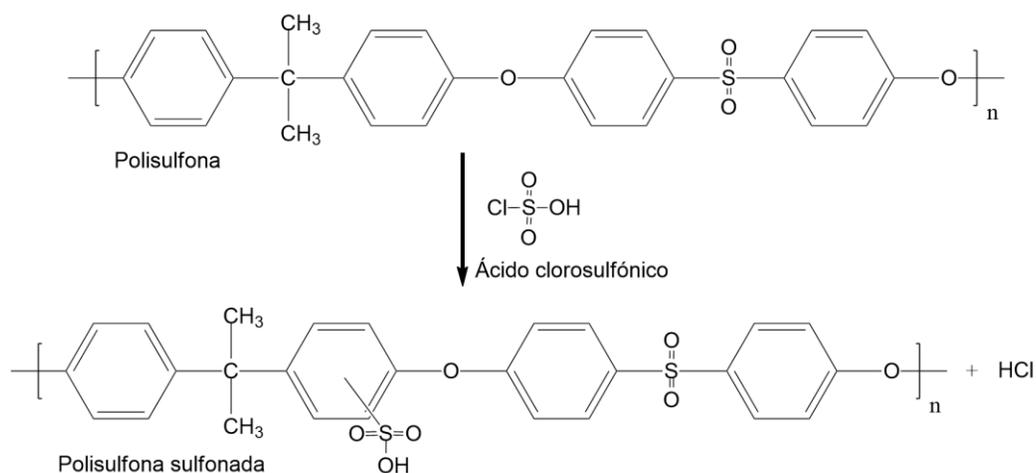


Figura 11. Sulfonación de la polisulfona por adición de ACS.

Durante el tiempo de reacción, aproximadamente 1 h, se formó precipitado lo cual fue indicativo de la presencia de los grupos ácidos en la polisulfona, concediéndole así cierta insolubilidad al polímero sulfonado en el disolvente utilizado (1,2-dicloroetano). Por tanto, se puede decir que el polímero habría adquirido tanto un carácter hidrofílico como hidrofóbico, debido a la inserción de los grupos sulfónicos en las cadenas poliméricas, tal y como se esquematiza en la Figura 12.

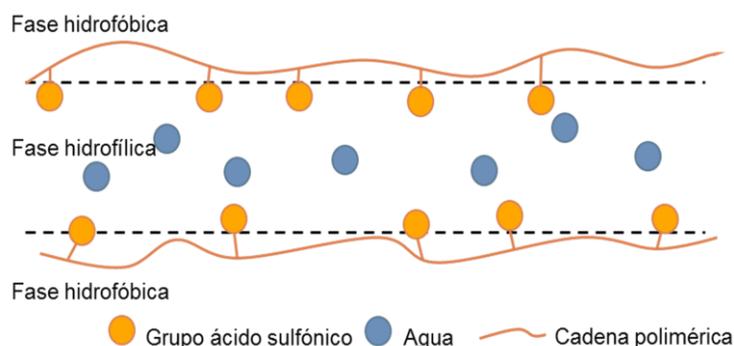


Figura 12. Esquema de formación de la fase hidrofóbica e hidrofílica en la polisulfona sulfonada.

La fase hidrofóbica se debe a los segmentos de las cadenas poliméricas que no han sido modificadas por los grupos sulfónicos (es decir, que no reaccionaron). En tanto que la fase hidrofílica corresponde a las cadenas poliméricas cuyos anillos aromáticos contienen grupos sulfónicos insertados en ellos, los cuales pueden establecer fácilmente interacciones secundarias con las moléculas de agua, y por tanto se solubilizan en ésta.

Como se mencionó anteriormente, los dominios hidrofílicos contribuyen a la conductividad de protones, los cuales forman pequeños canales en la membrana al estar húmeda, estos canales son los responsables de los mecanismos de transporte iónico. En nuestro caso, se estarían formando dichos canales debido a la presencia de los grupos sulfónicos en los anillos aromáticos de la polisulfona.

Por otro lado, es importante mencionar que fue posible obtener membranas únicamente con 3 de las 4 relaciones molares exploradas, ya que la muestra con la mayor relación molar de polisulfona:ácido clorosulfónico (1:1.5) fue soluble en agua. Con las otras polisulfonas modificadas, se pudieron obtener membranas con

espesores controlados (0.03 +/- 0.01 mm). En la Figura 13, se muestra a modo de ejemplo una membrana sulfonada obtenida por el procedimiento descrito en la metodología.

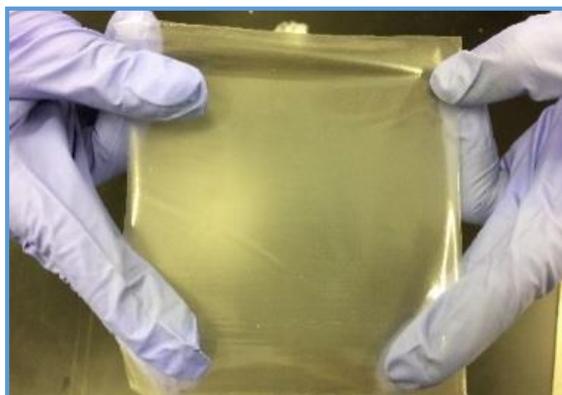


Figura 13. Membrana de polisulfona sulfonada obtenida.

Las muestras se identificaron, dependiendo de la relación molar de ácido clorosulfónico utilizado, como se indica en la Tabla 4.

Tabla 4. Identificación de muestras.

Identificación de la muestra	Relación molar Polímero:ACS
PSU	NA
SPSU01	1:0.25
SPSU02	1:0.65
SPSU03	1:1

5.1.1 Espectroscopía FT-IR

Las muestras tanto de la polisulfona sulfonada como pura (sin modificar), fueron analizadas por FT-IR en el modo de reflectancia total atenuada (ATR), para identificar los grupos funcionales presentes en estos materiales, y en especial para detectar el grupo ácido sulfónico enlazado a los anillos aromáticos.

En la Tabla 5, se resumen las vibraciones de interés para enlaces del grupo ácido sulfónico en análisis FT-IR [36].

Tabla 5. Vibraciones esperadas del grupo ácido sulfónico en un espectro FT-IR.

Vibración	Número de onda teórico (cm ⁻¹)
Estiramiento asimétrico S=O	1350
Estiramiento simétrico S=O	1150
Estiramiento enlace S-O	650

A continuación, en la Figura 14 se presentan los espectros de las muestras generadas para la identificación y comparación de los grupos funcionales.

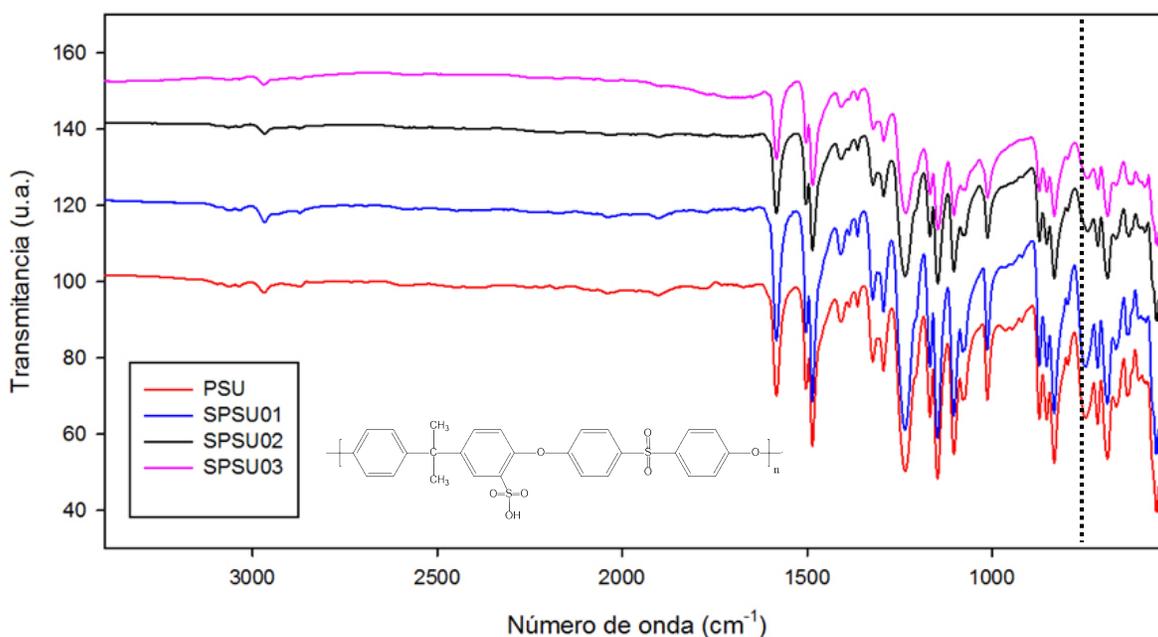


Figura 14. Espectro FT-IR de las membranas sulfonadas como el polímero en su estado puro.

Debido a que la polisulfona pura presenta también el enlace S=O asociado al segmento sulfona en su estructura, no se aprecia la aparición o eliminación de alguna señal debido a la inserción del grupo sulfónico ya que éste estaría manifestándose prácticamente en las mismas bandas que las de la polisulfona.

Sin embargo, la línea negra vertical achurada que se muestra en la Figura 14 alrededor de los 750 cm⁻¹ indica la banda asociada a los anillos aromáticos, y se aprecia que hay una ligera desviación de su máximo, como consecuencia de la inserción de los grupos sulfónicos en éstos.

Además, en la Figura 15, se realiza el análisis en la zona de las huellas dactilares, en especial sobre la variación de bandas por el incremento gradual de la sulfonación, donde el espécimen SPSU03 exhibe el cambio más evidente, puesto que se presentan dos bandas de absorción, como “hombros”, a valores de 1095 cm^{-1} y 1025 cm^{-1} , asignados a la vibración simétrica y asimétrica del enlace S=O del grupo funcional ácido sulfónico.

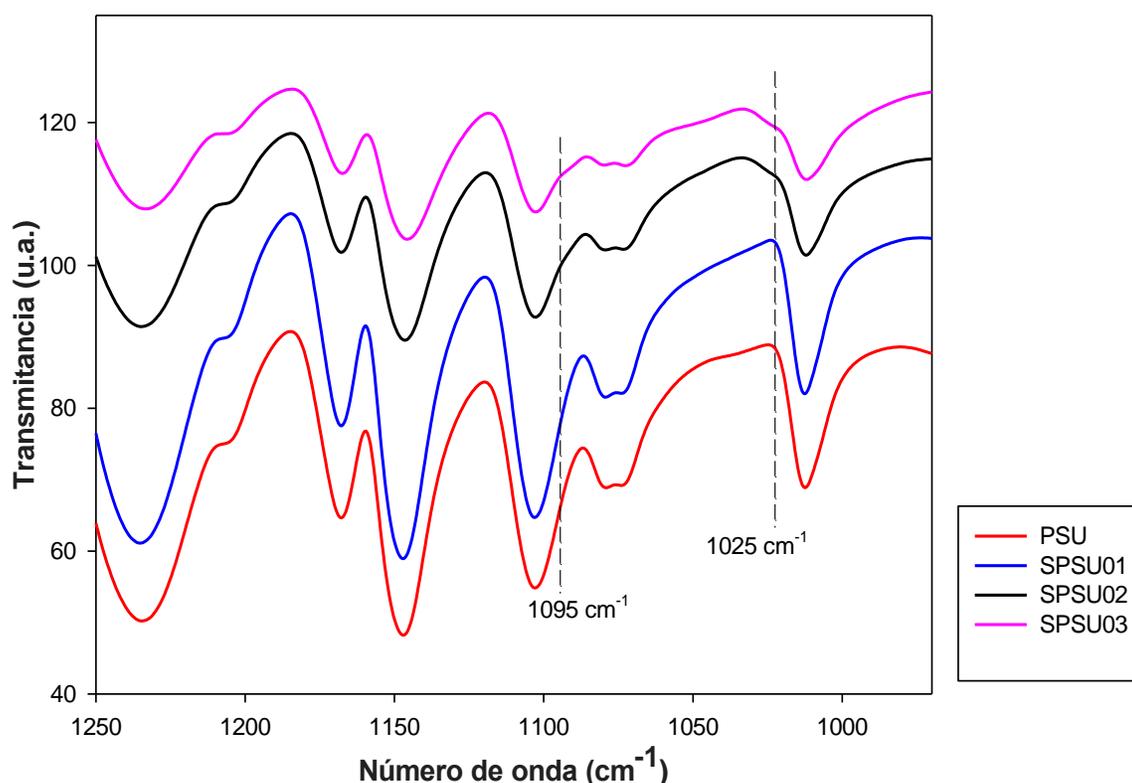


Figura 15. Detalle de espectros de FT-IR para los sistemas estudiados indicando los números de onda.

Los resultados de este estudio son similares con los ya obtenidos en investigaciones relacionadas a la sulfonación de polímeros [37][38].

5.1.2 Capacidad de intercambio iónico y grado de sulfonación

En la Tabla 6, se muestran los valores obtenidos de capacidad de intercambio iónico IEC (meq/g) y grado de sulfonación (GS) para las membranas de polisulfona

sulfonada con diferentes concentraciones de ACS utilizado en la reacción, los cuales se relacionan con la propiedad de conductividad de protones de las membranas.

Tabla 6. IEC y GS para membranas de polisulfona sulfonada.

Polímero	IEC (meq/g)	GS (%)
PSU	-	-
SPSU01	0.26 +/- 0.08	11.73 +/- 0.04
SPSU02	0.61 +/- 0.02	28.34 +/- 0.01
SPSU03	1.31 +/- 0.05	64.68 +/- 0.03

El grado de sulfonación da pauta a conocer la cantidad de los grupos sulfónicos (-SO₃H) en la membrana, que son los principales responsables de la absorción de agua y conductividad protónica. Es importante mencionar que un alto valor de GS (mayor al 80%) puede provocar la solubilidad del polímero en agua, afectando negativamente su función como PEM en una celda de poder, ya que difícilmente formaría una membrana [39], lo cual ocurrió con la muestra sulfonada con una relación molar de polisulfona:ácido clorosulfónico de 1:1.5.

Como se puede observar en la Tabla 6, el mayor valor obtenido de IEC es 1.31 meq/g para la polisulfona con mayor grado de sulfonación (SPSU03), siendo un valor ligeramente mayor al polímero comercial Nafion 117 (IEC=1.02 meq/g) [32]. Este resultado es indicativo de que esta muestra daría una conductividad protónica equivalente o incluso mayor que el Nafion 117, lo cual es un resultado promisorio.

Por otro lado, es evidente que existe una relación directa entre el grado de sulfonación y la capacidad de intercambio iónico, como se muestra en la Figura 16, a continuación.

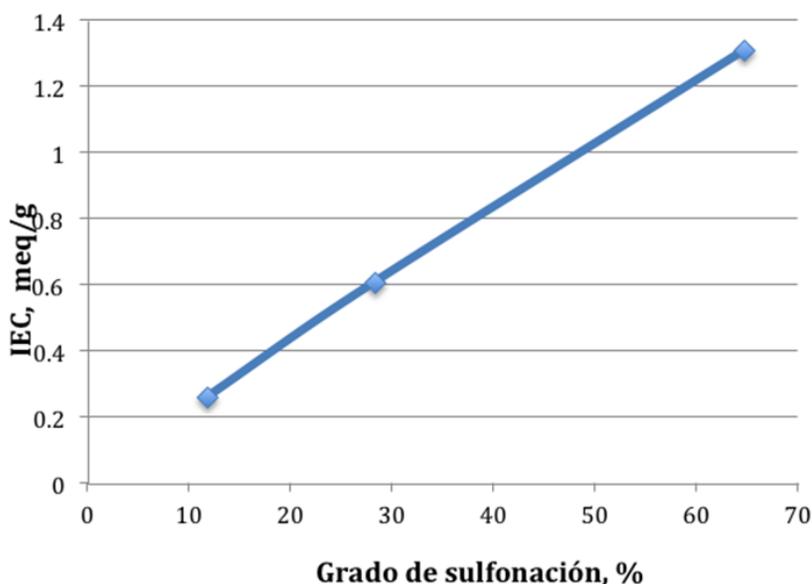


Figura 16. Relación entre IEC y grado de sulfonación.

A partir de la Figura 16, se puede decir que prácticamente toda la capacidad de intercambio iónico se debe exclusivamente a la presencia de los grupos sulfónicos en las cadenas poliméricas de la polisulfona. Ahora bien, es importante considerar que existe un límite máximo del grado de sulfonación que permite la obtención de membranas, y que por encima de éste (80%) el material es sumamente soluble en agua, impidiendo la formación de membranas, y por tanto, no sería funcional para una celda tipo PEM.

5.1.3 Capacidad de absorción de agua

En la Tabla 7, se muestra que al aumentar el grado de sulfonación se observó un incremento en la cantidad de agua absorbida, obteniéndose 12.7% para el polímero de mayor sulfonación, este incremento se debe a un mayor número de grupos sulfónicos en la cadena del polímero, los cuales generan sitios iónicos en la membrana, y así estaría permitiendo mayor transporte de iones hidrógeno en el funcionamiento de una celda de poder.

Tabla 7. Porcentaje de agua y número de moléculas de agua por sitios de intercambio de iones.

Muestra	Absorción de agua (%)	λ
PSU	1.0 +/- 0.3	-
SPSU01	1.9 +/- 0.5	4.0 +/- 0.3
SPSU02	5.2 +/- 0.2	4.7 +/- 0.2
SPSU03	12.7 +/- 0.6	5.4 +/- 0.5

λ =número de moléculas de agua por sitio de ácido sulfónico.

Los sitios iónicos tienden a interactuar con cierto número de moléculas de agua, lo cual está relacionado a la movilidad de éstas a través de las membranas de acuerdo a los mecanismos Grotthuss o Vehicular, y llevándose así una mejor conductividad de protones a través de la membrana de intercambio iónico [40].

5.1.4 Hidrofilicidad de las membranas a partir de la medición del ángulo de contacto

La hidrofilicidad de la membrana de intercambio de protones es muy importante, la cual debe de encontrarse lo más humectada posible, para poder llevar a cabo la función de electrolito polimérico, ya que al estar en contacto con agua ocurre la disociación del grupo ácido sulfónico (Figura 17). Ahora bien, el ángulo de contacto permite medir la propiedad de hidrofilicidad que adquirió la membrana por la sulfonación efectuada.



Figura 17. Disociación del grupo ácido sulfónico en agua.

El ángulo de contacto entre la gota de agua y la superficie de la membrana decreció a medida que se incrementó la cantidad de grupos sulfónico como se representa en la Figura 18, el valor del ángulo de contacto para la polisulfona (PSU)

sin modificar es de $88.0 \pm 3.3^\circ$, atribuido a un carácter hidrofóbico del polímero. No obstante, al realizarse la sulfonación polimérica de la polisulfona y a medida que se incrementó la concentración de agente sulfonante, se disminuyeron los valores de ángulo de contacto, hasta llegar a $69.3 \pm 1.7^\circ$ para la muestra SPSU03, que es la que mayor grado de sulfonación tiene, y por tanto mayor hidrofiliidad debido a los grupos ácidos ligados a los anillos aromáticos de la cadena polimérica.

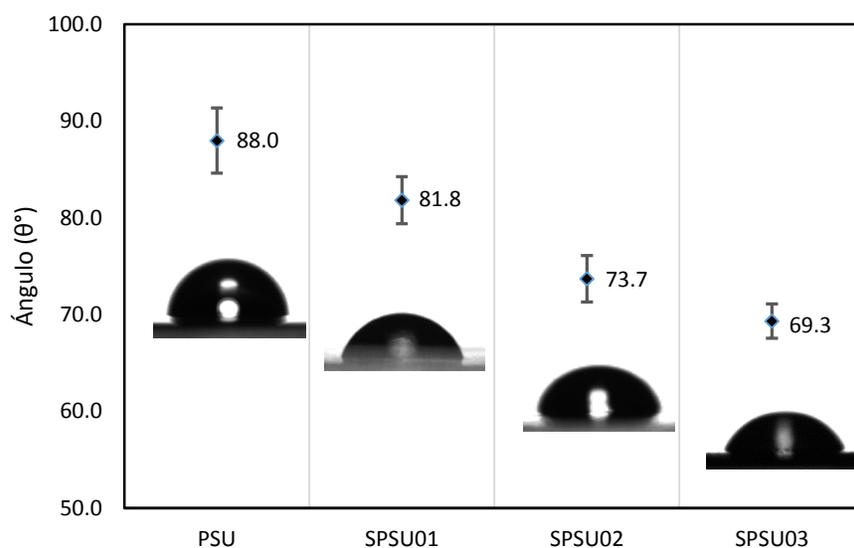


Figura 18. Ángulo de contacto de membranas en relación al contenido del grupo ácido sulfónico.

Estos resultados son alentadores, ya que por un lado, se impartió capacidad de intercambio iónico a la polisulfona, aunado a la capacidad de humectarse, lo que facilitaría dicho transporte, sin perder estructura mecánica, es decir, el material sigue teniendo la capacidad de formar membranas.

5.1.5 Propiedades mecánicas

La evaluación de las propiedades mecánicas fue primordial para conocer el efecto que tiene la sulfonación sobre la resistencia del material, debido a que las membranas son sometidas a altas presiones en una celda de combustible de hidrógeno, y por tanto es importante conocer sus propiedades físicas. En la Figura 19 se puede apreciar el desarrollo de la prueba de tensión mediante la cual se

evaluaron propiedades de las membranas como el módulo de Young, esfuerzo máximo de tensión, deformación a la rotura y tenacidad.

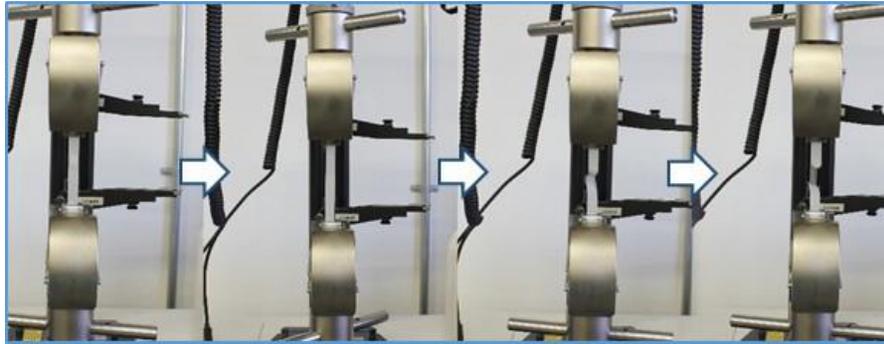


Figura 19. Desarrollo de la prueba de tensión para un espécimen de polisulfona sulfonada.

En la Figura 20, se representa el comportamiento de cada una de las muestras analizadas, si bien el polímero mayormente sulfonado (SPSU03) presentó menores propiedades mecánicas que el resto de las muestras, el valor del esfuerzo máximo a la tensión (41 MPa) no es bajo y habría que compararlo con otros materiales. La reducción en el porcentaje de deformación al rompimiento de dicha muestra (SPSU03) es importante aunque se conserva a poco más del 50% que la muestra sin sulfonar.

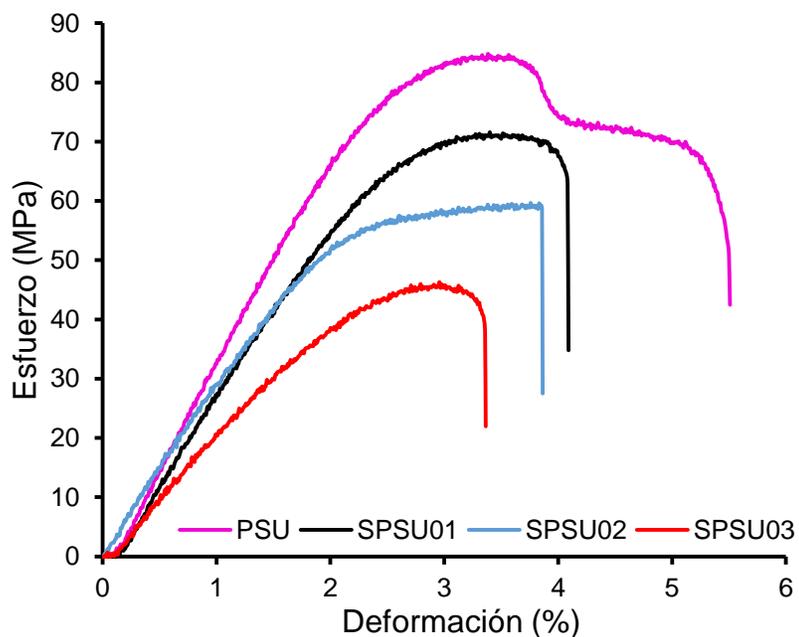


Figura 20. Gráfico esfuerzo vs. deformación para la polisulfona para los diferentes grado de sulfonación.

Como se aprecia en la Figura 20, el grado de sulfonación en la matriz polimérica conlleva a la reducción de propiedades mecánicas como lo son el esfuerzo máximo de tensión, deformación en la rotura y módulo de Young, como se reporta en la Tabla 8.

Tabla 8. Resultados de propiedades mecánicas de las membranas sulfonadas.

Muestras	Esfuerzo máximo de tensión (MPa)	Deformación en la rotura (%)	Módulo de Young (MPa)
PSU	83 +/- 3	5.50 +/- 0.21	3859 +/- 198
SPSU01	70 +/- 1	4.09 +/- 0.21	3330 +/- 61
SPSU02	59 +/- 1	3.86 +/- 0.25	3184 +/- 129
SPSU03	46 +/- 2	3.35 +/- 0.20	2361 +/- 81

La presencia del grupo ácido sulfónico le otorga al polímero menor rigidez y entrelazamiento de las cadenas poliméricas, debido a la alta absorción de agua que le confiere al polímero. Además de que la generación de HCl, como subproducto en la reacción, llevaría a cabo la ruptura de las cadenas poliméricas, disminuyendo el peso molecular del polímero, como se muestra en la Figura 21, a continuación [41].

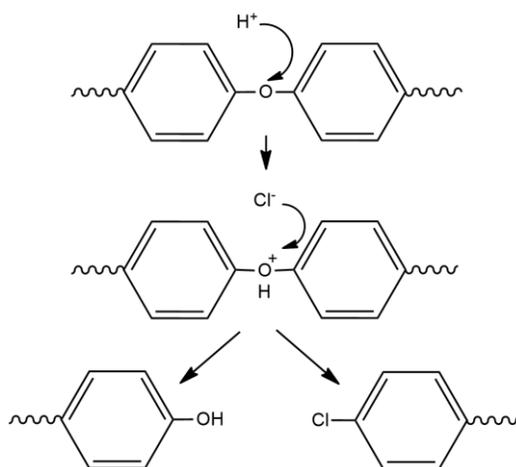


Figura 21. Mecanismo de degradación por la presencia de HCl [41].

Como se puede observar en la Figura 21, el HCl, al estar en interacción directa con la disolución polimérica, provocaría la segmentación de las cadenas

poliméricas, de tal forma que el entrelazamiento de éstas sería disminuido y por ello su esfuerzo máximo a la tensión, así como el módulo de Young y la deformación a la rotura se reducen.

5.1.6 Análisis termogravimétrico (TGA)

La estabilidad térmica de las membranas fue analizada por TGA, ya que si bien la polisulfona en estado puro es altamente termoestable, es decir, se requiere de alta temperatura (>400 °C) para su degradación, al momento de ser sulfonada, podría modificarse dicha resistencia térmica. En primera instancia en la Figura 22 se presenta el termograma de la polisulfona sin modificación, en la cual se aprecian tres pérdidas de peso en función de la temperatura de análisis.

La primer pérdida de peso resultante es de 4.7 % en el intervalo de temperatura de 40 a 216°C, y se atribuye a la eliminación de agua, solventes orgánicos o compuestos volátiles embebidos en el material [28]. Por otra parte, la segunda pérdida de peso (64.4 %) se observa en el intervalo de 422 a 605°C, y se relaciona con la pirólisis o degradación de las cadenas poliméricas. Finalmente, a partir de los 605°C ocurrió la calcinación del material.

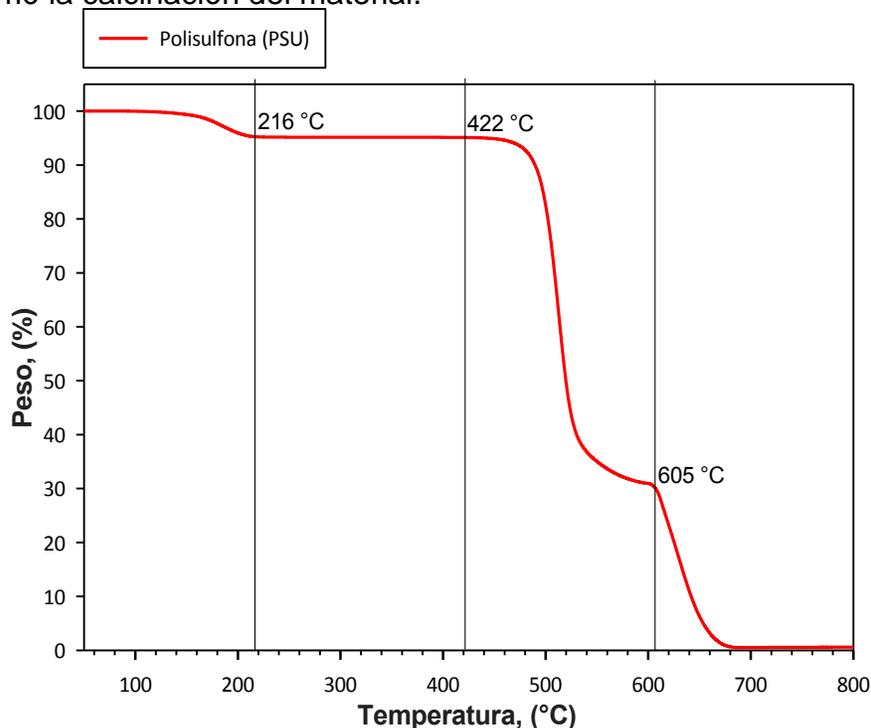


Figura 22. Termograma de la polisulfona (PSU).

La estabilidad térmica de la polisulfona se ve afectada por la sulfonación, debido a que los grupos sulfónicos presentes son muy susceptibles a la descomposición térmica (Figura 23). Así, la polisulfona con el mayor grado de sulfonación, SPSU03, presenta la mayor pérdida de peso, en el intervalo 40 a 216°C; lo cual se relaciona con un mayor contenido de humedad debido a la interacción entre los grupos sulfónicos y las moléculas de agua.

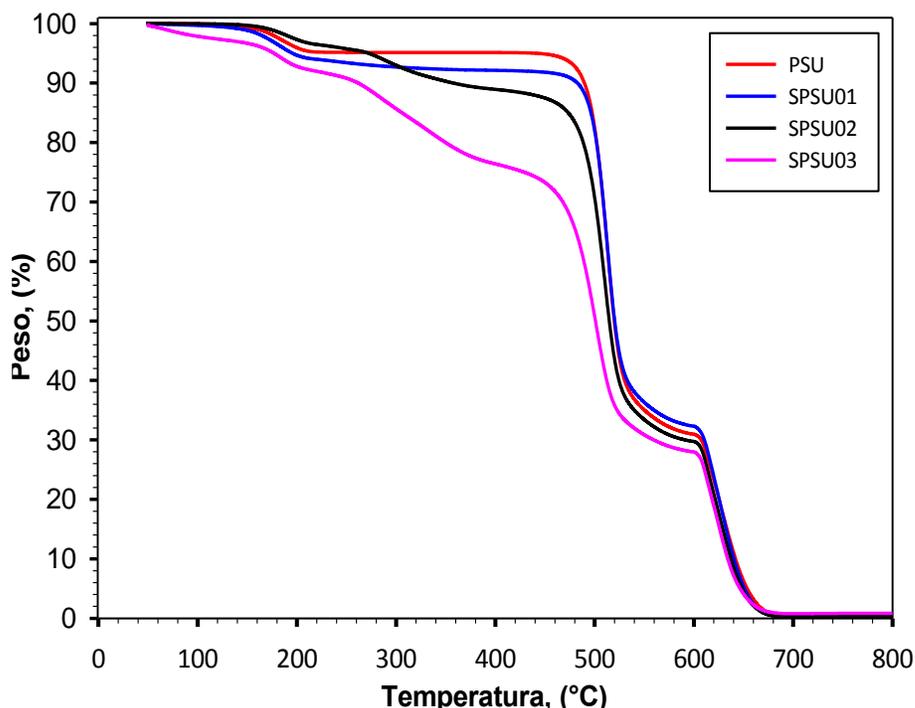


Figura 23. Termograma de las diferentes polisulfonas sulfonadas obtenidas.

Como se aprecia en las Figuras 22 y 23, la polisulfona exhibe peso constante en el intervalo de temperaturas de 216 a 422°C; es por ello que el análisis de porcentaje de pérdida de peso puede ser realizado en este intervalo, donde ocurre la reacción de desulfonación que ocurre por la degradación de los grupos sulfónicos: $4(-SO_3H) \rightarrow 4SO_2 \uparrow + 2H_2O \uparrow + O_2 \uparrow$, que básicamente es la formación de SO_2 y H_2O . De manera que, es posible calcular el grado de sulfonación de los polímeros sulfonados, a partir de las ecuaciones (6) y (7) que se muestran a continuación [42].

$$PE = \frac{PM_{SO_3H}}{P_{p\acute{e}rdido}/100} \quad (6) \quad GS_{TGA} = \frac{PM_{URC}}{PE - PM_{SO_3H}} \quad (7)$$

Donde:

PE es el peso equivalente.

PM_{SO_3H} es el peso molecular de los grupos $-SO_3H$.

$P_{p\acute{e}rdido}$ es la pérdida de peso relacionada a los grupos del ácido sulfónico.

PM_{URC} es el peso molecular de la unidad de repetición del polímero (442 g/mol).

En la Tabla 9 se recogen la pérdida de peso en el intervalo de temperatura de interés, 216 a 422°C, y el grado de sulfonación obtenido a partir de la ecuación 7.

Tabla 9. Grado de sulfonación obtenido mediante TGA.

Polímero	Pérdida de SO_3H (%) TGA	Grado de sulfonación (%)
PSU	-	-
SPSU01	2.1	11.9
SPSU02	8.0	48.4
SPSU03	15.6	102.5

Ahora bien, el grado de sulfonación obtenido por TGA (Tabla 9) para las diferentes muestras, indicarían en principio la cantidad de grupos sulfónicos presentes en la polisulfona, siendo el polímero de mayor sulfonación el SPSU03, que exhibe un valor de 102.5%, lo que físicamente no es posible, y simplemente implicaría que se habrían sulfonado todos los anillos aromáticos de la polisulfona. Sin embargo, es importante resaltar que debido a la presencia del HCl como subproducto de la reacción de sulfonación, y como se mencionó previamente, hay ruptura de la cadena polimérica y por tanto, la resistencia térmica de la polisulfona sulfonada se reduce, de tal forma que no es posible determinar cuánto de la pérdida de peso está asociado con la sulfonación y cuánto con el rompimiento de las cadenas poliméricas, de tal forma que esta metodología para calcular el grado de sulfonación es inexacta a medida que se incrementa la relación molar polisulfona:ácido clorosulfónico.

5.1.7 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La temperatura de transición vítrea (T_g) para cada una de las membranas se encuentra reportado en la Tabla 10, valores determinados a partir de los termogramas del ANEXO, Figura A.1. Se observa cómo al aumentar el grado de sulfonación la temperatura de transición vítrea (T_g) disminuyó. Así, el polímero de mayor sulfonación, SPSU03, tuvo una reducción importante del valor de la T_g , de 188 °C a 121 °C, lo cual se asocia a la ruptura de cadenas poliméricas por el HCl generado durante la sulfonación de la polisulfona.

Tabla 10. Temperatura de transición vítrea para las membranas sulfonadas.

Muestra	T_g (°C)
PSU	188.2
SPSU01	182.3
SPSU02	133.9
SPSU03	121.4

La ruptura de cadenas tiene como consecuencia la disminución del peso molecular, y por tanto, la T_g es menor para polímeros de peso molecular bajo, puesto que este parámetro está relacionado con la energía necesaria para el movimiento coordinado de las cadenas poliméricas, las cuales entre mayor longitud y, consecuentemente mayor entrelazamientos entre éstas, mayor energía requerirán.

Este resultado de la reducción de la T_g de la polisulfona, a medida que se sulfona, apoya los resultados obtenidos por TGA, ya que la ruptura de las cadenas poliméricas se traduce en menor resistencia mecánica.

5.2 Adición de óxido de grafeno a la polisulfona sulfonada

El óxido de grafeno fue utilizado para recuperar las propiedades mecánicas de la polisulfona, que fueron disminuidas por la modificación por sulfonación, como se mencionó anteriormente. Aunado al hecho de que se preveía el incremento de la IEC de la polisulfona.

Cabe señalar que los resultados mostrados a continuación de la adición de óxido de grafeno corresponden a la polisulfona con mayor grado de sulfonación, SPSU03, ya que fue la muestra con mayor IEC y también la que mayor reducción de propiedades mecánicas tuvo. En la Tabla 11 se indica la identificación de las muestras aditivadas con el OG a diferentes concentraciones de éste.

Tabla 11. Identificación de las muestras con óxido de grafeno.

Identificación de la muestra	Contenido de óxido de grafeno (% m/m)
SPSU03	0
SPSU03/OG01	0.25
SPSU03/OG02	0.5
SPSU03/OG03	1.0

5.2.1 Capacidad de Intercambio Iónico

En la Figura 24 se presentan los valores de IEC de las membranas en función del contenido de OG. Como se puede apreciar de dicha figura, a medida que se incrementó el contenido de óxido de grafeno en la polisulfona sulfonada, se redujo el valor de la capacidad de intercambio iónico, en particular cuando dicho contenido es mayor al 0.25%.

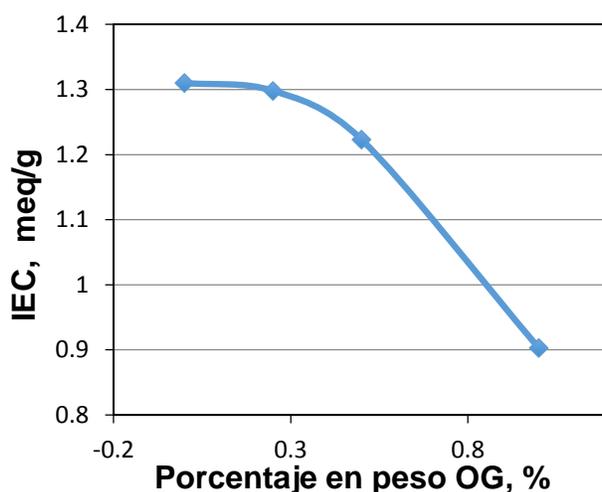


Figura 24. Relación entre IEC y %OG en la matriz polimérica.

Debido a que el OG posee grupos ácidos en su superficie, lo que está ocurriendo es que éstos interactúan fácilmente con los grupos sulfónicos insertados en la

polisulfona, por tanto, el número de grupos sulfónicos disponibles para el intercambio iónico se ve reducido, por ello a medida que se incrementa el contenido de OG, se reduce la capacidad de intercambio iónico de la muestra sulfonada, como se observa en la Figura 24.

Lo anterior corrobora que los grupos ácidos sulfónicos son los responsables de la capacidad de intercambio iónico [43]. Entonces, la adición de OG al polímero sulfonado, por encima del 0.25%, no es una opción adecuada para el aumento de la IEC.

5.2.2 Capacidad de absorción de agua

La absorción de agua en las membranas poliméricas sulfonadas obtenidas se ve ligeramente afectada por la presencia del óxido de grafeno, como se muestra en la Tabla 12, a continuación.

Tabla 12. Absorción de agua de compósitos SPSU03/OG.

Muestra	Absorción de agua (%)
SPSU03	12.7 +/- 0.6
SPSU03/OG01	9.7 +/- 0.4
SPSU03/OG02	8.4 +/- 0.1
SPSU03/OG03	7.3 +/- 0.3

Como se mencionó anteriormente, los grupos sulfónicos en el polímero y los grupos oxigenados del OG estarían interactuando entre sí, impidiendo la interacción de los grupos sulfónicos con las moléculas de agua, mediante puentes de hidrógeno. Por tanto, la absorción de agua de la polisulfona sulfonada en presencia del óxido de grafeno se reduce, a pesar de que el OG sea hidrofílico, debido a sus grupos funcionales.

5.2.3 Ángulo de contacto

En la Figura 25, se presentan los ángulos de contacto en función del contenido de óxido de grafeno. Como se puede observar, la hidrofiliidad de las membranas modificadas y aditivadas con OG se reduce y por tanto el ángulo de contacto se

incrementó a medida que la concentración de OG fue mayor en la polisulfona sulfonada.

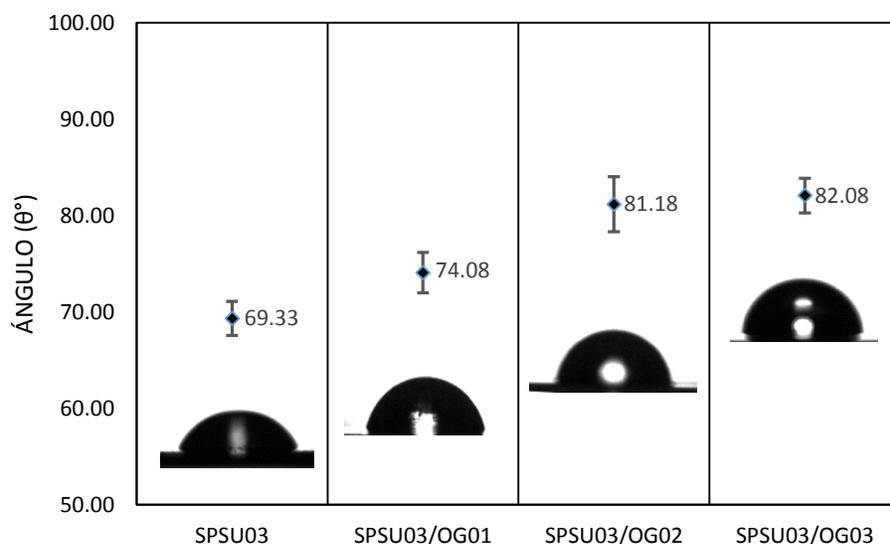


Figura 25. Ángulo de contacto del polímero sulfonado modificado por OG.

Como consecuencia de la presencia del OG en la matriz de la polisulfona sulfonada, los canales iónicos formados dentro de las membranas por los grupos sulfónicos, pueden ser obstruidos con el aumento de concentración del óxido de grafeno [44].

5.2.4 Propiedades mecánicas

Es bien conocido que diversos aditivos se incorporan a matrices poliméricas con el fin de atribuirle un mejor desempeño en las propiedades mecánicas (mayor resistencia a la tensión, y en ocasiones mayor deformación al rompimiento).

En el caso del polímero sulfonado con óxido de grafeno, éste presentó un aumento significativo en sus propiedades mecánicas, debido a la presencia de dicho óxido el cual tuvo una dispersión homogénea en el polímero, ya que existe una adecuada interacción entre los grupos funcionales presentes en la superficie de OG y el polímero [30]. Dicha interacción sería de tipo secundario entre los grupos funcionales de ambos componentes.

En la Figura 26 se muestran los resultados de esfuerzo en función de la deformación, para las diferentes muestras evaluadas, con la metodología indicada en la sección correspondiente.

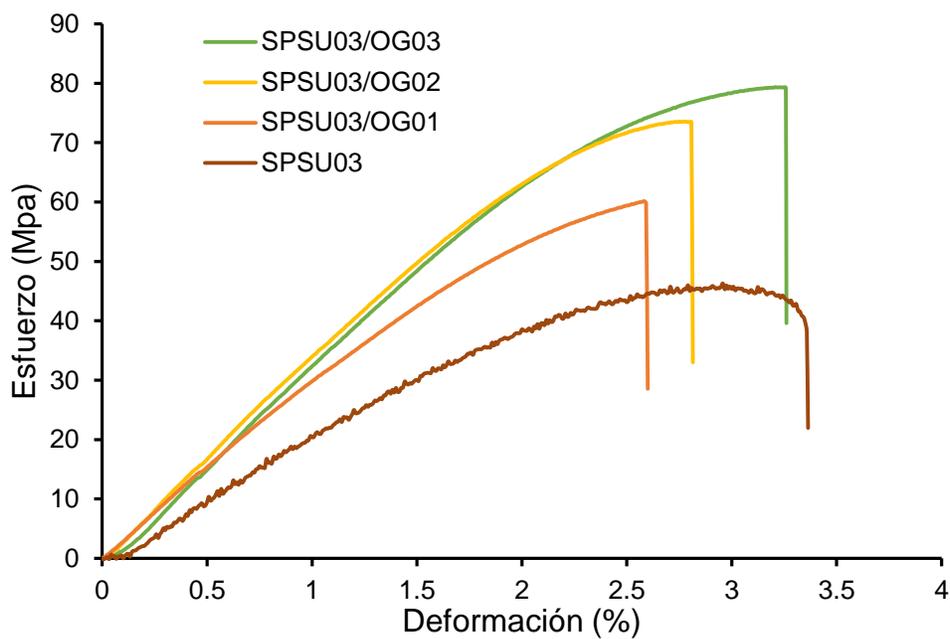


Figura 26. Gráfico esfuerzo vs. deformación para polisulfona sulfonada con diferente concentración de OG.

Como se aprecia en la Figura anterior, a medida que se incrementó el contenido de óxido de grafeno en la polisulfona sulfonada, se obtuvieron mayores valores del módulo de Young (pendiente en la zona inicial y lineal de las curvas) respecto a la muestra sin OG. Además, tanto el esfuerzo máximo como la elongación al rompimiento se incrementaron a medida que se aumentó el contenido de OG en el polímero. Asimismo, un parámetro de interés es la tenacidad de la muestra, la cual es el área bajo la curva y, en el caso de la muestra con el mayor contenido de OG, se obtuvo mayor tenacidad que la muestra sin OG, como se muestra en la Tabla 13.

Tabla 13. Resultados de tenacidad para las membranas.

Muestras	Tenacidad (MPa)	Deformación (%)
PSU	338 +/- 25	5.60 +/- 0.21
SPSU03	105 +/- 8	3.49 +/- 0.20
SPSU03OG01	89 +/- 5	2.62 +/- 0.17
SPSU03OG02	130 +/- 8	2.81 +/- 0.13
SPSU03OG03	151 +/- 10	3.26 +/- 0.12

Cabe señalar que la sulfonación de la polisulfona, si bien incrementó la capacidad de intercambio iónico de ésta, también presentó una gran desventaja, como la disminución en sus propiedades mecánicas, las cuales sufrieron una disminución de hasta el 50%, para el polímero de mayor sulfonación SPSU03 en comparación al polímero al polímero sin sulfonar.

En este sentido, la inclusión del OG contribuye a recuperar las propiedades mecánicas afectadas por la ruptura de cadenas que podría haber sucedido durante la sulfonación.

Los resultados obtenidos de la evaluación mecánica se recogen en la Tabla 14, a continuación.

Tabla 14. Resultados de propiedades mecánicas de membranas sulfonadas con OG.

Muestras	Esfuerzo máximo de tensión (MPa)	Deformación en la rotura (%)	Módulo de Young (MPa)
PSU	83 +/- 3	5.60 +/- 0.21	3859 +/- 198
SPSU03	46 +/- 2	3.49 +/- 0.20	2361 +/- 81
SPSU03OG01	60 +/- 2	2.62 +/- 0.17	3132 +/- 146
SPSU03OG02	73 +/- 4	2.81 +/- 0.13	3641 +/- 171
SPSU03OG03	79 +/- 2	3.26 +/- 0.12	3686 +/- 154

Como se aprecia de la Tabla anterior, hubo una recuperación importante de los parámetros mecánicos de interés de las muestras con OG respecto a la polisulfona

sin éste. Un aspecto importante, como se mencionó, es que esto deriva en el incremento de la tenacidad, que es la capacidad de disipar esfuerzos.

Ahora bien, la concentración de OG en el polímero fue un factor de interés, debido a que la presencia de OG genera rigidez en las membranas, esto por el aumento del módulo de Young, y menor porcentaje de deformación en comparación con la muestra SPSU03, como se muestra en la Tabla 14. Sin embargo, al incrementar la concentración de OG en las membranas se presentó el aumento en el porcentaje de deformación, esto probablemente se debe a la estructura 2D del OG, lo cual estaría permitiendo un efecto de deslizamiento al material compuesto, cuando éste es sometido al esfuerzo de tracción durante el ensayo.

5.2.5 Análisis termogravimétrico

Mediante el análisis termogravimétrico se realizó la comparación de la estabilidad térmica para cada una de las muestras con diferentes contenidos de óxido de grafeno. Como se mencionó anteriormente, el polímero sulfonado posee una baja estabilidad térmica a temperaturas mayores de 200°C en comparación con la polisulfona sin modificación. En la Figura 27, se muestran los termogramas de las membranas compuestas por el polímero SPSU03 modificado con diferentes concentraciones de OG.

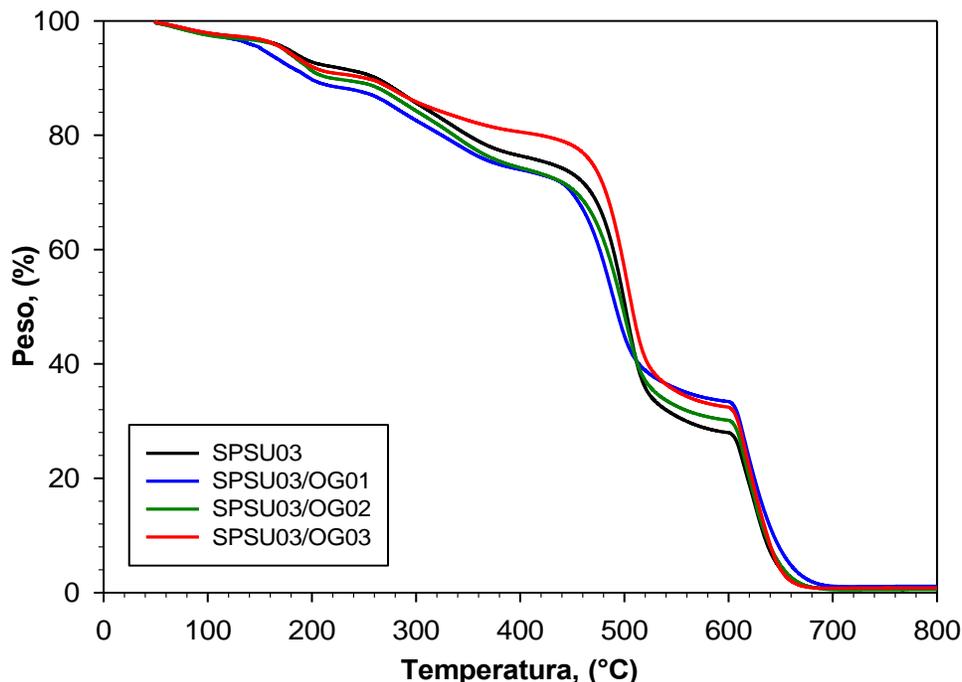


Figura 27. Termogramas de polisulfona sulfonada modificada con OG.

Como se puede apreciar en la Figura 27, el óxido de grafeno en bajas concentraciones no presentó un aumento significativo en la estabilidad térmica de las membranas. En cambio, la muestra SPSU03/OG03, la cual contiene el mayor porcentaje de OG, exhibe mejor comportamiento térmico, es decir, mayor resistencia térmica. Las interacciones entre el OG y la matriz polimérica se le atribuyen a la presencia de los grupos funcionales oxigenados del OG como a los grupos de ácido sulfónico [45][46]. En el intervalo de temperatura de 210 a 420°C para la muestra SPSU03/OG03, la degradación es menor, debido a que el OG tiende a bloquear la transferencia de calor y estabilización de radicales libres generados en la matriz del polímero por la degradación térmica [47].

En la Figura 28 se presentan los termogramas de la Figura anterior ampliados en el intervalo de 60 a 200 °C, para facilitar el análisis.

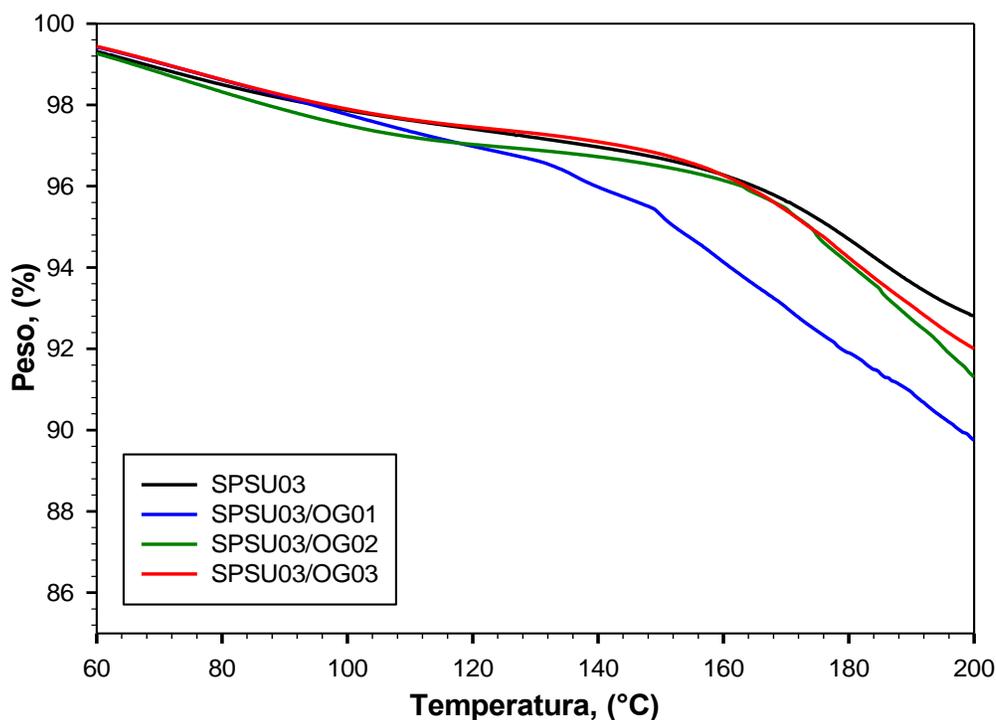


Figura 28. Termogramas para SPSU03/OG en intervalo 60 - 200°C.

En la Figura 28, puede observarse que en el intervalo de 60 a 200°C, la muestra con menor contenido de OG exhibe la mayor pérdida de peso, esto probablemente se deba a que aún en esta concentración, el número de grupos funcionales del OG que interactúan con los grupos sulfónicos aún es bajo y por tanto dichos grupos funcionales son capaces de interactuar con moléculas de agua, absorbiéndola en mayor cantidad. Cuando se incrementó la cantidad de OG en la matriz de polisulfona, entonces el número de interacciones entre los grupos funcionales es mayor, por tanto la interacción con moléculas de agua es limitada y por ello hay menor pérdida de peso en dicho intervalo. Por otra parte, es importante señalar que los compósitos obtenidos se mantienen relativamente estables hasta temperaturas alrededor de 130°C, lo cual es de importancia, debido a que la temperatura de operación de una celda de poder se encuentra en el intervalo de 80 a 110°C.

5.2.6 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

En la Tabla 15 se muestran los resultados de los valores de Tg determinados por DSC de las diferentes muestras con los diferentes contenidos de OG. Los respectivos termogramas se muestran en el ANEXO, Figura A.2.

Tabla 15. Temperatura de transición vítrea (Tg) de membranas sulfonadas con óxido de grafeno.

Muestra	Tg (°C)
SPSU03	121.4
SPSU03/OG01	120.8
SPSU02/OG02	120.3
SPSU03/OG03	120.1

Como se puede apreciar de la Tabla 15, la adición del óxido de grafeno no provoca el cambio de la Tg de las membranas. La muy ligera disminución de la Tg a medida que se incrementó la cantidad de OG puede atribuirse a un efecto deslizando de éste, lo que facilitaría el movimiento de las cadenas poliméricas, aunque ello es mínimo.

6 CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

6.1 CONCLUSIONES

La sulfonación de la polisulfona con el ácido clorosulfónico (ACS) da pauta a la generación de membranas tipo PEM. No obstante, la sulfonación con este agente provocó la disminución en su estabilidad mecánica, lo cual en una celda de combustible PEM es de interés, ya que el sistema se somete a altas presiones para la generación eléctrica partiendo del hidrógeno.

La capacidad de intercambio iónico de la polisulfona sulfonada (IEC = 1.31 meq/g) fue ligeramente mayor que el del polímero comercial utilizado para las celdas de poder, Nafion 117 (IEC = 1.02 meq/g), por lo que puede decirse que el resultado es favorable y promisorio.

La determinación del grado de sulfonación mediante la técnica de termogravimetría (TGA) no es adecuada para la polisulfona sulfonada con ácido clorosulfónico, ya que ocurre la ruptura de cadenas poliméricas.

La incorporación del óxido de grafeno a la polisulfona sulfonada le confiere a estos polímeros mayor resistencia mecánica, que durante la sulfonación polimérica fue disminuida.

Los grupos funcionales del óxido de grafeno interactúan con los grupos sulfónicos insertados en los anillos aromáticos de la polisulfona, por lo que reducen su capacidad de intercambio iónico así como su hidrofiliidad. En este sentido, la adición del óxido de grafeno podría ser favorable en una concentración no mayor al 0.25 % m/m, en la polisulfona sulfonada, ya que contribuye a obtener materiales con adecuada IEC sin perder resistencia mecánica de forma drástica.

6.2 PERSPECTIVAS

La obtención de compósitos de mezclas de polímeros sulfonados sería de mayor interés para estudiar su capacidad de intercambio iónico, así como sus propiedades mecánicas.

Llevar a cabo la evaluación de desempeño de las membranas obtenidas en celdas de combustible o electrolizadores tipo PEM, con el objeto de realizar comparaciones con membranas comerciales, así como la identificación de posibles problemas que se pudieran presentar durante su funcionamiento, y dar pauta a modificar algún otro factor en las membranas de intercambio iónico.

La hidrofiliidad adquirida por las membranas da la perspectiva de ser utilizadas para alguna otra aplicación, como sería el caso de desalinización, eliminación de contaminantes, por mencionar algunas.

Investigar acerca del uso de otros aditivos, alternativos al óxido de grafeno, como pueden ser algunos compuestos inorgánicos que permitan la modificación mecánica del polímero resultante sin afectar sus propiedades de intercambio iónico.

7 BIBLIOGRAFÍA

- [1] K. W. Steininger, M. König, B. Bednar-Friedl, L. Kranzl, W. Loibl, and F. Prettenthaler, *Economic Evaluation of Climate Change Impacts: Development of a Cross-Sectoral Framework and Results for Austria*. Springer Climate. Switzerland, 2015.
- [2] U. Lucia, “Overview on fuel cells,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 30, pp. 164–169, 2014.
- [3] M. S. Basualdo, et al. (eds.), *PEM Fuel Cells with Bio-Ethanol Processor Systems, Green Energy and Technology*. Springer-Verlag, London, 2012.
- [4] O. Z. Sharaf and M. F. Orhan, “An overview of fuel cell technology: Fundamentals and applications,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 32, pp. 810–853, 2014.
- [5] Á. Realpe-Jiménez, Y. Maza-Puerta, M. T. Acevedo-Morantes, and A. Herrera-Barros, “Efecto de la sulfonación del estireno-éster acrílico sobre las propiedades de las membranas de intercambio protónico,” *Ing. Investig. y Tecnol.*, vol. 17, no. 1, pp. 99–107, 2016.
- [6] H. Bai and W. W. Ho, “Recent developments in fuel-processing and proton-exchange membranes for fuel cells,” *Polym. Int.*, vol. 60, no. 1, pp. 26–41, 2011.
- [7] S. Y. Jang and S. H. Han, “Preparation of high styrenic sulfonated polySEPS/clay composite film for proton exchange membranes (PEMs),” *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 18, no. 4, pp. 1280–1285, 2012.
- [8] F. Barbir, *PEM Fuel Cell Theory and practice*, Elsevier Academic Press, New York, 2005.
- [9] M. Espen, *Renewable Energy Transformation or Fossil Fuel Backlash: Vested Interests in Political Economy*. Energy, Climate and the Environment. Houndmills, Basingstoke, Hampshire: Palgrave Macmillan, 2015.
- [10] Y. Wang, K. S. Chen, J. Mishler, S. C. Cho, and X. C. Adroher, “A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: Technology, applications, and needs on fundamental research,” *Appl. Energy*, vol. 88, no. 4, pp. 981–1007, 2011.

- [11] G. Merle, M. Wessling, and K. Nijmeijer, "Anion exchange membranes for alkaline fuel cells: A review," *J. Memb. Sci.*, vol. 377, no. 1–2, pp. 1–35, 2011.
- [12] S. Srinivasan, *Fuel cells - From Fundamentals to Applications*, Springer Science & Business Media, New York, 2006.
- [13] L. Carrette, A. Friedrich, and U. Stimming, "Fuel Cells - Fundamentals and Applications," *Fuel Cells*, vol. 1, no. 1, pp. 5–39, 2001.
- [14] Y. Oh, S. K. Kim, D. H. Peck, D. H. Jung, and Y. Shul, "Effects of membranes thickness on performance of DMFCs under freeze-thaw cycles," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 28, pp. 15760–15765, 2014.
- [15] J. Larminie and A. Dicks, *Fuel Cell Systems Explained*, Second Ed. Oxford Brookes University, 2003.
- [16] N. Sammes (Ed.), *Fuel Cell Technology Reaching Towards Commercialization*, Springer-Verlag London, vol. 1. 2006.
- [17] F. Béguin, E. Frackowiak, F. Beguin, and E. Frackowiak, *Carbons for Electrochemical Energy Storage and Conversion Systems*, vol. 1. 2010.
- [18] Mahmood Aliofkhazraei et al., eds., *Graphene Science Handbook, Applications and Industrialization*, no. April. 2016.
- [19] Ryan P. O'Hayre et al., *Fuel Cell Fundamentals*, third ed., New Jersey: John Wiley & Sons Inc., Boca Raton, FL: CRC Press, Taylor & Francis Group, 2016.
- [20] S. K. Kamarudin, F. Achmad, and W. R. W. Daud, "Overview on the application of direct methanol fuel cell (DMFC) for portable electronic devices," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 34, no. 16, pp. 6902–6916, 2009.
- [21] L. O. Vasquez, *Fuel Cell Research Trends*, Nova Science Publishers, New York, 2007.
- [22] A. Gavriluk, *Hydrogen Energy for Beginners*, Hoboken: Pan Stanford, 2014.
- [23] T. J. Peckham and S. Holdcroft, "Structure-morphology-property relationships of non-perfluorinated proton-conducting membranes," *Adv. Mater.*, vol. 22, no. 42, pp. 4667–4690, 2010.
- [24] S. Basu, *Recent trends in fuel cell science and technology*, Springer, New York, 2007.
- [25] J. McMurry, *Organic Chemistry*, 7e., ed. Belmont, California, 2008.

- [26] R. J. W. Cremlyn, *Chlorosulfonic Acid: A Versatile Reagent*. Cambridge, UK: Royal Society of Chemistry, 2002.
- [27] S. Loan, ed., *Functionalized Polysulfones: Synthesis, Characterization, and Applications*, Boca Raton: CRC Press, Taylor & Francis Group, 2015.
- [28] Y. Devrim, S. Erkan, N. Baç, and I. Eroğlu, "Preparation and characterization of sulfonated polysulfone/titanium dioxide composite membranes for proton exchange membrane fuel cells," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 34, no. 8, pp. 3467–3475, 2009.
- [29] J. Zhao, L. Liu, and F. Li, *Graphene Oxide: Physics and Applications*, Springerbriefs in Physics, Heidelberg: Springer, 2015.
- [30] A. Ammar, A. M. Al-Enizi, M. A. AlMaadeed, and A. Karim, "Influence of graphene oxide on mechanical, morphological, barrier, and electrical properties of polymer membranes," *Arab. J. Chem.*, vol. 9, no. 2, pp. 274–286, 2016.
- [31] A. Sivasankaran, D. Sangeetha, and Y. H. Ahn, "Nanocomposite membranes based on sulfonated polystyrene ethylene butylene polystyrene (SSEBS) and sulfonated SiO₂ for microbial fuel cell application," *Chem. Eng. J.*, vol. 289, pp. 442–451, 2016.
- [32] Y. Tang, Z. Xue, X. Zhou, X. Xie, and C. Y. Tang, "Novel sulfonated polysulfone ion exchange membranes for ionic polymer-metal composite actuators," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 202, pp. 1164–1174, 2014.
- [33] D. Bessarabov et al., eds., *PEM Electrolysis for Hydrogen Production: Principles and Applications*. Boca Raton, FL: CRC Press, 2016.
- [34] Wilkinson, David P., ed. *Proton Exchange Membrane Fuel Cells: Materials Properties and Performance*. Green Chemistry and Chemical Engineering. Boca Raton, FL: CRC Press/Taylor & Francis, 2010.
- [35] P. Genova-Dimitrova, B. Baradie, D. Foscallo, C. Poinsignon, and J. Y. Sanchez, "Ionomeric membranes for proton exchange membrane fuel cell (PEMFC): Sulfonated polysulfone associated with phosphoantimonic acid," *J. Memb. Sci.*, vol. 185, no. 1, pp. 59–71, 2001.
- [36] D. L. Pavia, et al., *Introduction to Spectroscopy*, 4th edition, ed. Belmont,

Cengage Learning, California, 2009.

- [37] J. Jaafar, A. F. Ismail, and A. Mustafa, "Physicochemical study of poly(ether ether ketone) electrolyte membranes sulfonated with mixtures of fuming sulfuric acid and sulfuric acid for direct methanol fuel cell application," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 460–461, pp. 475–484, 2007.
- [38] W. J. Lau and A. F. Ismail, "Effect of SPEEK content on the morphological and electrical properties of PES/SPEEK blend nanofiltration membranes," *Desalination*, vol. 249, no. 3, pp. 996–1005, 2009.
- [39] T. Higashihara, K. Matsumoto, and M. Ueda, "Sulfonated aromatic hydrocarbon polymers as proton exchange membranes for fuel cells," *Polymer (Guildf)*., vol. 50, no. 23, pp. 5341–5357, 2009.
- [40] M. Maalouf *et al.*, "Factors enabling high mobility of protons and water in perfluorosulfonate membranes under low hydration conditions," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 6, pp. 2795–2800, 2014.
- [41] C. Iojoiu, M. Maréchal, F. Chabert, and J. Y. Sanchez, "Mastering sulfonation of aromatic polysulfones: Crucial for membranes for fuel cell application," *Fuel Cells*, vol. 5, no. 3, pp. 344–354, 2005.
- [42] P. Knauth, H. Hou, E. Bloch, E. Sgreccia, and M. L. Di Vona, "Thermogravimetric analysis of SPEEK membranes: Thermal stability, degree of sulfonation and cross-linking reaction," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 92, no. 2, pp. 361–365, 2011.
- [43] Y. He, C. Tong, L. Geng, L. Liu, and C. Lü, "Enhanced performance of the sulfonated polyimide proton exchange membranes by graphene oxide: Size effect of graphene oxide," *J. Memb. Sci.*, vol. 458, pp. 36–46, 2014.
- [44] H. C. Chien, L. D. Tsai, C. P. Huang, C. Y. Kang, J. N. Lin, and F. C. Chang, "Sulfonated graphene oxide/Nafion composite membranes for high-performance direct methanol fuel cells," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 38, no. 31, pp. 13792–13801, 2013.
- [45] T. Forati, M. Atai, A. M. Rashidi, M. Imani, and A. Behnamghader, "Physical and mechanical properties of graphene oxide/polyethersulfone nanocomposites," *Polym. Adv. Technol.*, 25: 322–328, 2014.

- [46] R. Kumar, M. Mamlouk, and K. Scott, "Sulfonated polyether ether ketone – sulfonated graphene oxide composite membranes for polymer electrolyte fuel cells," *RSC Adv.*, 4(2), 617–623, 2014.
- [47] K. Kim *et al.*, "Enhanced physical stability and chemical durability of sulfonated poly(arylene ether sulfone) composite membranes having antioxidant grafted graphene oxide for polymer electrolyte membrane fuel cell applications," *J. Memb. Sci.*, vol. 525, pp. 125-134, 2016.

8 ANEXOS

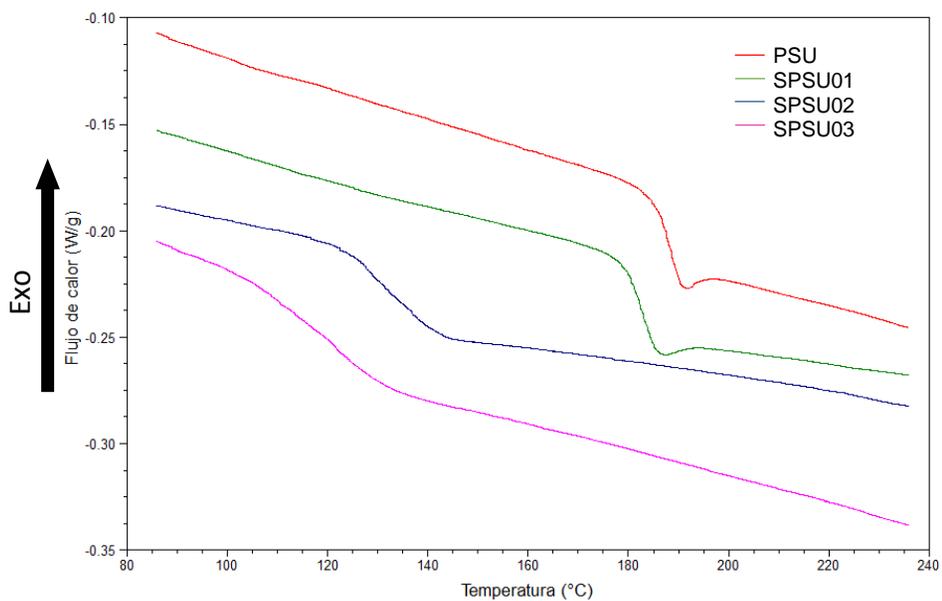


Figura A.1 Termogramas DSC para las membranas sulfonadas.

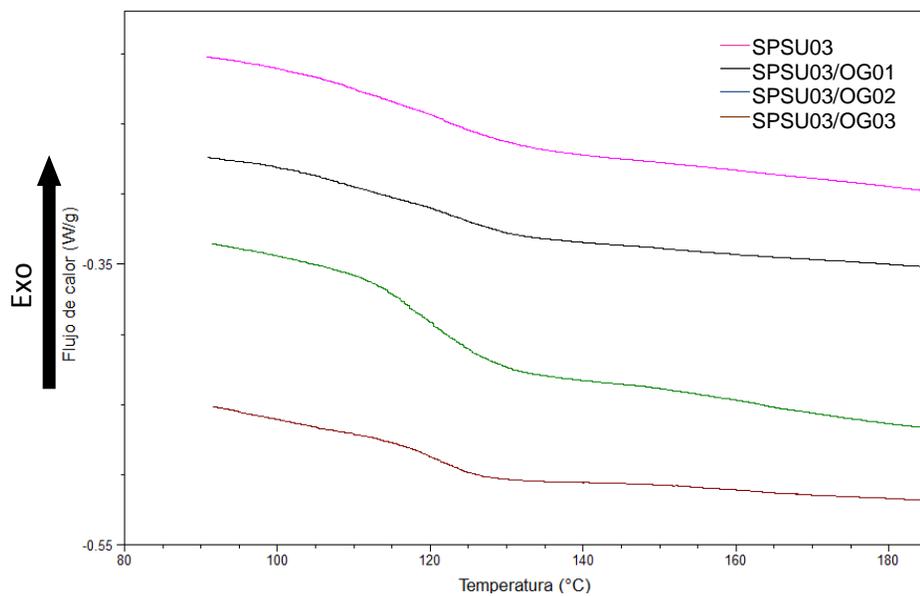


Figura A.2 Termogramas DSC para la muestra SPSU03 con aditivo OG.