



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

POSGRADO EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES

**Membranas de intercambio protónico con base en materiales cerámicos y
redes interpenetradas poliméricas**

Tesis que presenta
Magdalena Yeraldi Pérez Luna

Para obtener el grado de
Maestra en Nanociencias y Materiales

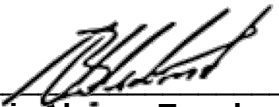
Codirectores de la Tesis:
Dr. Vladimir Alonso Escobar Barrios
Dr. Sergio Díaz Castañón

San Luis Potosí, S.L.P., Septiembre del 2023



Constancia de aprobación de tesis

La tesis “**Membranas de intercambio protónico con base en materiales cerámicos y redes interpenetradas poliméricas**” presentada para obtener el Grado de Maestro(a) en Nanociencias y Materiales fue elaborada por **Magdalena Yeraldi Pérez Luna** y aprobada el 11 de septiembre del año 2023 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
Codirector de la tesis
Dr. Sergio Díaz Castañón
Codirector de la tesis
Dr. Jorge Roberto Oliva Uc
Miembro del Comité Tutorial
Dr. Gustavo Fimbres Weihs
Miembro del Comité Tutorial



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 y del Dr. Sergio Díaz Castañón



Durante la realización del trabajo el autor recibió una beca académica del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (1150974) y del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A. C.



Se agradece al Dr. Ignacio Becerril del Laboratorio Nacional de Investigaciones en Nanociencias y Nanotecnología (LINAN) por el apoyo con el uso del microscopio electrónico de barrido.

Al Laboratorio de Geociencias Aplicadas y la M. en C. Ma. Mercedes Zavala Arriaga por las facilidades prestadas durante la caracterización por microscopia óptica.

Al Laboratorio e nuevos materiales nanoestructurados y catálisis heterogénea, a cargo del Dr. Vicente Rodríguez Gonzales y al M. en C. Luis Antonio Garcés Patiño por su apoyo brindado para la caracterización por EIS.

A mi padre, por él esto me costó más de lo normal.

A mi madre, por ella logré terminar esta etapa.

A ambos les debo lo que soy y lo que he logrado.

Agradecimientos

Agradecer es una de las acciones más difíciles de realizar, aún más para las personas a las que se les fue privada del don de la palabra como a mí, y sin embargo es una de los gestos más bellos que podemos hacer como ser humano hacia nuestros semejantes. Por eso mismo es importante hacerlo. A lo largo de la realización de esta tesis de maestría recibí el apoyo de muchas personas, las cuales han dejado una marca positiva en mí pues no solo me han ayudado académicamente, sino que también de manera personal.

Primeramente me gustaría agradecer a mis asesores y mi comité por su orientación y guía siempre en pos de la mejora de este trabajo y de mi desarrollo profesional. De manera muy especial le doy las gracias al Dr. Vladimir por permitirme ser parte de su equipo de trabajo, por su confianza e infinita paciencia como asesor, y sobre todo gracias por propiciar el confortable y provechoso ambiente de trabajo que se vive en el laboratorio de polímeros (el cual pasó a ser como un segundo hogar para mí). En verdad gracias, sus enseñanzas han permeado más allá de lo académico.

También agradezco a mis compañeros de laboratorio, el equipo “polipánérico”: Gio, Hugo, Liz, Carlos, Hugo, Deny, Jazmín, Juan. Gracias por estar siempre dispuestos a apoyarme, por los momentos compartidos, por la camarería formada; al igual que el Doc, volvieron del laboratorio un lugar agradable en el cual da gusto pasar el día ya sea trabajando, debatiendo o simplemente conviviendo.

Un agradecimiento especial a mi grupo de amigos cercanos: Rosario, Tony, Giovanni, América. No sé cómo expresar lo importantes que se han vuelto para mí, ni mucho menos sé como externar mi gratitud hacia ustedes. Muchas veces me salvaron sin darse cuenta, alegrando mi día, escuchándome, invitándome a comer, etc. Estuvieron conmigo durante los diferentes retos académicos, así como también durante mi declive emocional, gracias por no dejarme caer y acompañarme en mi estancia en el IPICYT y en la ciudad de San Luis Potosí.

Agradezco a Ma. Mercedes no solo por el uso del laboratorio a su cargo, sino también por atenderme con la mejor disposición y estar dispuesta a compartir largas charlas; que, aunque parezcan triviales, para mí fueron significativas. También externo mi gratitud con la teacher Lucy, por su apoyo hacia la mejora de mi segundo idioma.

Por último, pero aún más importante, agradezco a mi familia. A mis tías y mi tío por mostrarme su apoyo fraternal durante los tiempos difíciles, por festejar mis logros como si fueran suyos y por sentirse orgullosas y orgulloso de mí. A mis hermanas Gema y Heidi, por su compañía de toda la vida, sé que siempre podré con ustedes para cualquier cosa por más absurda que sea, que el vínculo de hermanas siga perdurando. A mi peor es nada, Irving, por permanecer a mí lado, por siempre mostrarme una perspectiva diferente, por compartir mis penas, por motivarme a realizar y terminar mi maestría.

Pero sobre todo, agradezco a mi madre y a mi padre, el mejor equipo que se encargó de prepararme de la mejor manera, buscando siempre mi bienestar e impulsándome a seguir mi sueños. Papá, tus enseñanzas trascienden más allá de la vida, desde donde quiera que estés sígueme observando, criaste a una guerrera que saldrá adelante pese a las adversidades, esto apenas empieza. Mamá, gracias por tu motivación y confianza, por consentirme y apoyarme. Gracias por ser mis padres.

Todos y todas ustedes mostraron calidez hacia mi persona, lo cual fue y seguirá siendo significativo para mí, debido que este trabajo fue realizado durante una de las etapas más difíciles de mi vida y yo creo que sin su apoyo no hubiera podido concluir este proyecto de manera satisfactoria. En verdad gracias.

Contenido

Resumen	XIX
Abstract	XXI
Introducción	1
1.1. Preámbulo	1
1.2. Pregunta de investigación	2
1.3. Hipótesis	2
1.4. Objetivos	3
1.2.1. Objetivo general	3
1.2.2. Objetivos específicos	3
Marco teórico	4
2.1. Compositos poliméricos	4
2.2. Membranas poliméricas	5
2.2.1. Clasificación de membranas poliméricas	6
2.3. Celdas de combustible	7
2.3.1. Clasificación de las celdas de combustible	8
2.3.2. Componentes de las celdas de combustible	11
2.3.3. Membranas de intercambio protónico (PEM)	13

2.3.3.1. Características y propiedades	14
2.3.3.2 Mecanismo de transferencia de protones	15
2.4. Materiales para membranas PEM	16
2.4.1. Polímeros fluorados	17
2.4.2. Polímeros no fluorados	18
2.4.3 Compositos poliméricos	19
2.4.4. Uso del SEBS en las celdas de combustible	20
2.5. Análisis bibliométrico: SEBS en las celdas de combustible	21
Capítulo 3. Metodología experimental	25
3.1. Materiales y reactivos	25
3.2. Formación de membranas y sulfonación del copolímero SEBS	25
3.3. Polimerización del ácido acrílico	26
3.4. Síntesis de las membranas compuestas SEBS/PAA	27
3.5. Incorporación de partículas cerámicas al SEBS	28
3.6. Técnicas de caracterización analítica y métodos	28
3.6.1. Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)	28
3.6.2. Estabilidad térmica y grado de sulfonación	29
3.6.3. Capacidad de retención de agua o grado de hinchamiento	29
3.6.4. Ángulo de contacto	30

3.6.5. Determinación de la capacidad de intercambio iónico (IEC)	31
3.6.5.1. Medición del IEC en SEBS	31
3.6.5.2. Medición del IEC en PAA	32
3.6.6. Conductividad protónica	33
3.6.7. Microscopía óptica	34
3.6.8. Espectroscopía de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES)	35
Análisis de los resultados	36
4.1. Sulfonación del SEBS y sus características	36
4.1.1. Proceso de sulfonación	36
4.1.2. Capacidad de retención de agua y ángulo de contacto	41
4.1.3. Capacidad de intercambio iónico y conductividad protónica	43
4.2. Síntesis del PAA y sus características	46
4.2.1. Capacidad de intercambio iónico	47
4.2.2. Grado de hinchamiento	50
4.3. Membranas compuestas	54
4.3.1. Tamaño de partícula PA y PAA	54
4.3.2. Apariencia física de las membranas	55
4.3.3. Análisis FTIR	58
4.4. Membranas SEBS+SiO ₂	60

4.5. Comportamiento térmico y grado de sulfonación	63
4.6. Características hidrofílicas	68
4.7. Capacidad de intercambio iónico y conductividad protónica	72
Conclusiones y perspectivas	77
Referencias	79
Anexos	87
Anexo A. Entrecruzamiento del PAA con glicerol	87
Anexo B. Termogramas obtenidos para las muestras sSEBS	87
Anexo C. Mediciones de ángulo de contacto	89
Anexo D. Experimento: Síntesis de IPN SEBS:PAA	94

Índice de figuras

Fig 1. Representación del funcionamiento de los diferentes tipos de celdas de combustible y sus temperaturas de operación.	10
Fig 2. Esquema general de una PEMFC, utilizando una membrana polimérica como electrolito.	11
Fig 3. Esquema simplificado de un polímero para membranas tipo PEM, donde el grupo iónico R- se encuentra enlazado a la cadena polimérica principal y permite el transporte de protones.	14
Fig 4. Mecanismos de transferencia protónica a través de las membranas poliméricas [2].	16
Fig 5. Estructura química del Nafión.	18
Fig 6. Estructura química del copolímero en bloque SEBS.	21
Fig 7. Visualización esquemática de la correlación de palabras clave asociadas.	22
Fig 8. Publicación anual de artículos de SEBS para membranas.	24
Fig 9. Interacciones iónicas involucradas durante la determinación del IEC, (a) sustitución del protón por el Na^+ durante la inmersión y (b) neutralización con HCl del NaOH restante.	32
Fig 10. Arreglo utilizado para la medición por (EIS): (a) montaje de la membrana y (b) al momento de la medición.	34

Fig 11.	Análisis de las membranas obtenidas por la sulfonación mediante la metodología 1, a) espectros FTIR de las cuatro muestras y b) termograma de la muestra sSEBS 20H ₂ SO ₄ .	37
Fig 12.	Fotografías de las membranas SEBS (a la izquierda) y sSEBS con tiempos de sulfonación de 2, 3, 5, 10, 30 y 60 minutos (de izquierda a derecha).	37
Fig 13.	Espectros FTIR del SEBS sulfonado con la metodología 2.	38
Fig 14.	Termograma representativo, obtenido mediante TGA, de todas las muestras de SEBS sulfonadas mediante la metodología 2.	40
Fig 15.	Capacidad de retención de agua de las membranas SEBS sulfonadas y sin sulfonar.	42
Fig 16.	Mediciones del ángulo de contacto para (a) SEBS sin sulfonar y (b) sulfonado durante 30 minutos	43
Fig 17.	Diagramas de Nyquist de las membranas sSEBS: (a) diagrama completo obtenido mediante y (b) acercamiento a la región de altas frecuencias donde toma lugar la intersección con el eje real.	45
Fig 18.	Espectro FTIR del PAA con diferentes grados de neutralización.	46
Fig 19.	Esquema de la modificación estructural del PAA al neutralizarse.	47

Fig 20.	Interacción de los grupos funcionales del PAA con el medio utilizado durante el proceso de titulación siguiendo (a) la metodología A y (b) la metodología B.	48
Fig 21.	Gráficas pH vs volumen gastado de HCl durante la volumetría de tres muestras con diferentes grados de neutralización.	49
Fig 22.	Variación del IEC con respecto a la neutralización y entrecruzante en las muestras de PAA	50
Fig 23.	Porcentaje de hinchamiento de los diferentes materiales de PAA con (a) 40%, (b) 20% y (c) 0% de neutralización.	51
Fig 24.	Representación esquemática del entrecruzamiento del PAA a través de los grupos carboxílicos.	52
Fig 25.	Esquema de las posibles estructuras de PAA 40N y PAA 20N en exceso de entrecruzante, se observa que la estructura PAA 20N contiene mayor número de enlaces de entrecruzamiento.	53
Fig 26.	Fotomicrografías en 4x tomadas por microscopia óptica para las muestras (a) PAA y (b) PAC.	54
Fig 27.	Fotografías de las membranas formadas a partir de SEBS y diversas concentraciones de PAA durante las etapas de síntesis: (a) sin sulfonar, (b) sulfonadas y (c) neutralizadas.	56

Fig 28.	Fotografías de las membranas SEBS con diversas concentraciones de poliacrilato comercial (PAC) (a) sin sulfonar y (b) sulfonadas.	57
Fig 29.	Fotomicrografías de las membranas SEBS con diversas concentraciones de PAA y PAC.	58
Fig 30.	Espectros FTIR de las membranas (a) SEBS+PAA y (b) SEBS+PAC.	59
Fig 31.	Imágenes de las membranas SEBS con óxido de silicio incorporadas, en vista macroscópica (a) sin sulfonar y (b) sulfonadas, con aumento 4x con SiO ₂ al (c) 0.25% y al (d) 0.5% .	61
Fig 32.	Espectros FTIR del óxido de silicio y de las membranas SEBS+SiO ₂ .	62
Fig 33.	(a) Termogramas (TG) y (b) primera derivada (DTG) de los materiales SEBS y PAA puros, así como de las membranas compuestas por ambos polímeros.	63
Fig 34.	Curvas TG (a) y DTG (b) de los materiales conformados por SEBS y PAC.	66
Fig 35.	Termograma (a) y su derivada con respecto a la temperatura (b) representativos de las membranas sSEBS+SiO ₂ .	67
Fig 36.	Capacidad de retención de agua de las membranas (a) sin sulfonar y (b) sulfonadas.	69

Fig 37. Medición del ángulo de contacto para una membrana (a) originalmente hidrofóbica previo a la sulfonación y (b) su cambio hidrofílico posterior a la sulfonación.	70
Fig 38. Ángulo de contacto de las membranas (a) sin sulfonar y (b) sulfonadas.	71
Fig 39. Capacidad de intercambio iónico de los diferentes grupos de membranas.	73
Fig 40. Diagramas Nyquist representativos para cada grupo de membranas: (a) diagrama completo y (b) acercamiento a la región de altas frecuencias donde toma lugar intersección con el eje real	74
Fig 41. Conductividad protónica de las diferentes membranas evaluadas en este trabajo.	75
Fig. B.1. Termogramas por TGA de las membranas sSEBS.	88
Fig C1. Ángulo de contacto de las membrabas (a) SEBS sin sulfonar y sulfonadas durante (b) 3, (c) 5 y (d) 30 minutos.	90
Fig C2. Ángulo de contacto de las muestras compuestas por SEBS con diferentes concentraciones de PAA, a la izquierda las membranas sin sulfonar y a la derecha sulfonadas.	91
Fig. C3. Ángulo de contacto de las membranas compuestas por SEBS y PAA sometidas al proceso de sulfonación seguido de la neutralización.	92

Fig C4. Ángulo de contacto de las muestras compuestas por SEBS con diferentes concentraciones de PAC, a la izquierda las membranas sin sulfonar y a la derecha sulfonadas.	93
Fig C5. Ángulo de contacto de las muestras compuestas por SEBS con diferentes concentraciones de óxido de silicio, a la izquierda las membranas sin sulfonar y a la derecha sulfonadas	94
Fig D.1. Espectros FTIR de las IPN sintetizadas con diferente relación SEBS/PAA.	96
Fig D.2. Espectros FTIR de la IPN con relación SEBS/PAA de 1:2 posterior a la neutralización y sulfonación.	97
Fig. D.3. Apariencia física de las IPNs SEBS:PAA.	98

Índice de tablas

Tabla 1.	Tendencias de investigación asociadas a las principales palabras clave.	23
Tabla 2.	Interpretación de las señales obtenidas por FTIR.	39
Tabla 3.	Grado de sulfonación de las membranas SEBS obtenido mediante TGA.	41
Tabla 4.	Propiedades relacionadas a la humectabilidad de las membranas basadas en SEBS.	43
Tabla 5.	Características del SEBS sulfonado por inmersión en CSA.	44
Tabla 6.	Mediciones del tamaño de partícula obtenidos mediante molienda del PAA y PAC.	55
Tabla 7.	Resultados obtenidos a partir del análisis por ICP-OES.	62
Tabla 8.	Interpretación del peso degradado en el intervalo 180-350 °C de las muestras sSEBS+PAA.	65
Tabla 9.	Interpretación del peso degradado en el intervalo 200-350 °C de las muestras sSEBS+PAC.	67
Tabla B.	Porcentajes de pérdida de peso correspondiente a cada intervalo identificado en los termogramas.	89
Tabla D.	Cantidad de reactivos y solventes utilizados en la síntesis de las IPNs.	95

Resumen

En el proceso de transición energética hacia fuentes de energía con menor impacto ambiental, la búsqueda de polímeros que puedan sustituir al material comercial mayormente utilizado, el Nafion, dentro de las celdas de combustible es un tema que ha tomado relevancia en las últimas décadas, debido a las limitantes que tiene dicho material. Por ello, el principal objetivo de este trabajo es desarrollar un composito polimérico que sea adecuado para su uso como membrana de intercambio protónico, primeramente se evaluaron de manera individual dos polímeros poco recurridos para esta aplicación pero que poseen propiedades de interés: el copolímero en bloque poli(estireno-etileno-butileno-estireno) (SEBS) y el poli(ácido acrílico) (PAA). Así mismo, se utilizó sílice coloidal para promover el carácter hidrofílico de las membranas y con ello incrementar el transporte iónico de éstas.

Durante la sulfonación del SEBS, se determinó que la metodología apropiada para lograr la mayor eficiencia de dicha reacción es la inmersión en ácido clorosulfónico al 0.9M durante 30 min, dicho tratamiento dotó de un carácter hidrofílico al material, así como una capacidad de intercambio iónico (IEC) 140 % mayor al de la reportada para el Nafion 117.

Por otro lado, debido a la estructura química del PAA, un hidrogel capaz de retener agua dentro de las membranas y considerándolo un material capaz de intercambiar y conducir protones a través de sí; en este trabajo se decidió estudiar su aporte al composito polimérico, evaluando su comportamiento iónico.

Los resultados señalan que la incorporación del PAA mejoró las características de transporte iónico del SEBS sulfonado (sSEBS), alcanzando un IEC de 2.4 meq/g y una conductividad protónica de 60 mS/cm para la membrana de sSEBS con un contenido de 7% de PAA, lo que equivale a 2.4 veces el valor del IEC y 10 veces la conductividad protónica reportados para el Nafion 117. En lo que respecta a las características hidrofílicas del sSEBS, el SiO₂ mejoró esta propiedad incluso mejor

que el PAA, utilizando concentraciones de 0.25% w/w. No obstante, se encontró que el exceso de este material cerámico afecta las propiedades iónicas de las membranas, reduciéndolas.

Palabras clave: Membrana de intercambio protónico, SEBS, PAA, PEMFC, composito polimérico.

Abstract

In the energy transition towards energy sources with lower environmental impact, the search for polymers to replace the most used commercial material, Nafion, in fuel cells has become a topic of relevance in recent decades due to the limitations that such material has. Therefore, the main objective of this study is developing a polymeric composite adequate as a proton exchange membrane. Initially, two non-common used polymers for this application but with interesting properties were individually evaluated: the block copolymer poly(styrene-ethylene-butylene-styrene) (SEBS) and the poly(acrylic acid) (PAA). In addition, colloidal silica was used to promote membranes' hydrophilic behavior and, consequently, to increase the ionic transport of them.

During sulfonation of SEBS, the best methodology for carrying this reaction efficiently was the immersion in 0.9M chlorosulfonic acid for 30 minutes. This treatment imparts hydrophilic character to the material, and the ion exchange capacity (IEC) was increased too, reaching more than double of the reported value for Nafion 117.

On the other hand, due to the chemical structure of PAA, a hydrogel, which is able to retain water inside membrane it was considered as a material capable of exchanging and conducting protons. Thus, this work studies its contribution to the polymeric composite by evaluating its ionic behavior.

The results indicate that the incorporation of PAA enhanced the ionic transport of the sulfonated SEBS (sSEBS), reaching an IEC of 2.4 meq/g and a proton conductivity of 60 mS/cm for the sSEBS membrane with a 7% PAA content, which is 2.4 times the IEC value and 10 times the proton conductivity reported for Nafion 117. Regarding hydrophilic characteristics of the sSEBS, the SiO₂ improved this property better than PAA did, using concentrations of 0.25% w/w. However, it was found that an excess of such ceramic material reduced the ionic properties of the membranes.

Key words: Proton Exchange Membrane, SEBS, PEMFC, polymeric composite.

Introducción

1.1. Preámbulo

Las celdas de combustible (FC, por sus siglas en inglés de “*fuel cell*”) son dispositivos que transforman la energía química de un combustible en energía eléctrica. Desde hace más de cinco décadas han sido utilizadas para el abastecimiento de energía en submarinos y naves espaciales; actualmente, dada la transición energética que se vive a nivel global, las FC han tomado relevancia como fuente de energía alterna en la industria automotriz. La mayoría de las FC utilizan como electrolito una membrana polimérica que permite el transporte de protones del ánodo hacia el cátodo; siendo el Nafion® (desarrollado en los años 70's por la compañía Dupont) el referente y, por lo tanto, el polímero comercial más recurrido para su aplicación en dichas celdas. Sin embargo, el Nafion 117® presenta algunas desventajas como la baja conductividad iónica en condiciones de baja humedad y altas temperaturas, las cuales suelen encontrarse durante el funcionamiento de las celdas de combustible, además de su elevado costo [1-2].

Debido a esto, es de interés el desarrollo de materiales que presenten un mejor desempeño en las celdas de combustible. Uno de los grupos de interés son los polímeros con anillos aromáticos sulfonados, dado que presentan mayor rigidez y buena estabilidad tanto química como mecánica. Algunos ejemplos de estos materiales son las poli(éter-cetona), poli(éter-sulfona) y el poli(bencil imidazol) [2].

Otro material que ha sido considerado como alternativa al Nafion 117® es el copolímero en bloque poli(estireno-etileno-butileno-estireno) (SEBS), conformado por un bloque intermedio de poli(etileno-butileno) y dos bloques (inicial y terminal) de poliestireno. Los anillos aromáticos del poliestireno pueden ser modificados insertándoles grupos sulfónicos que permitan el intercambio protónico y doten de cierto carácter hidrofílico al material, a esta modificación se le conoce como

sulfonación. Sin embargo, existe una limitante en el grado de sulfonación del SEBS, ya que a mayor sulfonación la membrana se vuelve soluble en agua, lo cual es indeseable para una membrana en una FC.

Por otro lado, el poli (ácido acrílico) (PAA) al sufrir un proceso de neutralización, con hidróxido de sodio, se consigue la ionización del grupo carboxilo que, al igual que el grupo sulfónico, permite la conducción de cationes. Cabe señalar que este tipo de polímero prácticamente ha sido poco estudiado para esta aplicación.

Por lo anterior, en el presente trabajo se estudia la síntesis de redes interpenetradas SEBS/PAA y se evalúa el efecto de la sulfonación del estireno en conjunto con la neutralización del PAA sobre la capacidad de intercambio iónico del composito, con el fin de generar membranas de intercambio protónico cuyo desempeño sea mejor que el Nafion 117®.

1.2 Pregunta de investigación

Además del proceso de sulfonación, ¿habrá alguna otra forma de modificar el SEBS para incrementar su conductividad protónica?

1.3. Hipótesis

La conducción protónica de las membranas con base en SEBS sulfonado se puede mejorar al incorporarle estructuras ionizadas de PAA, debido a que éste posee grupos funcionales que permiten el transporte iónico. Además, la presencia de partículas cerámicas ayudará a la retención de agua de las membranas de SEBS sulfonado y por tanto mejorará su transporte iónico.

1.4. Objetivos

1.2.1. Objetivo general

Desarrollar un composito polimérico conductor de iones, que potencialmente se pueda aplicar como membrana de intercambio protónico.

1.2.2. Objetivos específicos

- Establecer las mejores condiciones de reacción para maximizar la sulfonación del SEBS.
- Evaluar cómo las condiciones de polimerización del ácido acrílico, tales como porcentaje de neutralización del monómero y cantidad de agente entrecruzante, afectan la capacidad de intercambio iónico del material.
- Evaluar el efecto de la incorporación de un segundo grupo aniónico químicamente diferente al sulfónico sobre la conducción protónica de una membrana de SEBS sulfonada (sSEBS).
- Modificar y caracterizar las membranas sSEBS con partículas de materiales cerámicos para mejorar la capacidad de retención de agua en las membranas.

Marco teórico

2.1 Compositos poliméricos

Los compositos, también llamados materiales compuestos o compositos, están conformados por dos o más materiales de naturaleza diferente; los cuales al combinarse presentan un efecto sinérgico con propiedades resultantes diferentes y, generalmente, mejores a las propiedades individuales de sus constituyentes [3]. En este tipo de materiales, sus componentes no deben disolverse entre ellos, es decir, son una mezcla heterogénea donde los materiales que lo conforman pueden identificarse por métodos físicos. En general, la mayoría de los compositos poliméricos están constituidos por una matriz polimérica, ya sea de naturaleza termoplástica, elastomérica o termofija, en la que se integran partículas, tejidos o fibras a modo de refuerzo [4].

Estos materiales han ganado terreno en diversas industrias, como la automotriz, aeroespacial, de construcción, entre otras, debido a su facilidad de procesamiento y adecuadas propiedades mecánicas que les ha permitido remplazar al aluminio y acero [5]. Entre las propiedades que poseen los compositos poliméricos se encuentran: alta resistencia a la corrosión, mejor estabilidad térmica, resistencia a la fatiga, baja densidad, alta ductilidad, alta tenacidad a la fractura y fácil reprocesamiento [6].

Existen diversos materiales que pueden ser utilizados como fibras o rellenos dentro de matrices poliméricas para la síntesis de estos materiales compuestos, por lo que los compositos poliméricos pueden ser diseñados y estructurados para que cumplan con las características fisicoquímicas que permitan su aplicación en diversas áreas; tales como remediación y tratamiento del agua [7], almacenamiento de hidrógeno [8], supercapacitores [9], bioelectrónica [10], celdas de combustible, entre muchas otras.

2.2. Membranas poliméricas

Por definición, una membrana es la región que actúa como barrera física entre dos fluidos o fases, permitiendo el paso selectivo de uno o más elementos a través de ella debido a una diferencia de presión, potencial eléctrico, gradiente de concentración o de temperatura [11-13]. La clasificación de las membranas puede ser de acuerdo a su naturaleza química (polimérica, cerámica, metálica), su estructura (simétrica o asimétrica), su mecanismo de transferencia de materia o su posible aplicación [14].

En el caso de las membranas poliméricas, éstas están conformadas por cadenas poliméricas, siendo algunas de sus propiedades a destacar la estereoisomería, la flexibilidad de cadena, peso molecular promedio, estabilidades térmica y química. En comparación con las membranas cerámicas o metálicas, las membranas poliméricas presentan ventajas tales como [13]:

- Control de las configuraciones moleculares de los polímeros, lo cual influye en la permeabilidad y selectividad de la membrana resultante.
- Facilidad para moldear su forma física.
- Variedad de polímeros existentes, por lo que se tienen más opciones que permitan diseñar una membrana adecuada para un fin específico.
- Estabilidad mecánica, porosidad suficiente que evita aglomeramientos y resistencia a elevadas temperaturas.

Las membranas poliméricas han tenido una importante participación en diversas áreas de la actividad humana, dado que han sido empleadas en diversos procesos como tratamientos de aguas residuales [12], desalinización de agua de mar [15-17], transporte y liberación controlada de bioactivos [14,18], adsorción de gases contaminantes [19], generación de energía [20], entre otros. Así mismo, a lo largo del tiempo, este tipo de membranas se han utilizado en diversas industrias, como la alimentaria, farmacéutica, de lactosuero, de pintura, entre otras [21].

2.2.1. Clasificación de membranas poliméricas

Como se mencionó anteriormente, la clasificación de los tipos de membranas se puede dar con base en diferentes consideraciones. En relación a la estructura, pueden ser divididas en membranas simétricas y asimétricas, siendo las membranas simétricas aquellas que muestran una composición transversal uniforme y presentan la misma resistencia al flujo a lo largo de toda la membrana; éstas a su vez pueden dividirse en porosas, densas y cargadas eléctricamente.

Por otro lado, las membranas asimétricas están constituidas por una capa delgada (10^{-3} - 10^{-1} μm de espesor) que aporta las propiedades de filtración y selección, ésta se encuentra soportada sobre una segunda capa que suele ser macroporosa y desempeña la función de brindar soporte mecánico [12].

Otro tipo de clasificación de las membranas poliméricas es con base en su composición, de aquí surgen dos tipos: las membranas homogéneas y las membranas compuestas. Las primeras son aquellas que están fabricadas a partir de un solo polímero; mientras que las membranas compuestas se fabrican mediante la superposición de capas de diferentes materiales poliméricos [13].

Las membranas poliméricas también pueden clasificarse con respecto a su principio de separación/selección, dando pie a tres principales categorías: porosas, densas (no porosas) y de intercambio iónico.

Membranas porosas: la transferencia de masa a través de ellas ocurre debido a una diferencia de presión y el mecanismo de separación se rige con base en el tamaño de poro de la membrana, actuando de manera similar a un filtro debido a que toda partícula con un tamaño superior al poro es incapaz de atravesar la membrana. Los poros suelen tener un tamaño de entre 0.01 a 100 μm [11-12]. Este tipo de membranas se utilizan en los procesos de microfiltración, ultrafiltración y nanofiltración.

Membranas densas o no porosas: este tipo de membranas no poseen poros definidos y permiten el transporte de masa mediante difusión, por lo que la separación de fases a ambos lados de la membrana está determinada por una diferencia de solubilidad y difusividad. Permite la separación de moléculas con un mismo tamaño, pero de diferente solubilidad, siendo de utilidad en procesos de ósmosis, ósmosis inversa, nanofiltración y separación de gases.

Membranas de intercambio iónico: permiten el transporte de cargas iónicas a través de ellas. También se les conoce como membranas cargadas eléctricamente debido a que en su superficie contienen carga positiva o negativa, la cual es proporcionada por un grupo funcional iónico que se encuentra unido a la cadena polimérica principal. Dependiendo de su carga, pueden subdividirse en membranas de intercambio protónico (PEM por sus siglas en inglés *Proton Exchange Membrane*) o membranas de intercambio aniónico (*Anion Exchange Membrane – AEM*). Este tipo de membranas son utilizadas en procesos industriales como la desalinización de agua de mar, recuperación de ácidos y álcalis, entre otros; en los cuales se ven involucrados mecanismos de electrodiálisis, diálisis por difusión y pervaporación[1].

2.3. Celdas de combustible

Una celda de combustible (FC, por sus siglas en inglés *Fuel Cell*) es un dispositivo electroquímico capaz de transformar la energía química de un comburente en energía eléctrica sin necesidad de que se realice el proceso de combustión [1]. Implica un proceso de conversión de la energía química de un combustible y un oxidante en energía eléctrica, teniendo como subproductos agua y calor. Estos dispositivos están conformados principalmente por un par de electrodos: un ánodo donde ocurre la oxidación del combustible (generalmente H_2), y un cátodo donde se genera la reducción del oxígeno [22]. Ambos electrodos se encuentran separados

por un electrolito encargado de transportar los iones de un lado a otro mientras que los electrones pasan por el circuito.

2.3.1. Clasificación de las celdas de combustible

Existen diferentes tipos de FC las cuales, si bien comparten el mismo principio de funcionamiento y en esencia los mismos componentes, difieren por el electrolito utilizado, el combustible suministrado o la temperatura de operación. La forma más común de clasificarlas es con base en el tipo de electrolito. A continuación, se describen brevemente:

Celdas de combustible de membrana de electrolito polimérico o Celdas de combustible de membrana de intercambio protónico (PEMFC por sus siglas en inglés, *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*). Utilizan como electrolito una membrana fina fabricada por un material sólido polimérico que permite el transporte de protones a través de sí. El material comúnmente utilizado es el copolímero sulfonado con base en tetrafluoretileno, también conocido como Nafión; sin embargo, debido a las desventajas que presenta (alto costo, baja conductividad iónica a altas temperaturas) recientemente se han estudiado diversos polímeros como se explicará más adelante. Las PEMFC actuales tienen una eficiencia entre el 50 – 60% y trabajan a temperaturas alrededor de 80°C [23].

Este tipo de celdas utilizan, comúnmente, hidrógeno como combustible; sin embargo, a diferencia de los demás tipos de FC, también pueden funcionar utilizando alcohol. En estos casos se les denomina celdas de combustible alcohol directo (Direct Alcohol Fuel Cell - DAFC), las cuales a su vez pueden subclasificarse por el tipo de alcohol, el cual puede ser metanol (DMFC) o etanol (DEFC). Actualmente estas celdas han tomado interés para la aplicación en autos eléctricos y dispositivos electrónicos portátiles.

Celdas de combustible alcalinas (Alkaline Fuel Cell – AFC): utilizan como electrolito una solución alcalina, comúnmente hidróxido de potasio (KOH), retenida en una matriz de asbesto. Este tipo de celdas tienen una eficiencia alrededor del 70% y temperaturas de operación que rondan entre 80 y 200 °C. La principal desventaja de este tipo de FC es su susceptibilidad al dióxido de carbono, el cual disminuye su eficiencia, por lo que requiere de un suministro de combustible y oxidante libre de CO₂. Este tipo de celda fue utilizada para misiones espaciales en los años 60's [15,23].

Celdas de combustible de ácido fosfórico (PAFC): como su nombre lo dice, utilizan una solución concentrada de ácido fosfórico el cual es contenido en una matriz comúnmente de SiC. La eficiencia de estas celdas ronda entre el 40-50% con temperaturas de operación en el intervalo de 150-200°C. Este tipo de celdas suelen ser grandes y pesadas, han tenido aplicación comercial para plantas estacionarias de generación eléctrica (UTC Fuel Cells) con potencias que rondan los 200 kW [15,23].

Celdas de combustible de óxido sólido (SOFC): los electrolitos utilizados en este tipo de FC suelen ser materiales sólidos cerámicos basados en óxidos de zirconio. La temperatura de operación de estas celdas suele ser cercana a los 1000°C, dado que a esta temperatura toma lugar la conducción del oxígeno en su forma iónica. Esta misma característica permite alcanzar velocidades de reacción, más altas por lo que la presencia de catalizadores no es necesaria. Su eficiencia ronda en el 60% y puede incrementarse al acoplar una turbina eléctrica que permita la co-generación al utilizar los vapores emitidos [23].

Celdas de combustible de carbonatos fundidos (MCFC): el electrolito utilizado es una masa fundida de carbonatos de diferentes alcalis (Li, Na, K) retenida en una matriz cerámica. Este tipo de celdas presenta una eficiencia de 60% y su temperatura de operación es entre 600-700°C, temperaturas a la cual se logra la conducción iónica del carbonato. Estas temperaturas altas traen como ventaja

velocidades rápidas de reacción por lo que no requieren catalizadores costosos, además de permitir que se añada la generación eléctrica por turbinas de vapor; sin embargo, al igual que las SOFC, estas temperaturas altas pueden ser perjudiciales para el resto de componentes de la celda [23].

En cada una de este tipo de celda, al poseer un electrolito diferente también difiere el ion transportado a través de sí. Como se aprecia en la Fig. 1, en las PEMFC, DAFC y AFC el ion transportado es el catión hidronio (H^+), mientras que en el resto de las celdas se transporta un anión, por lo que el agua (producto de la reacción electroquímica) se forma del lado del ánodo.

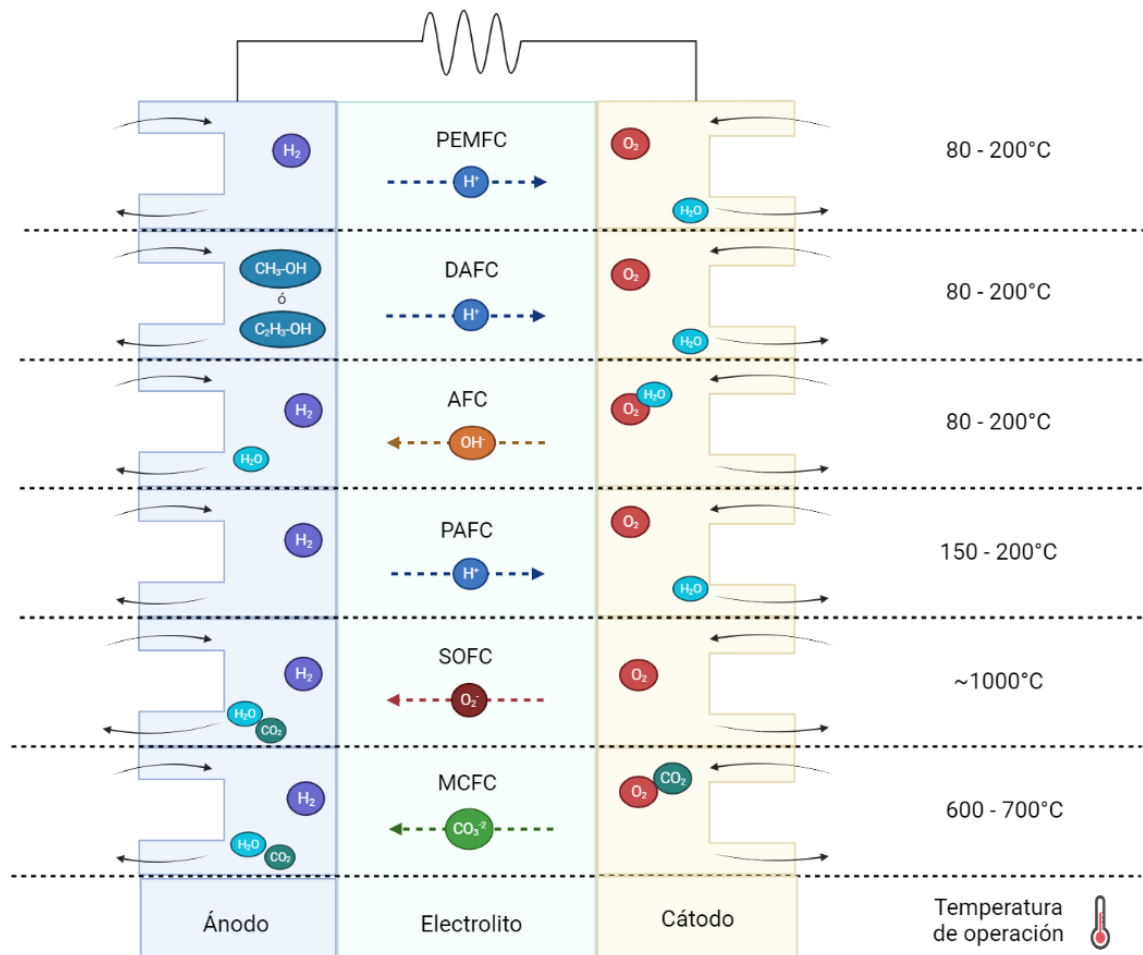


Fig 1. Representación del funcionamiento de los diferentes tipos de celdas de combustible y sus temperaturas de operación.

2.3.2. Componentes de las celdas de combustible

El esquema general de una FC se presenta en la Fig 2. Las FC están compuestas principalmente por un par de electrodos que están en contacto directo con el electrolito encargado de permitir el intercambio iónico. Los electrodos son comúnmente fabricados de carbón y partículas catalíticas de platino. La reacción electroquímica toma lugar en la interfase de los electrodos y el electrolito, durante la cual el combustible (típicamente hidrógeno) se disocia en electrones y protones, los protones pasan a través de la membrana polimérica mientras que los electrones viajan a través del circuito eléctrico para su aprovechamiento [25]. A continuación, se enlistan los componentes principales de las FC y se explica brevemente su función.

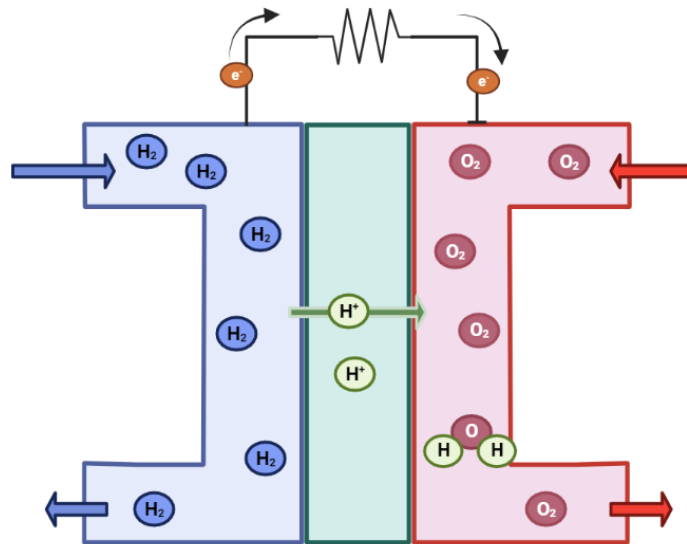
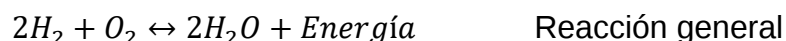


Fig 2. Esquema general de una PEMFC, utilizando una membrana polimérica como electrolito.

Electrolito. Es el medio encargado de permitir el transporte iónico entre electrodos. Debido a que los electrones deben atravesar el circuito electrónico, el electrolito

también debe funcionar como aislante eléctrico; además de impedir la permeación del combustible y el comburente, de manera que no suceda la combustión [30].

Electrodos. En ellos tienen lugar las reacciones de óxido-reducción, cada uno de es alimentado continuamente por los reactantes. En el ánodo es donde tiene lugar la oxidación del combustible y se liberan los electrones que recorrerán el circuito, mientras que el comburente se reduce en el cátodo. Comúnmente, se utiliza gas hidrógeno como combustible y oxígeno como comburente, en estos casos las reacciones involucradas en ambos electrodos son las siguientes:



Con el fin de alcanzar altas velocidades de reacción e incrementar la eficiencia de la celda, los electrodos son diseñados acoplándoles capas de catalizadores, el catalizador comúnmente utilizado es el platino, sin embargo, este material aumenta el costo de la FC además de ser propenso al CO₂ [25].

Capas de difusión de gas. Aunque este componente no participa directamente en la reacción electroquímica, cumple con la función de distribuir homogéneamente los gases reactantes sobre el electrodo permitiendo que entren en contacto con el catalizador [26]. Además de ello, debe proporcionar estabilidad mecánica, proteger al catalizador de la corrosión [25], conectar eléctricamente a los electrodos con los platos bipolares, proveer una ruta de salida para los productos formados (agua) y conducir el calor generado por la reacción electroquímica [23].

Platos bipolares (PBs). Son los componentes de mayor tamaño en las FC y son de suma importancia para las aplicaciones prácticas de las mismas, constituyendo hasta el 80% en peso. Cada FC está compuesta por diversas celdas unitarias, “unit-cell” o “single cell”, las cuales son conectadas en serie a fin de alcanzar los voltajes adecuados para su aplicación práctica, por lo que los PBs cumplen las siguientes funciones [23,25]:

- Conectar en serie los electrodos de diferentes signos y de celdas distintas.
- Separar los gases reactantes y conducirlos a sus respectivos electrodos.
- Proveer de soporte a la FC.
- Conducir el calor emitido por las celdas hacia las celdas de enfriamiento.

2.3.3. Membranas de intercambio protónico (PEM)

Dentro de los diferentes tipos de FC las más recurrentes, y por ende las más desarrolladas, son las celdas de combustible de electrolito polimérico de intercambio protónico (PEMFC). Por más de cinco décadas el uso principal de esta tecnología ha sido el abastecimiento de energía eléctrica en submarinos y naves espaciales [27], recientemente se les ha considerado viables para su aplicación a pequeña escala en equipos automotrices, así como dispositivos portátiles y estacionarios para la generación de energía [2].

En estos dispositivos, las membranas poliméricas de intercambio protónico son utilizadas como electrolito sólido, cumpliendo la función de conducir los protones desde el ánodo hacia el cátodo (como se mostró en la Fig. 2) [1]; cerrando así el ciclo electroquímico y permitiendo la generación de agua, calor y un flujo de electrones que posteriormente será aprovechado como suministro eléctrico. Este tipo de membranas también tienen aplicación en la purificación de agua, procesamiento de comida, sensores, electrodiálisis inversa, entre otros [28].

La transferencia de protones en las PEM se debe a los grupos funcionales aniónicos unidos a la cadena polimérica principal que conforman la membrana (ver Fig. 3); los cuales, debido su carga negativa, repelen los electrones y atraen las cargas positivas. El grupo iónico más utilizado es el sulfónico ($-\text{SO}_3^-$), aunque también se pueden encontrar otros grupos ionizados como $-\text{COO}^-$, $-\text{PO}_3^{2-}$, $-\text{PO}_3\text{H}^-$, $-\text{C}_6\text{H}_4\text{O}^-$ [1].

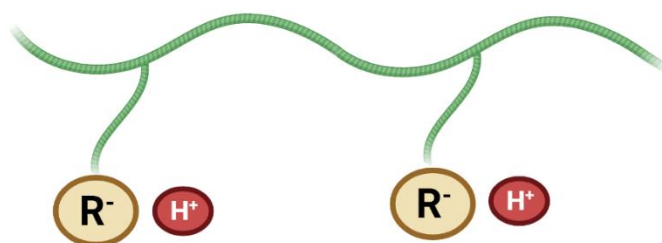


Fig 3. Esquema simplificado de un polímero para membranas tipo PEM, donde el grupo iónico R- se encuentra enlazado a la cadena polimérica principal y permite el transporte de protones.

Uno de los parámetros a considerar para evaluar el desempeño de una PEM es la capacidad de intercambio iónico (IEC por sus siglas en inglés, *Ion Exchange Capacity*), el cual es una medida de conductividad iónica que indica el número de miliequivalentes de iones que pueden transportarse por cada gramo del polímero seco [27].

2.3.3.1. Características y propiedades

Las PEMFC, al utilizar un electrolito sólido, presentan menos riesgo de derrame permitiendo que el sellado de los gases sea más simple, lo que a su vez implica un menor costo de ensamble; además de reducir los problemas de corrosión, aumentando la vida útil del dispositivo [29]. De acuerdo a diversos autores [1,27,29],

para asegurar un buen desempeño de la celda de combustible la membrana protónica debe cumplir con las siguientes características:

- Permitir la transferencia de protones (H^+), por lo que debe tener un IEC alto.
- Impedir el paso de electrones.
- Impedir la permeabilidad de los reactantes (comúnmente H_2 , metanol, etanol y O_2), de manera que se evite la combustión directa del combustible que alimenta la celda.
- Poseer estabilidad mecánica y química.
- Resistencia a la temperatura de operación.
- Alta absorción de agua.
- Bajo costo de fabricación.

2.3.3.2 Mecanismo de transferencia de protones

Existen dos tipos de mecanismos de transferencia de protones: vehicular y de Grotthus o “hopping”; la prevalencia de uno u otro mecanismo depende principalmente del nivel de hidratación de la membrana [1], así como de la energía de activación asociada al proceso de conducción iónica. Generalmente, el mecanismo vehicular es termodinámicamente favorecido en comparación con el mecanismo de Grotthus, esto debido a que presenta una energía de activación menor [30]. La Fig. 4 muestra de manera esquemática ambos mecanismos y a continuación se explica el principio de funcionamiento de cada uno.

Salto de protones (hopping) o mecanismo de Grotthus: después de que ocurre la oxidación del hidrógeno en el ánodo, éste se adhiere a la molécula de agua formando un ion hidronio provisional (H_3O^+); posteriormente, un protón diferente que conforma al mismo hidronio salta hacia otra molécula de agua y se adhiere a ella, el proceso se repite de manera secuencial hasta llegar al cátodo. Dicho de otra

forma, en este mecanismo los iones saltan de un sitio iónico hidrolizado hacia otro a lo largo de la cadena polimérica, de esta manera los protones logran cruzar la membrana [1,2,30].

Mecanismo de difusión o mecanismo vehicular: en este mecanismo los protones se adhieren a un sitio que le sirve como vehículo para su transporte a través de la membrana (comúnmente es el agua). Los parámetros claves para este mecanismo es la difusión del vehículo y la existencia de un volumen libre dentro de la cadena polimérica, de manera que se permita el paso libre de los protones hidratados [1,2,30].

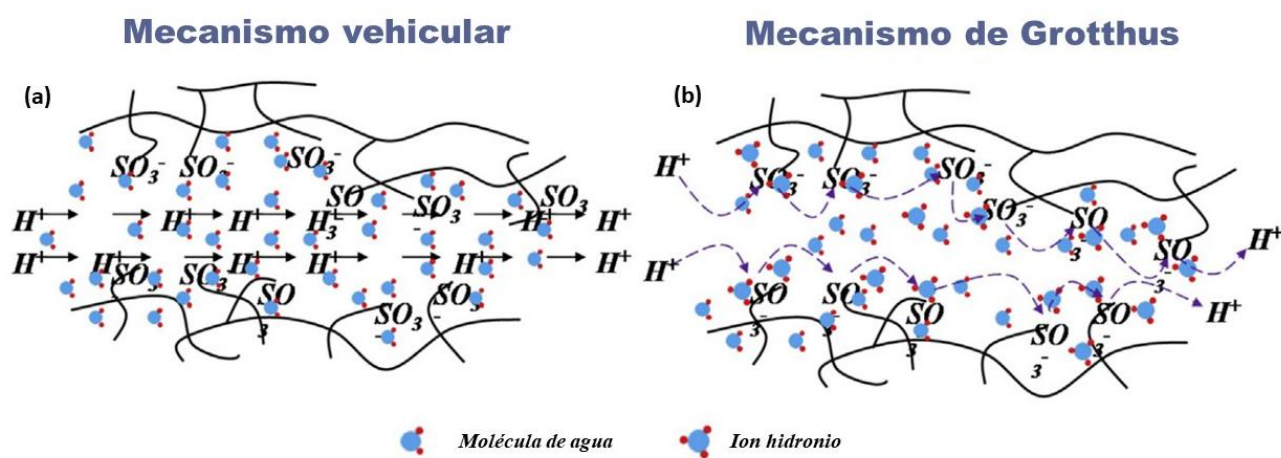


Fig 4. Mecanismos de transferencia protónica a través de las membranas poliméricas [2].

2.4. Materiales para membranas PEM

Debido a que las PEMs debe poseer varias características para puedan cumplir su función dentro de las PEMFC, a lo largo de los años se ha incursionado en el desarrollo, estudio y mejoramiento de diversos materiales que cumplan con las propiedades requeridas. El material más comúnmente utilizado para la fabricación

de PEM es el Nafión; sin embargo, debido a su costo elevado y a la disminución de su capacidad de transporte iónico a temperaturas altas [31], se han estudiado y evaluado diversas alternativas. Los materiales alternos que se han estudiado para la fabricación de PEM pueden dividirse en polímeros fluorados, polímeros no fluorados y composites poliméricos.

2.4.1. Polímeros fluorados

Esta división engloba membranas con base en fluorocarbonos cuya cadena principal es el tetrafluoroetileno unido a un grupo sulfónico (por lo que también son conocidos como perfluorosulfonados). Poseen una buena estabilidad química y térmica, así como altas propiedades eléctricas a pesar de poseer una baja absorción de agua. En este grupo se consideran la mayoría de las membranas comerciales registradas por diversas compañías, por ejemplo: Nafion®, Aciplex-S®, Flemion®, fumapem F® y Dow®[1-2].

Dentro de éstos, el Nafion 117® es la membrana comercialmente más utilizada y por ende la que ha sido la referencia y base para diversas investigaciones acerca de las PEMs. Fue desarrollada en los años 60's por la compañía Dupont, y su estructura consiste en un esqueleto de politetrafluoroetileno (PTFE) (Fig. 5), que es un perfluorocarbono similar al teflón, el cual aporta resistencia química, mecánica y térmica, así como hidrofobicidad. Las cadenas laterales de este material están unidas por enlaces éter con grupos sulfónicos, los cuales son de naturaleza hidrofílica y permiten el transporte iónico [32-33].

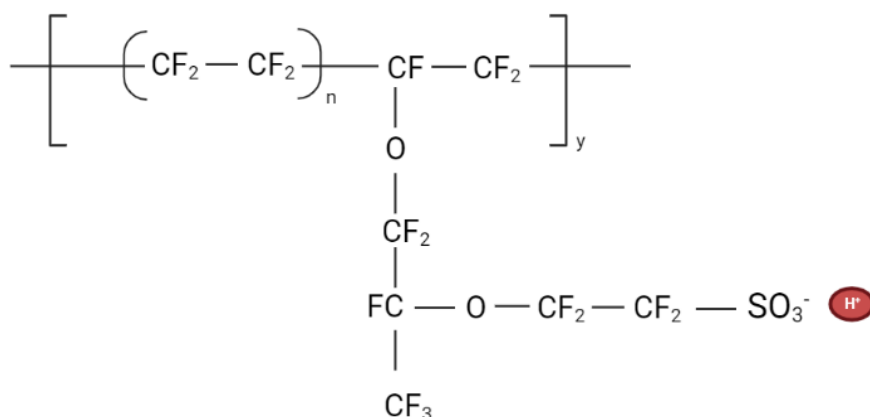


Fig 5. Estructura química del Nafión.

Pese a su alta conductividad protónica ($>0.2 \text{ S cm}^{-1}$), buena estabilidad térmica y mecánica; el Nafión es altamente dependiente de la humedad relativa dentro de la FC lo que ocasiona una disminución en su conductividad a temperaturas de operación por arriba de los 100°C [34-35]. Otro reto a enfrentar es su alto costo de producción y mantenimiento, lo cual, junto al costo de los catalizadores, elevan el costo de las celdas de combustible entorpeciendo su uso a gran escala [31]. Debido a estos inconvenientes, en los últimos años se ha incursionado en el estudio y modificación del Nafión así como en el desarrollo de membranas poliméricas que puedan sustituirlo.

2.4.2. Polímeros no fluorados

Esta división comprende a polímeros de hidrocarburos no fluorados que pueden ser alifáticos o aromáticos. En comparación con las membranas fluoradas, son más fáciles de diseñar para que cumplan con las características idóneas para su aplicación en las celdas de combustible, ya que para su preparación se pueden seleccionar varios tipos de monómeros. Otras de las ventajas que presentan son su capacidad de absorción de agua en un intervalo de temperaturas más amplio y un

menor costo de fabricación. Sin embargo, suelen presentar menor estabilidad química [1].

En el caso de las membranas constituidas por anillos aromáticos, éstas presentan mayor rigidez, ofreciendo una mejor estabilidad térmica y mecánica. Para obtener una buena conductividad protónica, estos polímeros se someten a una modificación química con el fin de introducir unidades iónicas dentro de la estructura. El ion comúnmente añadido es el anión -SO_3^- mediante un proceso de sulfonación [29]. Algunos ejemplos de los polímeros, con base en hidrocarburos, son las poliétersulfonas (PESF), poli (éter-cetonas) (PEK), poli(éteres de arileno), poliésteres y poliimidas (PI), polibenzimidazoles, y polifosfaceno [2,29].

2.4.3 Compositos poliméricos

La mayor ventaja de este tipo de materiales es que se pueden preparar de diversas formas utilizando diversos precursores, por lo que se pueden tener membranas híbridas órgano – inorgánicas, polímeros injertados e intrepentados.

La primera subdivisión comprende materiales que combinan las propiedades orgánicas, como lo son las características eléctricas y procesabilidad; con las propiedades asociadas a materiales inorgánicos, por ejemplo: disminución de la permeabilidad del combustible, estabilidad térmica y química. Esos sistemas compuestos presentan un buen desempeño químico y mecánico, así como una alta conductividad protónica a altas temperaturas [2]. Además, combinan la flexibilidad de los componentes orgánicos junto a la estabilidad de las partículas inorgánicas, mejorando la funcionalidad de la membrana. Algunos ejemplos de los materiales inorgánicos agregados a una base polimérica son: fosfatos de circonio, hidróxidos, ácido fosfomolibdico, ácido fosfotúngico y óxido de silicio (SiO_2) [1,29].

En cuanto a los polímeros injertados, estos se basan en cadenas de hidrocarburos en las que se añaden otro polímero con diferentes grupos iónicos, que penden de la cadena polimérica principal. En estos casos se procura controlar el tamaño de cadena y el número de sitios iónicos. Algunos ejemplos son: copolímeros de etileno-tetrafluoroetileno o vinilideno acoplado con poliestireno sulfonado [29]. El objetivo es combinar las propiedades de cada polímero que conforma el compuesto y así mejorar las propiedades de la PEM [30].

Por último, los polímeros interpenetrados están compuestos por dos o más cadenas poliméricas entrelazadas, formando redes que se encuentran físicamente unidas pero que no comparten enlaces químicos entre sí, por lo cual no se les puede separar ni disolver. Estas estructuras presentan propiedades diferentes a las que se obtendrían de la combinación o copolimerización utilizando los mismos polímeros base, debido a que las IPN son formadas en un estado de cuasi-equilibrio; es decir, son dos polímeros forzados a estar juntos, lo que genera arquitecturas macromoleculares inusuales que poseen propiedades resultantes de la combinación molecular y de la presencia de nanodominios de cada polímero individual con sus respectivas propiedades [36].

2.4.4. Uso del SEBS en las celdas de combustible

El poli(estireno-etileno-butileno-estireno), mejor conocido como SEBS (Fig. 6), es un elastómero termoplástico compuesto con buenas propiedades de procesabilidad y resistencia debido a sus enlaces insaturados C-C de la cadena principal [37]. El SEBS está compuesto por poliestireno, que es rígido, y bloques de etileno-butileno, que es gomoso; entre sus propiedades a destacar están la elasticidad y una buena estabilidad química [38]. El poliestireno ofrece una estructura aromática que puede sulfonarse para modificar su característica hidrofóbica haciéndola hidrofílica;

mientras que los bloques gomosos proporcionan resistencia mecánica y flexibilidad [39].

Debido a sus propiedades, el SEBS se ha combinado con otros polímeros para su aplicación en la electrónica flexible [40], en dispositivos de almacenamiento de energía por materiales de cambio de fase [41-42]. También se ha estudiado la inclusión de grupos iónicos en el SEBS, dando como resultado membranas de intercambio aniónico [39,43] y protónico con alta conductividad iónica [44-45].

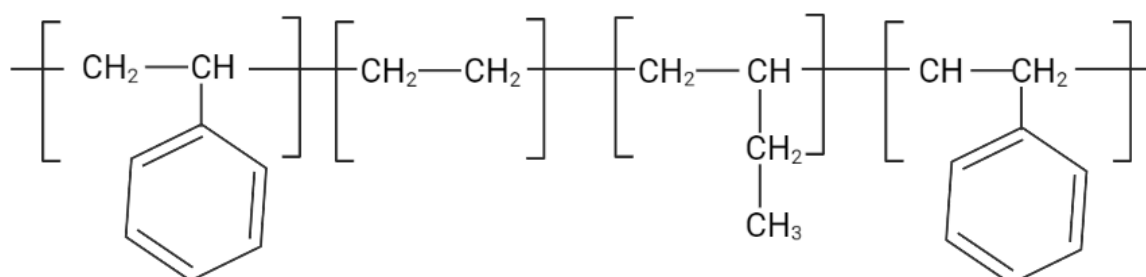


Fig 6. Estructura química del copolímero en bloque SEBS.

2.5. Análisis bibliométrico: SEBS en las celdas de combustible

Si bien la aplicación y desarrollo de las FC empezó desde los años 60's, desde entonces se han desarrollado investigaciones que buscan mejorar el desempeño de los diversos componentes implicados y así incrementar su eficiencia energética y durabilidad. A fin de conocer las tendencias de investigación en el desarrollo de las membranas de intercambio protónico utilizadas basadas en el copolímero SEBS, se generó un mapa bibliométrico con el apoyo del software de uso libre VOS Viewer. Para ello, se realizó una búsqueda por palabras clave en la base de datos Science Direct, dónde se encontraron un total de 271 artículos de investigación y revisión publicados con las palabras clave “fuel cell” “membrane” y “SEBS”.

A partir de estos resultados y con ayuda del software, se realizó un análisis por co-ocurrencias de las palabras claves utilizadas, de esta manera se determinaron las tendencias de investigación relacionadas al tema. Fueron identificadas 48 palabras que se repiten en al menos 3 artículos diferentes, las cuales fueron agrupadas en clústeres con ayuda del software. La Fig. 7 muestra el mapa bibliométrico donde se representan la densidad de las palabras comúnmente utilizadas y cómo éstas se relacionan entre sí, cada una está representada por un círculo cuyo tamaño es proporcional a la concurrencia de la palabra en dichos artículos.

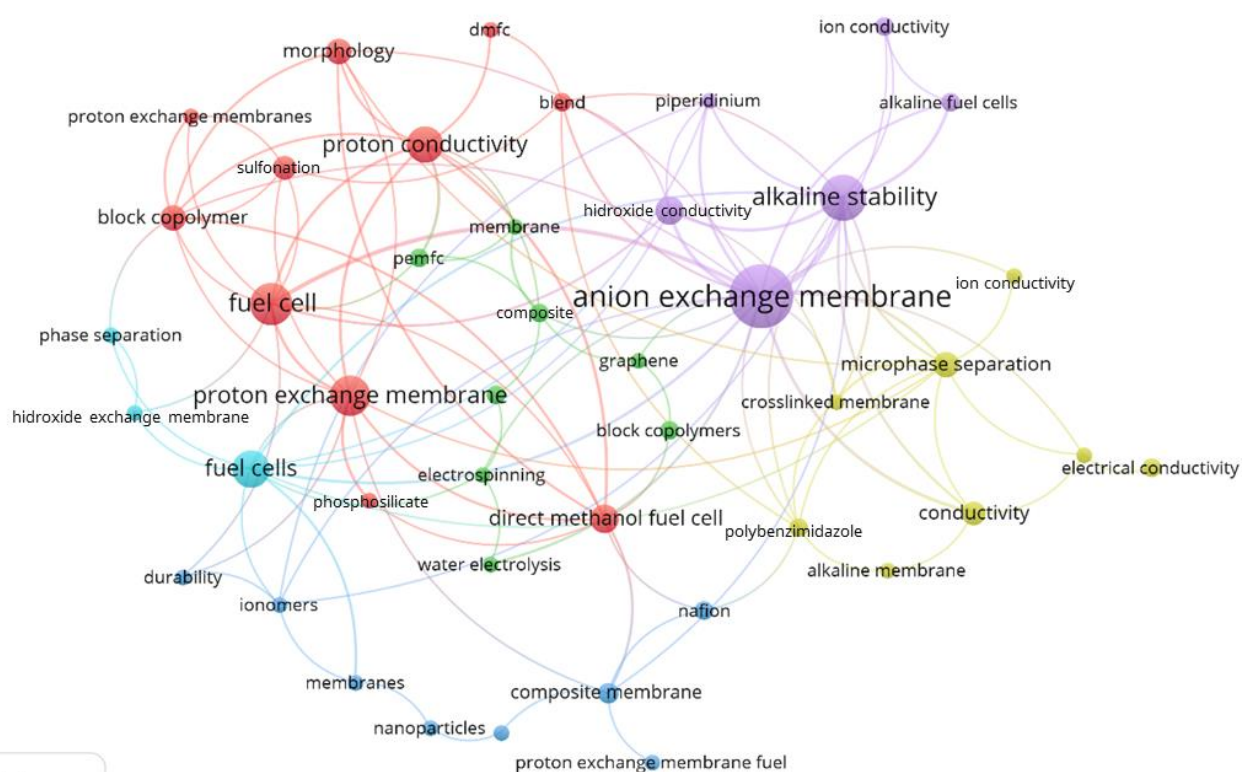


Fig 7. Visualización esquemática de la correlación de palabras clave asociadas.

Con base en la densidad de publicaciones y relaciones entre las palabras claves, se determinaron tendencias de investigación presentadas en la Tabla 1. Se observa que el copolímero SEBS ha sido de mayor interés para el desarrollo de membranas

de intercambio aniónico que para el desarrollo de membranas protónicas; en cuanto su aplicación, se observa que se ha estudiado para las AFC, PEMFC y DAFC. Así mismo, el SEBS ha sido estudiado para la generación de membranas compuestas, ya sea utilizando grafeno, nanotubos de carbono u otros polímeros.

Tabla 1. Tendencias de investigación asociadas a las principales palabras clave

Tendencia de investigación	Palabras clave
Celdas de combustible alcalinas	Membrana de intercambio aniónico, resistencia alcalina, membrana alcalina, estabilidad alcalina
Celdas de combustible de alcohol directo	Permeabilidad al metanol, permeabilidad de oxígeno, celdas de combustible de metanol.
Membranas compuestas	Compositos, entrecruzamiento, combinados, nanocompositos, copolímero en bloque, polibenzimidazol, grafeno, nanopartículas, polibenzimidazol.
Propiedades	Conductividad aniónica, conductividad protónica, retención de agua, durabilidad.

Con base en la cantidad de artículos publicados por año se generó el siguiente histograma (Fig. 8), en el cual se aprecia cómo el interés de SEBS, como membrana polimérica dentro de las celdas de combustible, ha crecido en las últimas décadas, siendo los últimos cuatro años en los cuales se ha incrementado considerablemente el número de publicaciones dentro de la base de datos Science Direct.

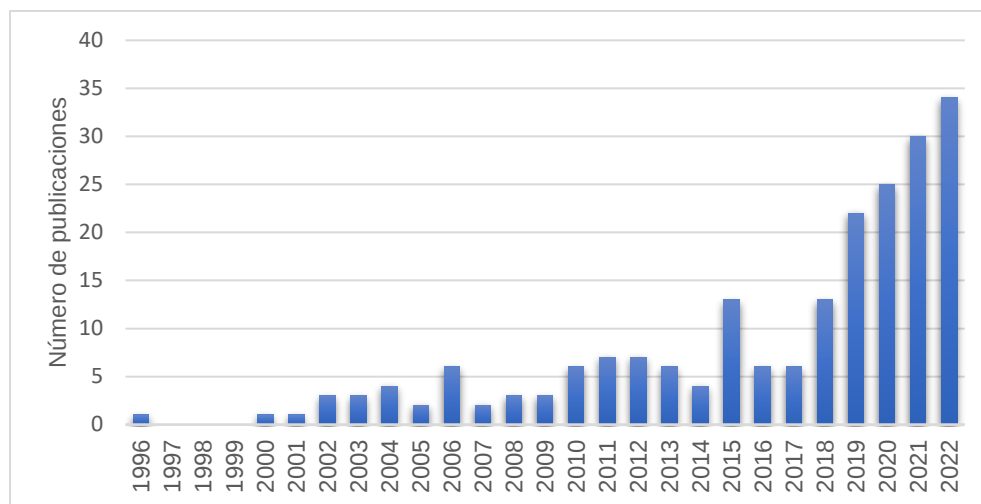


Fig 8. Publicación anual de artículos de SEBS para membranas.

Capítulo 3. Metodología experimental

3.1. Materiales y reactivos

El material base para la síntesis de los compositos es el copolímero en bloque poli(estireno-etileno-butileno-estireno) (SEBS) provisto por Dynasol (Altamira, Tamps., México), con peso molecular promedio de 118,000 g/mol y con un contenido de estireno del 30% (p/p). El tetrahidrofurano al 99% (THF) fue comprado a Sigma-Aldrich, mientras que el cloroformo (99%) y el 1,2-dicloroetano ACS (DCE) fueron adquiridos de J.T.Baker. Se utilizó Ácido Acrílico (AA) al 99% (Sigma-Aldrich) como monómero para la síntesis de los compositos. El hidróxido de sodio (98 %) se consiguió de Macron Fine Chemicals. Así mismo, se utilizó poliacrilato comercial (PAC) provisto por Aquasafe Pro (Tlalnepantla, Edo. de Méx., México).

Como agentes sulfonantes se utilizaron el ácido clorosulfónico (99%) de Sigma-Aldrich y el ácido sulfúrico (99%) de Macron Fine Chemicals. Para el proceso de titulación química se utilizó ácido clorhídrico al 37.4 % provisto por Fermont. Durante la polimerización del AA se utilizó Azo-Isobutironitrilo, conocido como Vazo 64 (Du Pont) como iniciador y Metilenbisacrilamida (99%) de Alfa Aesar como agente entrecruzante. Por último, el material cerámico utilizado en este trabajo fue la sílice pirogénica hidrófila (SiO_2 coloidal) AEROSIL 200 provisto por Evonik, con un área superficial de 200 m²/g.

3.2. Formación de membranas y sulfonación del copolímero SEBS

Para conseguir conductividad protónica en el copolímero SEBS es necesario sulfonarlo, con la finalidad de incorporar el grupo sulfónico en el anillo aromático de los bloques de poliestireno. Para ello, se probaron dos metodologías diferentes. La

metodología 1 consistió en disolver el polímero en cloroformo y a continuación se agregó lentamente el agente sulfonante (CSA o H_2SO_4), preparado en una concentración de 0.1M en cloroformo. La cantidad añadida de cada ácido fue la necesaria para obtener un grado de sulfonación teórico del 20 y 40%. Una vez añadido el agente sulfonante, se mantuvo en agitación constante durante tres horas, después de este tiempo el polímero se depositó en charolas de teflón para la formación de membranas por evaporación simple, las cuales fueron debidamente lavadas con agua destilada hasta conseguir un pH casi neutro, entre 6.5 y 7.

La **metodología 2** se realizó de acuerdo a lo reportado por K. Polat [46], para ello el SEBS fue previamente disuelto en cloroformo y con ayuda de la engomadora configurada con una apertura de 0.04 pulgadas se generaron las membranas, las cuales se dejaron secar a temperatura ambiente durante toda la noche. Una vez obtenidas las membranas se realizó la sulfonación mediante inmersión en una solución ácido clorosulfónico (CSA) 0.9M en 1,2 dicloroetano, a diferentes tiempos. Terminado el tiempo de reacción establecido, las membranas fueron inmediatamente sumergidas en una solución de agua destilada y alcohol isopropílico, para posteriormente ser lavadas exhaustivamente hasta alcanzar un valor de pH neutro y luego fueron secadas a 80°C durante 2hrs. En adelante, a las membranas resultantes del proceso de sulfonación son nombradas sSEBS.

3.3. Polimerización del ácido acrílico

A fin de conocer cómo el porcentaje de entrecruzante y de neutralización influyen en el IEC del PAA, se llevó a cabo la polimerización de ácido acrílico (AA) por radicales libres con diferentes porcentajes de neutralización (0, 20 y 40%) y de entrecruzante (0, 0.25, 0.5 y 1%). La reacción fue realizada en un matraz bola de 3 bocas de 250mL, utilizando 0.1% (p/p) de iniciador con respecto al monómero. El

sistema se calentó hasta 80°C, temperatura a la cual inició la polimerización, y posteriormente se añadió la cantidad de entrecruzante requerida.

Una vez terminada la reacción, el material resultante se secó a temperatura ambiente durante dos días, y posteriormente a 80°C durante 12hrs para eliminar el remanente de humedad. Finalmente, los materiales fueron lavados con agua destilada y alcohol isopropílico para retirar el exceso de monómero residual que no haya reaccionado. Posteriormente se repitió el proceso de secado.

3.4. Síntesis de las membranas compuestas SEBS/PAA

Se utilizó poliacrilato comercial (PAC) y poli(ácido acrílico) (PAA) sin neutralizar y sintetizado acorde a la metodología descrita en la sección anterior, con la diferencia de que se utilizó glicerol y ácido p-toluensulfónico con el propósito de conseguir mejor entrecruzamiento (ver anexo A). Ambos materiales fueron pulverizados utilizando un molino de bolas de ágata FRITSCH a 250 rpm durante 65 min. Para sintetizar el compuesto primeramente se disolvió el SEBS en cloroformo y se le añadió PAA o PAC con relaciones de 1, 5 y 7% (p/p), seguidamente la solución se llevó a la engomadora para formar las membranas, y una vez seca se procedió acorde a la metodología 2 (descrita en la sección 3.2) para la sulfonación del SEBS. Para comparar el efecto de llevar a cabo un proceso de neutralización posterior a la sulfonación, una porción de las membranas con PAA ya sulfonadas se sumergieron en NaOH 0.5M durante 19 horas.

3.5. Incorporación de partículas cerámicas al SEBS

El material cerámico seleccionado fue el dióxido de silicio coloidal (SiO_2) debido a su naturaleza hidrofílica que puede promover la retención de humedad dentro de las PEM. Para ello, se disolvieron 5 g de SEBS en 25 mL de THF, posteriormente se añadió 0.5 y 0.25% p/p de SiO_2 . Las soluciones se mantuvieron en agitación constante, y para una mejor dispersión de las partículas cerámicas se utilizó una punta ultrasónica UP50H de marca Hielscher con una amplitud del 50% y ciclos de 0.5 durante 10 minutos. Una vez terminado el tiempo de sonicación se procedió a la formación de las membranas y su sulfonación tal y como se describe en el punto anterior.

3.6. Técnicas de caracterización analítica y métodos

3.6.1. Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

La caracterización por FTIR permite identificar los grupos funcionales presentes en el material, por lo que fue utilizada para corroborar la formación y/o modificación de cada material. En el caso del SEBS, el éxito o no de la sulfonación se analiza por medio de la señal ubicada en 697 cm^{-1} , la cual se asocia con los grupos sulfónicos. En el caso del PAA, esta técnica permite identificar la neutralización realizada, mientras que la formación de los compositos es corroborada tras identificar las señales características tanto del SEBS como del PAA en la membrana generada con ambos polímeros. Cada material formado fue analizado mediante FTIR con el aditamento de Reflectancia Total Atenuada (ATR), utilizando un equipo Nicolet iS10 ThermoScientific® en el intervalo de $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ con 32 conteos por muestra, a temperatura ambiente y con una resolución de 4 cm^{-1} .

3.6.2. Estabilidad térmica y grado de sulfonación

El porcentaje de anillos aromáticos sulfonados fue determinado a partir del análisis térmico-gravimétrico (TGA) realizado en un equipo Q-500 TGA (TA Instruments), utilizando una rampa de calentamiento de 10°C/min desde 40 a 800°C en atmósfera de nitrógeno de ultra alta pureza. El grado de sulfonación se cuantificó mediante el cambio de peso entre de 200 y 400 °C, puesto que este intervalo corresponde a la emisión de SO y SO₂ como producto de la descomposición del grupo sulfónico, y por tanto el porcentaje de sulfonación (GS_{TGA}) de cada muestra se calculó mediante las siguientes ecuaciones [47]:

$$GS_{TGA} = \frac{P_{polimero}}{PE - P_{SO_3}} * 100 \quad (1)$$

$$PE = \frac{P_{SO_3}}{P_{perdido} / 100} \quad (2)$$

Donde $P_{polimero}$ es el peso molecular de la unidad repetitiva del polímero que se sulfona, en este caso estireno; $P_{perdido}$ corresponde a la pérdida de peso por la descomposición del grupo sulfónico (–SO₃H); P_{SO_3} es el peso molecular de la unidad –SO₃; y PE es el peso equivalente.

3.6.3. Capacidad de retención de agua o grado de hinchamiento

Debido a que el transporte protónico tiene lugar en condiciones de humedad, es importante conocer la capacidad de retención de agua que tengan los materiales. Para esta caracterización se tomaron alrededor de 100 mg de cada material

completamente seco y fueron sumergidos en 30mL de agua destilada. En el caso de los hidrogeles de PAA se registró el cambio en su peso durante una hora con intervalos de 5 y 10 min partiendo del tiempo cero. El porcentaje o grado de hinchamiento (GH) se cuantificó con la siguiente expresión:

$$GH = \frac{W_h - W_s}{W_s} * 100 \quad (3)$$

Donde W_h y W_s representan el peso húmedo y seco de la muestra, respectivamente.

Para el caso de las membranas SEBS y sus derivados, los materiales se mantuvieron en agua destilada durante 24 horas, pasado ese tiempo se les retiró el exceso de humedad y se pesaron. La capacidad de retención de agua (o GH) fue determinado de igual manera utilizando la ecuación 3.

3.6.4. Ángulo de contacto

Se determinó el ángulo de contacto para conocer la naturaleza hidrofílica o hidrofóbica de los materiales, ya que esta técnica permite conocer si el líquido es capaz de mojar la superficie de un sólido al medir el ángulo formado entre la superficie sólida y la tangente que forma la gota, si el ángulo es mayor a 90° se considera que el material es hidrofóbico; en caso contrario, donde el ángulo es menor a 90° , se considera una superficie hidrofílica. Esta propiedad fue determinada con un goniómetro y analizada con ayuda del software OneAttension Version 1.8, realizando cinco mediciones con duración de un minuto para cada muestra.

3.6.5. Determinación de la capacidad de intercambio iónico (IEC)

3.6.5.1. Medición del IEC en SEBS

En el caso de las membranas de SEBS sulfonado (sSEBS), la determinación del IEC se realizó mediante un proceso de titulación similar al reportado por varios autores [27,48,49], el cual consiste en sumergir el material en una solución de hidróxido de sodio, permitiendo el intercambio del protón del grupo sulfónico por el catión de sodio (Na^+). Posteriormente el nadante se titula con una solución ácida, de manera que la diferencia entre el volumen de hidróxido utilizado y el volumen de ácido gastado corresponde a los iones intercambiados por el material (Fig. 9). En este trabajo, se utilizó alrededor de 200 mg de muestra seca, los cuales mantuvieron en 30 mL de solución de NaOH 0.1N con agitación constante durante 24h. Al finalizar este tiempo, se tomaron 6 mL y se llevaron a un proceso de titulación con HCl 0.05N utilizando fenolftaleína como indicador. El IEC fue calculado mediante la siguiente expresión (Ec. 4):

$$IEC = \left(\frac{C_{NaOH} * V_{NaOH} - C_{HCl} * V_{HCl} * 5}{m} \right) \quad (4)$$

Donde C_{NaOH} y C_{HCl} representan las concentraciones de NaOH y HCl respectivamente; V_{HCl} es el volumen gastado de HCl durante la titulación; V_{NaOH} es el volumen utilizado de NaOH para la inmersión de las membranas; y m es el peso seco del material.

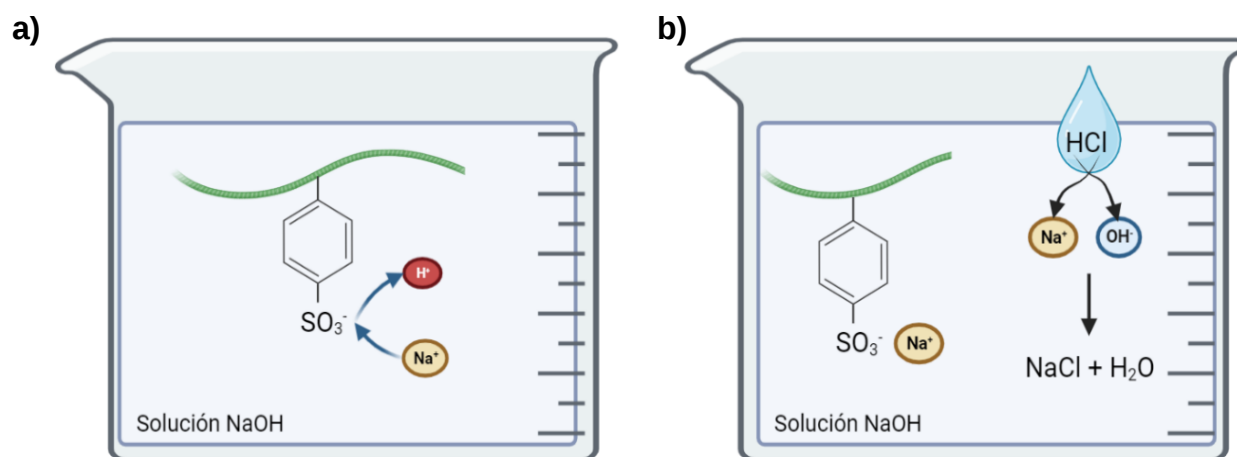


Fig 9. Interacciones iónicas involucradas durante la determinación del IEC, (a) sustitución del protón por el Na⁺ durante la inmersión y (b) neutralización con HCl del NaOH restante.

3.6.5.2. Medición del IEC en PAA

Dado que no se encontraron reportes sobre la medición del IEC únicamente para el PAA, durante el desarrollo de este proyecto se probaron dos metodologías distintas para la obtención de este parámetro.

La metodología **A** fue realizada de la misma manera en que se determinó el IEC para el sSEBS. Para la metodología **B**, se tomaron alrededor de 200 mg de cada variante de PAA y se disolvieron en 25 mL de agua destilada. Las disoluciones fueron tituladas directamente con ácido clorhídrico al 0.1N, y con ayuda del potenciómetro se realizaron gráficas del volumen gastado de HCl y el pH de la solución a fin de determinar el punto de vire. La capacidad de intercambio iónico por gramo de muestra fue determinada mediante la siguiente ecuación:

$$IEC = \frac{V_{HCl} * C_{HCl}}{m} \quad (5)$$

Donde V_{HCl} es el volumen gastado de HCl en mL para conseguir el vire; C_{HCl} es la concentración de dicho ácido (0.1meq/mL); y m es el peso en gramos de la muestra seca.

3.6.6. Conductividad protónica

La conductividad protónica se evaluó mediante espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) con un potenciostato/galvanostato Biologic SP300, aplicando corriente alterna a 1mV con frecuencia variable entre 1Hz a 1MHz. Cabe señalar que antes de realizar las mediciones, las membranas se mantuvieron en agua desionizada durante 24 horas con el fin de alcanzar el mayor grado de humedad, una vez completamente hidratadas se tomó un fragmento de 15.6 x 6 mm de cada membrana.

Inmediatamente antes de la medición se retiró el exceso de humedad y se colocó cada muestra entre dos placas de cobre los cuales fueron conectados al equipo por medio de dos caimanes, de esta manera se obtuvieron los diagramas de Nyquist para cada membrana. El arreglo utilizado para estas pruebas se presenta en la Fig. 10. La conductividad protónica σ_m , fue calculada utilizando la ecuación 6:

$$\sigma_m = \frac{L}{R_m * A} \quad (6)$$

Donde L y A son el espesor (cm) y área activa (cm²) de la membrana, para el valor de la resistencia R_m se consideró el magnitud obtenida a partir de la intersección con el eje real a altas frecuencias en el diagrama de Nyquist [1, 30, 50].

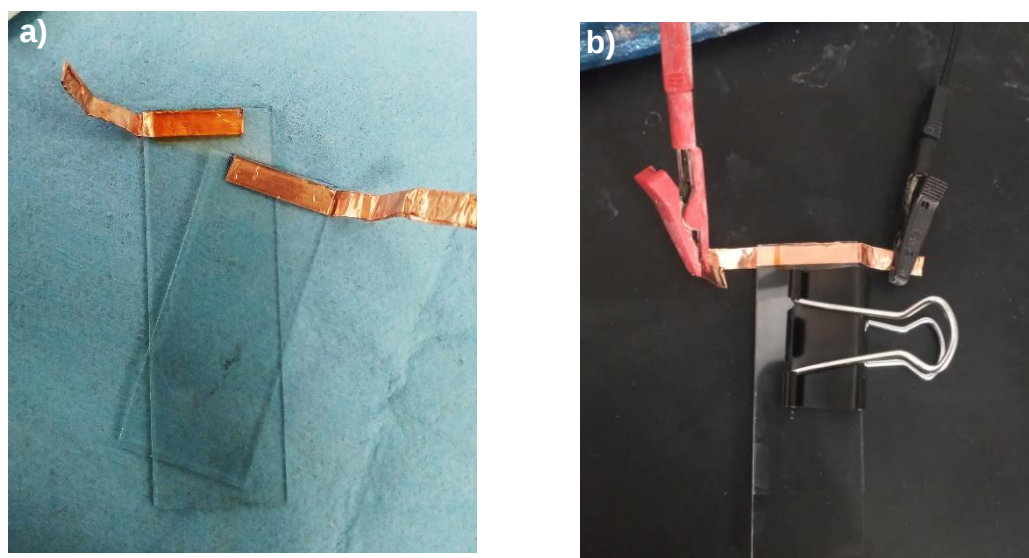


Fig 10. Arreglo utilizado para la medición por (EIS): (a) montaje de la membrana y (b) al momento de la medición.

3.6.7. Microscopía óptica

Para conocer el tamaño de partícula alcanzado durante la molienda del PAA y PAC y para observar la morfología de las membranas, se utilizó el microscopio óptico Nikon SM2800. Las imágenes captadas por este equipo fueron procesadas con ayuda del software NIS-Elements D 4.0.

3.6.8. Espectroscopía de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES)

En el caso de las membranas con óxido de silicio incorporado, se realizó la caracterización por espectrofotometría de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) con el fin de corroborar la presencia de silicio en las membranas. Para ello se tomaron 51 mg de muestra seca y se sometieron a una digestión ácida utilizando 1.5 mL de ácido nítrico, 1.5 mL de ácido clorhídrico y 200 μ L de ácido fosfórico, los tres ácidos fueron añadidos con la concentración dada por el fabricante. Las membranas se mantuvieron en agitación durante 24 horas y posteriormente se aforó a 14 mL para la caracterización de silicio en ppm.

Análisis de los resultados

4.1. Sulfonación del SEBS y sus características

4.1.1. Proceso de sulfonación

Para la sulfonación del SEBS, utilizando la **metodología 1**, se obtuvieron cuatro materiales, los cuales fueron analizados por FTIR para corroborar la incorporación de los grupos sulfónicos en el polímero. De acuerdo a la literatura, las señales que constatan la presencia de estos grupos se ubican en los intervalos de $1150 - 1250\text{ cm}^{-1}$ y de $1000 - 1100\text{ cm}^{-1}$, mientras que la señal del estireno del SEBS (presente a 697 cm^{-1}) sufre un desplazamiento debido a la inserción de los grupos sulfónicos en el anillo aromático.

Ninguno de estos cambios es observable en los espectros de la Fig. 11a, salvo en la muestra **sSEBS 20H₂SO₄** que exhibe señales nuevas en los 816 y 950 cm^{-1} , siendo esta última relacionada con estructuras aromáticas simétricas y asimétricas. Para corroborar si estos cambios se deben a la sulfonación, la muestra fue analizada por TGA (Fig. 11b) en el cual no se encontró ningún cambio en la degradación térmica del material, solamente se observa la pérdida alrededor de 400°C que corresponde al polímero SEBS, lo cual es indicativo de que la **metodología 1** es inadecuada para la sulfonación del SEBS.

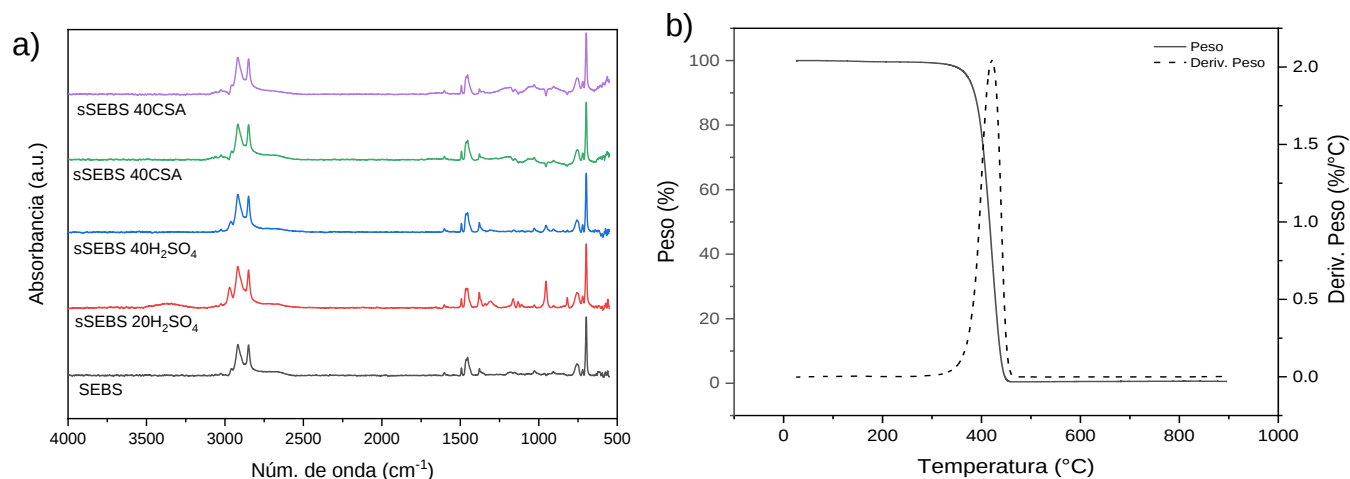


Fig 11. Análisis de las membranas obtenidas por la sulfonación mediante la metodología 1, a) espectros FTIR de las cuatro muestras y b) termograma de la muestra sSEBS 20H₂SO₄.

Por otro lado, las membranas de SEBS resultantes de la sulfonación utilizando la **metodología 2** fueron etiquetadas como **sSEBS-T**, donde “T” indica los minutos de inmersión en CSA. En el caso de las membranas generadas con esta metodología, el cambio es notoriamente visible a simple vista, puesto que la coloración de las membranas SEBS pasa de ser blanca/traslúcida a tomar un color marrón debido a la sulfonación, aumentando su tonalidad conforme transcurre el tiempo de sulfonación (Fig. 12).



Fig 12. Fotografías de las membranas SEBS (a la izquierda) y sSEBS con tiempos de sulfonación de 2, 3, 5, 10, 30 y 60 minutos (de izquierda a derecha).

Para corroborar el éxito del proceso se llevó a cabo el análisis FTIR. La Fig. 13 muestra los espectros correspondientes a las diferentes muestras, en los cuales se observa notoriamente la aparición de nuevas señales que no se observaron en el SEBS sin modificar; así mismo la señal correspondiente al anillo aromático se desplaza, confirmando así la incorporación de los grupos sulfónicos en los mismos.

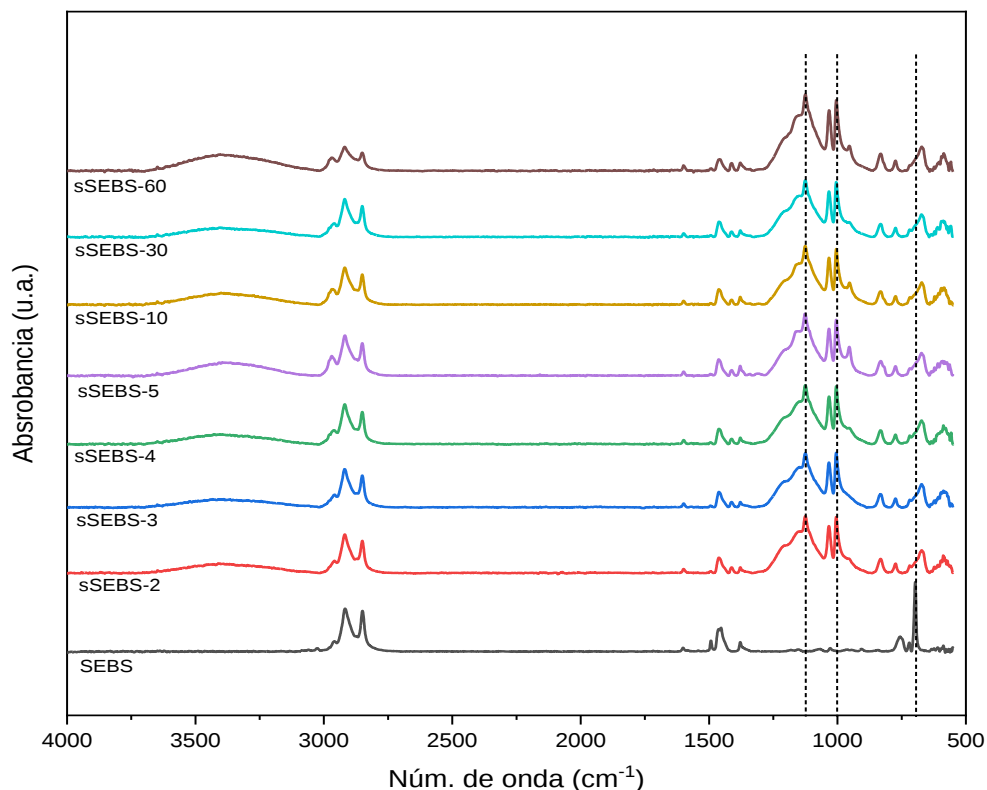


Fig 13. Espectros FTIR del SEBS sulfonado con la metodología 2.

Además de las señales asociadas a la presencia del grupo sulfónicos, se observa en los espectros de las muestras sulfonadas la aparición de una señal ancha entre 3100 y 3500 cm^{-1} la cual se asigna a hidroxilos ($-\text{OH}$) asociados con la presencia de humedad, lo cual es indicativo de mayor porcentaje de sulfonación. La interpretación espectral (asignación de señales) de cada nueva señal se detalla en la Tabla 2.

Tabla 2. Interpretación de las señales obtenidas por FTIR.

Número de onda, cm^{-1}	Grupo funcional asociado
1203	Ion sulfonato
1151	Ion sulfonato en el anillo aromático
1126	Ion sulfonato en el anillo aromático
1030	Anillo aromático sustituido
1006	Anillo aromático sustituido
833	-SH
775	Anillo aromático sustituido
672	Ion sulfonato en el anillo aromático

En lo que respecta al análisis térmico, en la Figura 14 se presenta un termograma representativo, obtenido mediante TGA, de todas estas muestras ya que presentan los mismos intervalos de pérdida de peso (para el resto de las muestras ver anexo B). En este termograma correspondiente a la muestra sSEBS-60, se observan al menos cuatro regiones de pérdida de peso. La primera de ellas es considerada desde la temperatura ambiente hasta los 150°C y se asocia a la pérdida por humedad del material.

El segundo intervalo de pérdida de peso se considera entre los 200 y 350°C , coincidiendo con emisión de vapores de óxido de azufre debido a los grupos sulfónicos incorporados en el anillo aromático del estireno, el porcentaje de pérdida correspondiente a este intervalo fue considerado para el cálculo del grado de sulfonación de las membranas. La tercera región de pérdida de peso es la de mayor proporción y tiene lugar entre los 350 a 500°C , y corresponde a la degradación del polímero (SEBS).

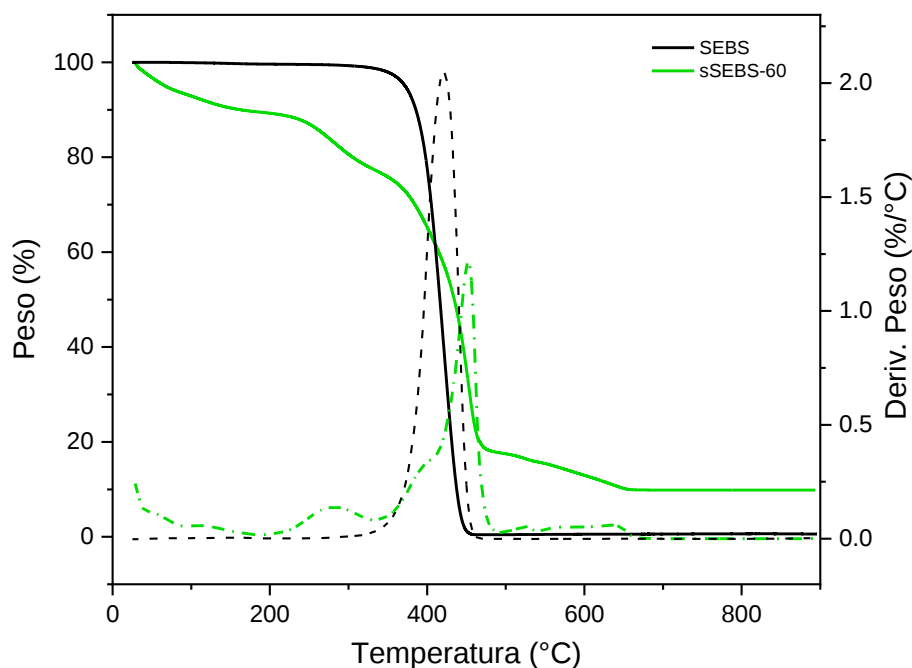


Fig 14. Termograma del SEBS y termograma representativo, obtenido mediante TGA, de todas las muestras de SEBS sulfonadas mediante la metodología 2

Por último, a partir de los 500 °C y hasta los 700°C las muestras presentan pequeñas variaciones en su peso, pérdidas que no se presentan en la muestra sin sulfonar, lo cual quiere decir que la exposición al ácido clorosulfónico está repercutiendo en la longitud de cadena del material. Es decir, ya sea únicamente el CSA o la combinación de este ácido con la temperatura generan una reacción de entrecruzamiento mediante el butileno.

A partir de los resultados obtenidos por TGA y utilizando las ecuaciones 1 y 2 se determinó el porcentaje de grupos estirenos sulfonados (Tabla 3), donde se observa que siguiendo esta metodología se logran grados de sulfonación por arriba del 5% con tan solo dos minutos de inmersión en CSA. El mayor GS_{TGA} fue de 20%, conseguido por la inmersión durante 30 minutos. Sin embargo, la membrana que fue tratada durante una hora no presentó mayor GS_{TGA} , como se esperaba, sugiriendo que con esta técnica el máximo GS_{TGA} alcanzable está alrededor del 20%,

por lo que para lograr una sulfonación mayor valdría la pena experimentar con mayores concentraciones de CSA.

Tabla 3. Grado de sulfonación de las membranas SEBS obtenido mediante TGA.

Muestra	GS_{TGA}
sSEBES-2	7.1%
sSEBES-3	10.6%
sSEBES-4	11.6%
sSEBES-5	16.8%
sSEBES-10	17.7%
sSEBES-30	19.3%
sSEBES-60	18.5%

Con base en estos resultados se continuó con el estudio de las características restantes para las membranas **sSEBES-3**, **sSEBES-5** y **sSEBES-30**. Cabe resaltar que las membranas sSEBS son térmicamente estables a temperaturas cercanas a 150°C, lo que las hace apropiadas para su aplicación en PEMFC cuya temperatura de operación oscila alrededor de los 80°C [23].

4.1.2. Capacidad de retención de agua y ángulo de contacto

El SEBS es un polímero de naturaleza hidrofóbica, lo cual es una característica indeseable para una PEM; sin embargo, al añadir los grupos sulfónicos no solo se le dota al material de conducción protónica, sino que también le provee de cierto carácter hidrofílico debido a la interacción del grupo sulfónico con las moléculas de agua, como se detectó en los espectros de infrarrojo. Para corroborar dicho cambio, se evaluó la capacidad de retención de agua y el ángulo de contacto de las membranas sulfonadas.

La Fig. 15 muestra la capacidad de retención de agua de las membranas después de 24 horas de hidratación. Es notoriamente visible cómo a mayor tiempo y grado de sulfonación las membranas son capaces de retener mayor cantidad de humedad, siendo la membrana **sSEBS-30** la que presenta el mayor porcentaje, aumentando hasta 1.5 veces el valor de su peso seco, mientras que el **sSEBS-3** solo consigue un valor cercano al 20%. Por otro lado, la membrana de **SEBS** sin sulfonar prácticamente no presenta retención de agua, ya que posterior al tiempo de evaluación aumentó tan solo 1.7 % su peso.

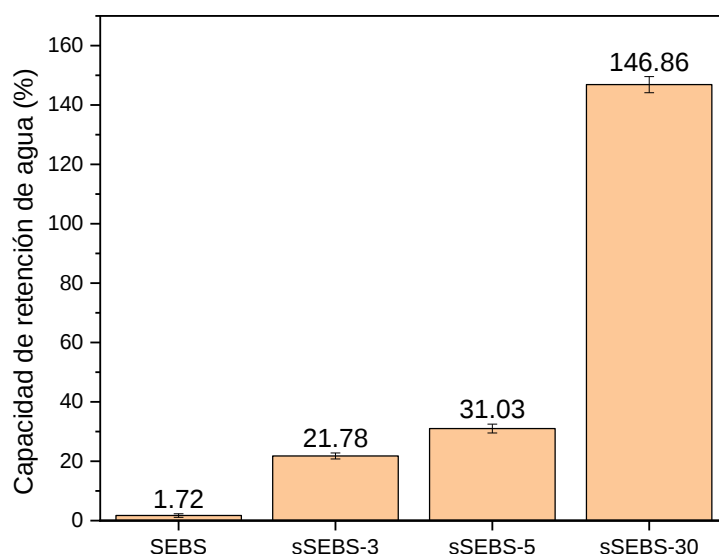


Fig 15. Capacidad de retención de agua de las membranas SEBS sulfonadas y sin sulfonar.

Estos resultados concuerdan con el ángulo de contacto de las muestras (Tabla 4), el cual se reduce tras la sulfonación evidenciando que el SEBS disminuye su naturaleza hidrofóbica. Por ejemplo, el ángulo de contacto promedio en el **SEBS** sin sulfonar fue de 80° mientras que los sSEBS tuvieron un valor de ~60°, este cambio se aprecia en la Fig. 16. El aumento en la propiedad hidrofílica es sumamente

deseable en las PEMs dado que los mecanismos de intercambio protónico dependen de la humedad en la membrana.

Tabla 4. Propiedades relacionadas a la humectabilidad de las membranas basadas en SEBS.

Material	Ángulo de contacto
SEBS	$95.6 \pm 1.2^\circ$
sSEBS-3	$64.9 \pm 4.8^\circ$
sSEBS-5	$54.2 \pm 5.7^\circ$
sSEBS-30	$61.6 \pm 5.1^\circ$

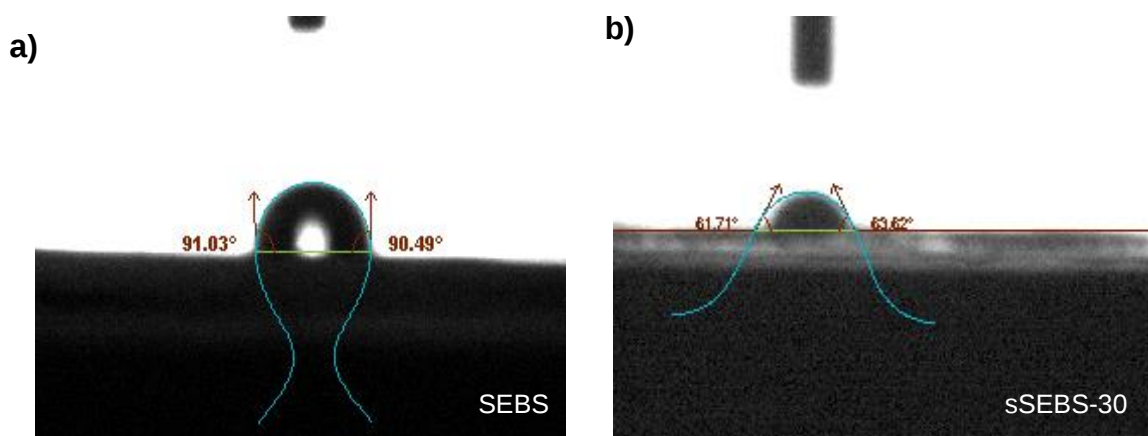


Fig 16. Mediciones del ángulo de contacto para (a) SEBS sin sulfonar y (b) sulfonado durante 30 minutos.

4.1.3. Capacidad de intercambio iónico y conductividad protónica

Tanto la capacidad de intercambio iónico (IEC) como la conductividad protónica (σ_m) son parámetros relevantes para considerar a una membrana tipo PEM adecuada

para su aplicación en celdas de combustible, ya que al compararse con los valores propios del Nafión dan una idea de la eficiencia del electrolito, misma que también se ve reflejada en la eficiencia total de la celda de combustible. Estas propiedades están relacionadas con el grado de sulfonación de las membranas, puesto que son los grupos sulfónicos los que permiten el transporte de protones y el intercambio de iones, por lo que se espera que a mayor grado de sulfonación estas propiedades aumenten.

En el caso del IEC, este razonamiento se cumple dado que el material **sSEBS-30** exhibe mayor valor en comparación con el de las muestras con menor grado de sulfonación (GS_{TGA}) (Tabla 5), mientras que el material con menor grado de sulfonación exhibe el menor valor de IEC de este grupo. Es importante mencionar que, pese a que los GS_{TGA} no fueron mayores al 20%, la capacidad de intercambio iónico en todas las membranas SEBS sulfonadas en este proyecto es mayor a los reportados para el Nafión 117, llegando incluso a duplicarlo (caso de la membrana **sSEBS-30**), confirmando así que el SEBS es una alternativa atractiva para sustituir al Nafión como membrana tipo PEM.

Tabla 5. Características del SEBS sulfonado por inmersión en CSA.

Material	IEC [meq/g]	Espesor [μm]	Conductividad protónica [mS/cm]
Nafion 117[49]	0.91	127	6.2
sSEBS-3	1.23	158	25.6
sSEBS-5	1.77	141	36.0
sSEBS-30	2.00	148	42.9

Los valores de conductividad protónica de las membranas sSEBS fueron obtenidos a partir de los diagramas Nyquist (Fig. 17), en los cuales la intersección con el eje real a altas frecuencias representa el valor de la resistencia al flujo iónico por parte

del electrolito, que en este caso se trata de la membrana protónica [1, 30, 50]. En los diagramas Nyquist se aprecia como a medida que se incrementa el tiempo de sulfonación las membranas el valor de su resistencia disminuye.

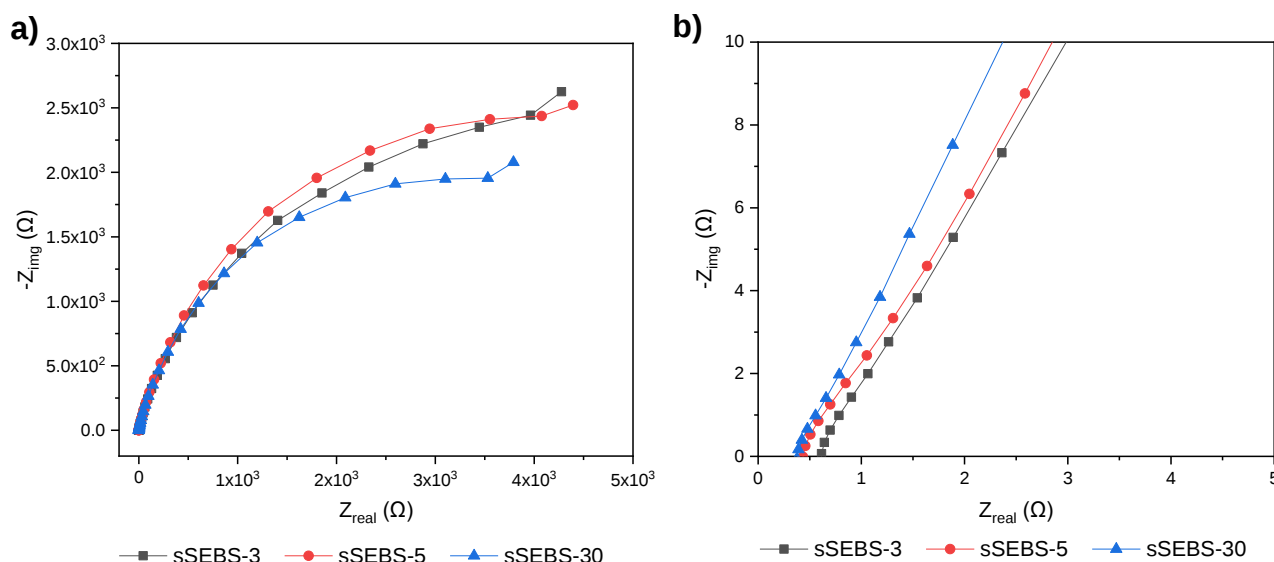


Fig 17. Diagramas de Nyquist de las membranas sSEBS: (a) diagrama completo obtenido mediante y (b) acercamiento a la región de altas frecuencias donde toma lugar la intersección con el eje real.

A partir de estas resistencias y utilizando la ecuación 6 (sección 3.6.6.) se determinó la conductividad protónica para cada muestra (Tabla 5). Se observa que esta propiedad de las membranas incrementó conforme aumentó el GS_{TGA} y para todos los casos es notoria la mejora de esta propiedad con respecto al Nafión 117, alcanzando hasta 4 y 5 veces este valor en el caso de las membranas **sSEBS-3** y **sSEBS-5** respectivamente, mientras que en el caso de la membrana **sSEBS-30** el valor aumenta a 42.9 mS/cm el cual es siete veces el valor reportado para el Nafión de acuerdo a la literatura. En base a estos resultados, de aquí en adelante se decidió trabajar con tiempos de sulfonación de 30 minutos.

4.2. Síntesis del PAA y sus características

Se obtuvieron doce materiales con distintos grados de neutralización y entrecruzamiento, lo cuales fueron etiquetados como **PAA XN_YE**, donde XN representan el X porcentaje de moles de ácido acrílico neutralizadas y YE el porcentaje Y en peso de agente entrecruzante utilizado durante la síntesis.

La Fig. 18 muestra los espectros FTIR de las muestras con diferentes grados de neutralización y debido a que el entrecruzamiento no es medible por FTIR se decidió omitir los espectros para el resto de las muestras. La neutralización del PAA se asocia con el desplazamiento de la señal asignada al estiramiento del enlace carbonilo del grupo carboxilo (1711cm^{-1}) hacia 1550cm^{-1} , promoviendo la ionización del grupo carboxilo; aunado a que aparece una señal a 870cm^{-1} , propia de las sales de ácido carboxílico (deformación de COO^-).

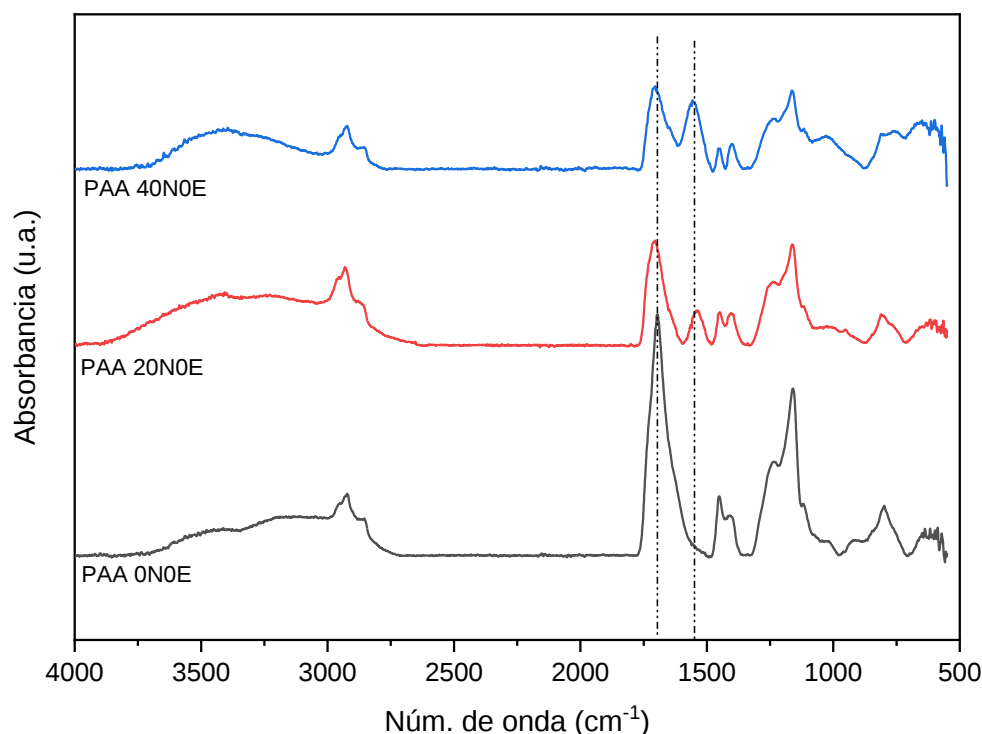


Fig 18. Espectro FTIR del PAA con diferentes grados de neutralización.

Si bien el FTIR-ATR no es una técnica cuantitativa, la intensidad de las señales es proporcional a su contenido y por tanto da una idea de la cantidad relativa de grupos funcionales, por lo que se observa cómo la señal a 1711cm^{-1} tiene mayor intensidad en el espectro **PAA 0N0E** y va disminuyendo a medida que se incrementa la neutralización, en cambio la señal a 1550cm^{-1} aumenta su intensidad al incrementar el porcentaje de neutralización. En la Fig. 19 se muestra esquemáticamente el proceso de neutralización, donde el grupo carboxilo ($-\text{COOH}$) cambia a un grupo carboxilato ($-\text{COO}^-$) que interactúa con el ion de sodio; cuando el PAA sufre este cambio se forma el compuesto conocido como poli(acrilato de sodio) (PANA).

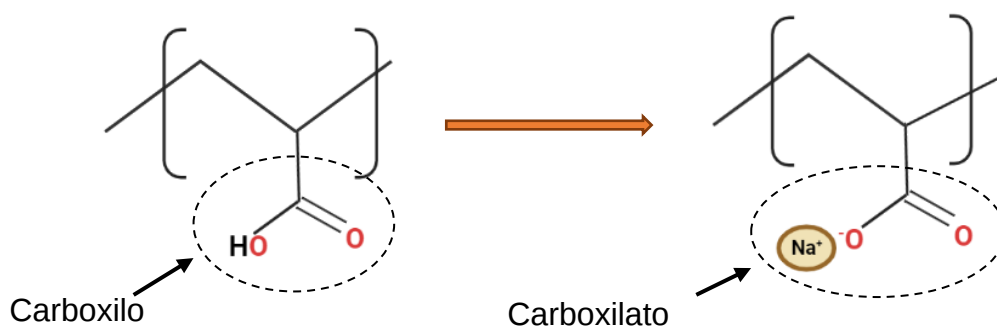


Fig 19. Esquema de la modificación estructural del PAA al neutralizarse.

4.2.1. Capacidad de intercambio iónico

Al determinar el IEC utilizando la metodología A, se encontró que las muestras PAA 0N0E no pudieron ser tituladas de este modo puesto que el pH de la solución donde se mantuvieron correspondía al de un ácido en vez de poseer pH alcalino, por lo que la titulación no pudo llevarse a cabo. Esto fue debido a que el NaOH interactuó con los iones carboxilo que no habían sido neutralizados (Fig. 20a). Este fenómeno sucedió también con los materiales neutralizados, puesto que las muestras 20N consumieron un mayor volumen de HCl que las muestras 40N, debido

a que las muestras neutralizadas al 20% contenían mayor cantidad de grupos sin neutralizar y por tanto consumieron mayor cantidad de moles de NaOH en comparación con las muestras neutralizadas al 40%. En otras palabras, con la metodología A las muestras incrementan su porcentaje de neutralización por lo que ésta no es una metodología recomendable para medir el IEC en el caso del PAA, ya que se caería en una medición errónea.

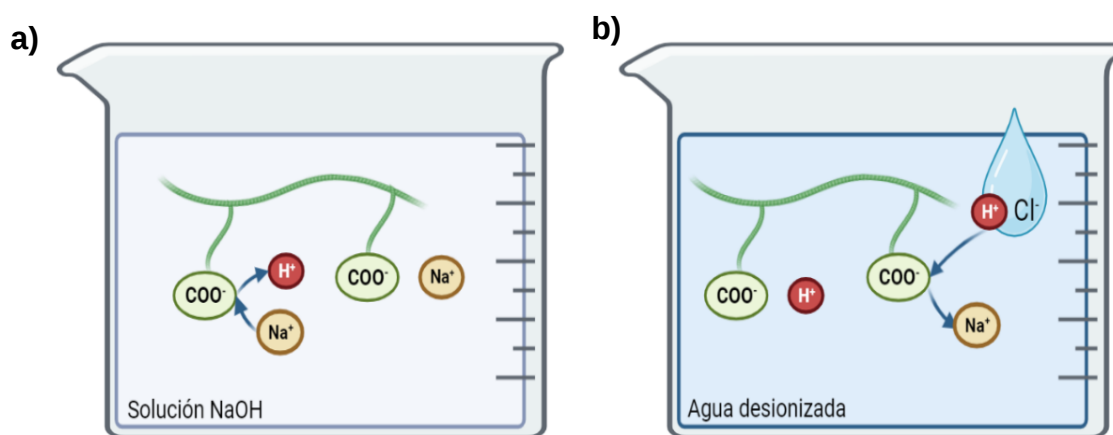


Fig 20. Interacción de los grupos funcionales del PAA con el medio utilizado durante el proceso de titulación siguiendo (a) la metodología A y (b) la metodología B.

Por otro lado, mediante la metodología B al añadir lentamente la solución de HCl se provoca el intercambio de los iones de sodio por los iones hidronio del ácido (Fig. 20b), por lo que de esta manera se pudieron obtener valores más representativos del IEC asociado a las muestras. Para el cálculo del punto de vire de las soluciones se graficó el pH de las muestras contra el volumen gastado de la solución ácida, el cual se determinó a la altura media de la distancia entre las asíntotas trazadas sobre la gráfica (Fig. 21).

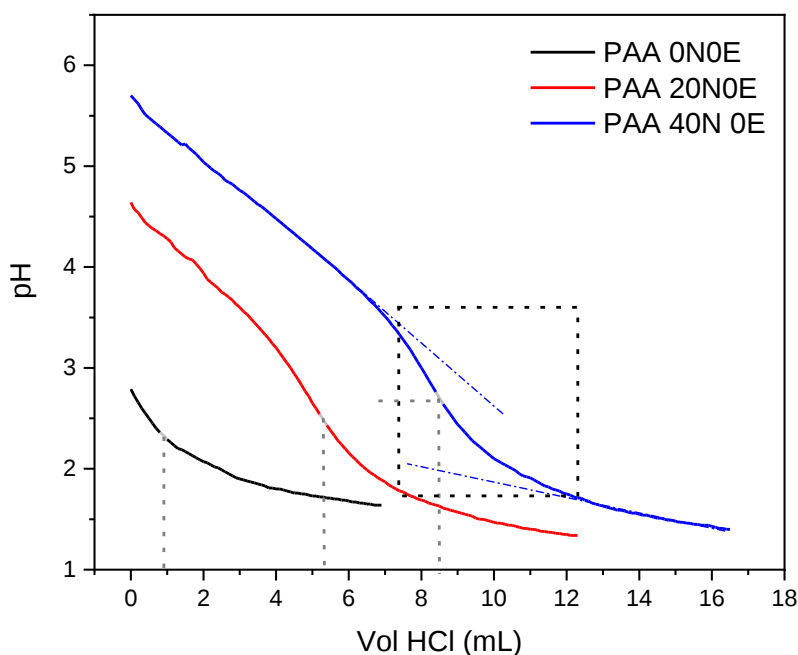


Fig 21. Gráficas pH vs volumen gastado de HCl durante la volumetría de tres muestras con diferentes grados de neutralización.

Con los valores obtenidos a partir de esta metodología se generó la gráfica que muestra cómo los valores del IEC cambian con respecto al grado de entrecruzante añadido durante la síntesis y al grado de neutralización del PAA (Fig. 22). Se observa cómo a mayor grado de neutralización el material posee mayor capacidad de intercambio protónico, puesto que el ion carboxilato confiere sitios negativos que permiten la interacción con los protones. El **PAA 0N0E** al no contar con estos grupos iónicos posee un IEC casi nulo (~ 0.2), caso contrario a los materiales **PAA 20N0E** y **PAA 40N0E**, que presentaron valores alrededor de 2 y 5 meq/mol, respectivamente; y dichos valores son notoriamente mayores al reportado para el Nafion 117 (ver Tabla 5).

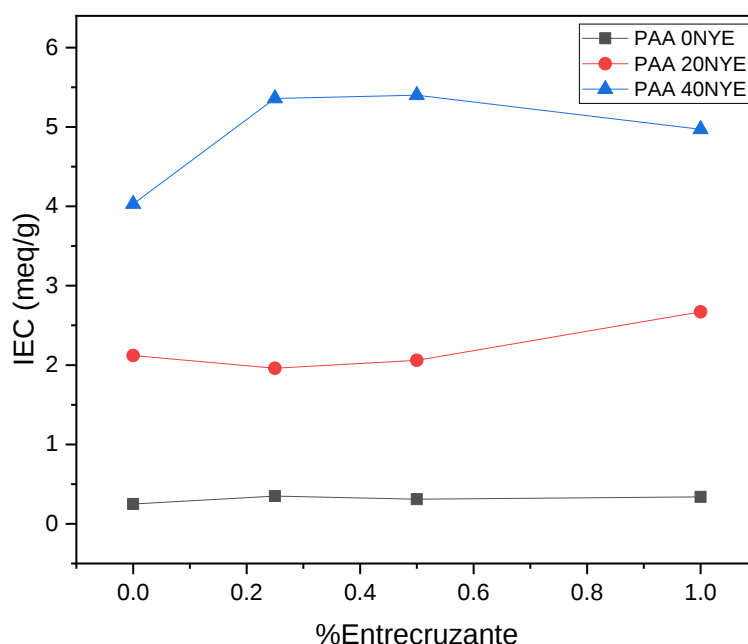


Fig 22. Variación del IEC con respecto a la neutralización y entrecruzante en las muestras de PAA.

4.2.2. Grado de hinchamiento

El PAA es conocido por su capacidad de formar hidrogeles; si sus cadenas poliméricas están correctamente reticuladas y entrecruzadas, siendo capaz de hincharse y absorber varias veces su peso en agua. Los doce materiales fueron evaluados en su capacidad de absorción de agua o grado de hinchamiento (GH), la Fig. 23 muestra los gráficos obtenidos para cada grupo de acuerdo a su grado de neutralización.

En el caso de las muestras a las cuales no se les fue añadido entrecruzante durante su síntesis, es de esperarse que el material se hinche y proceda a disolverse inmediatamente, lo cual ocurrió con los tres grados de neutralización, donde la muestra 0E comienza a perder masa a partir de los 25 minutos para el caso de las muestras PAA 40N0E y PAA 0N0E, mientras que en la muestra PAA 20N0E alcanza

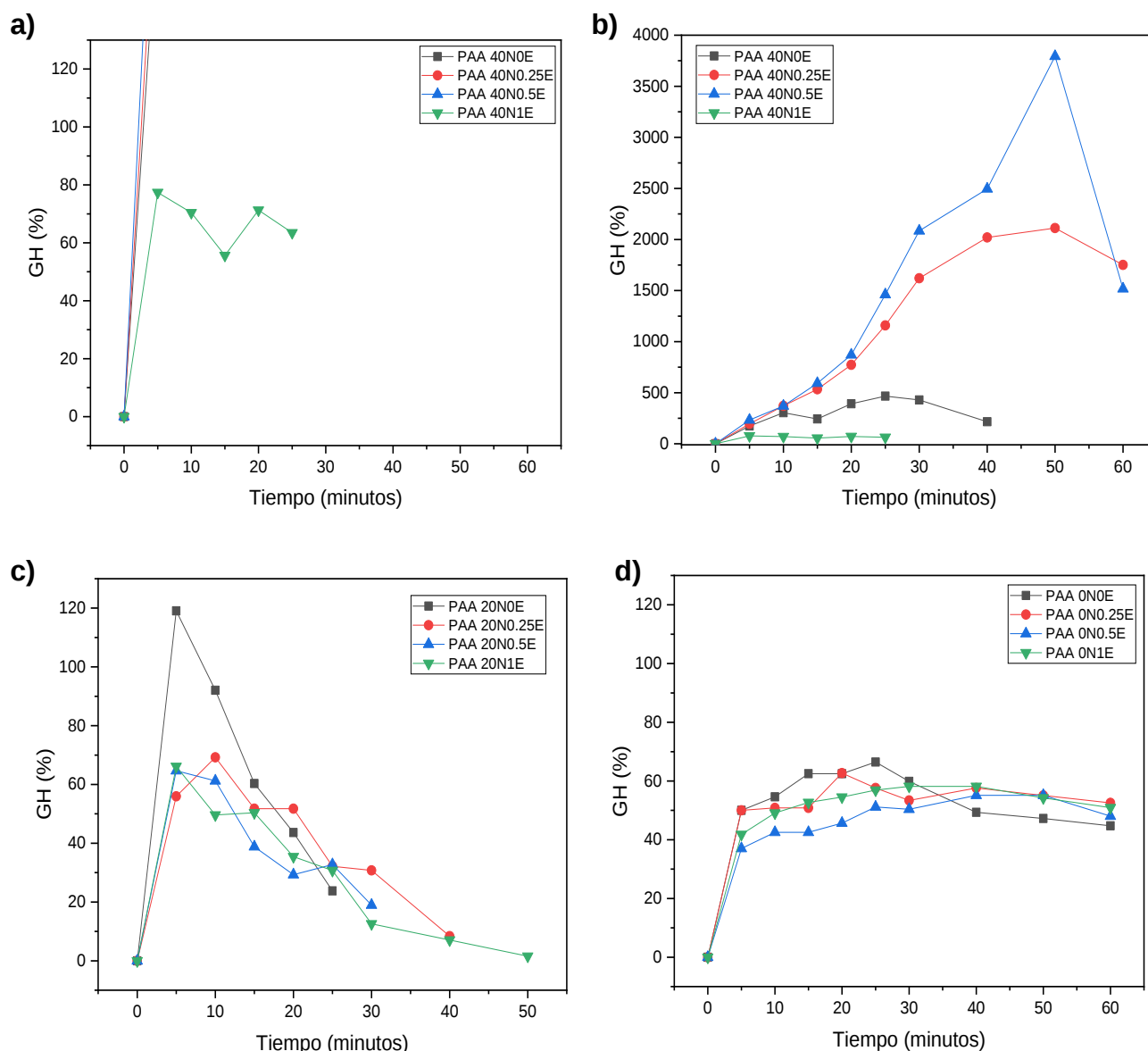


Fig 23. Porcentaje de hinchamiento de los diferentes materiales de PAA con (a) 40%, (b) 40% a mayor escala, (c) 20% y (d) 0% de neutralización.

Por otro lado, el grado de hinchamiento es mayor conforme se aumentó el porcentaje de neutralización, debido a que al incorporar el ion de sodio al grupo carboxilo del ácido acrílico (ver Fig. 19) se generan iones carboxilatos que promueven la repulsión electrostática de las cadenas poliméricas hinchando la

muestra y, en consecuencia, se permite la difusión del agua dentro del material. Esto es notable para las muestras con una neutralización del 40% (Fig. 23a y 23b) donde los hidrogeles PAA 40N0.25E y PAA 40N0.5E fueron las muestras que alcanzaron mayor GH, siendo de hasta 20 y 37 veces su peso a los 50 minutos tiempo al partir del cual los hidrogeles comenzaron a romperse más no disolverse.

Estas muestras son las que presentaron mayor IEC entre los materiales de PAA (ver sección 3.2.1), porque al hincharse y absorber agua las cadenas poliméricas se expandieron y permitieron el acceso a los sitios de interacción iónica; además, como se ha mencionado anteriormente, el intercambio protónico está fuertemente influenciado por la humedad presente dentro del material.

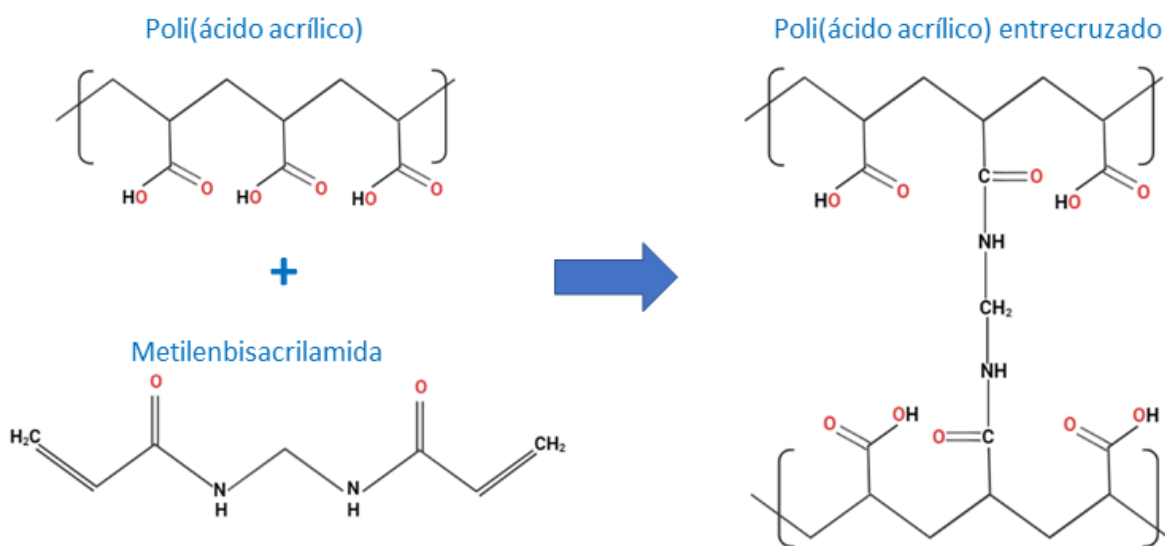


Fig 24. Representación esquemática del entrecruzamiento del PAA a través de los grupos carboxílicos.

Con este mismo razonamiento, se esperaría que las muestras PAA 20NYE (Fig. 23b) presenten valores de GH significativamente mayor a las muestras sin neutralizar; sin embargo, no es el caso puesto que las muestras exhiben un GH

similar. Esto podría deberse a un exceso de entrecruzamiento que impide a las cadenas expandirse libremente. Hay que tomar en cuenta que el enlace de entrecruzamiento se presenta en los grupos carboxilos (Fig. 24) y que las muestras PAA 20NYE poseen menor porcentaje de grupos neutralizados (en comparación con las muestras PAA 40NYE); por lo que hay mayor número de grupos carboxilos disponibles, que a su vez permiten mayor número de enlaces de entrecruzamiento, que impiden alcanzar mayores grados de hinchamiento lo que explicaría porque estas muestras no presentan un comportamiento similar al grupo PAA 40NYE (Fig. 25).

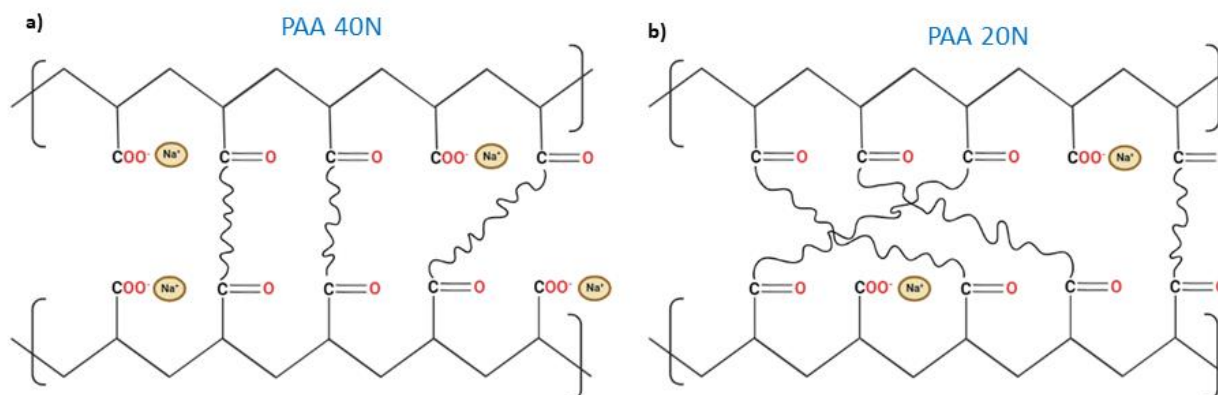


Fig 25. Esquema de las posibles estructuras de PAA 40N y PAA 20N en exceso de entrecruzante, se observa que la estructura PAA 20N contiene mayor número de enlaces de entrecruzamiento.

Por último, analizando la Fig. 23d se observa que el PAA 0NYE presenta menor hinchamiento en comparación con sus contrapartes neutralizadas, logrando aumentar alrededor del 60% en peso. Si bien la muestra PAA 0N0E absorbe alrededor de un 5% más (en comparación con las otras muestras del mismo grupo), ésta comienza su disolución a los 25min, mientras que el resto de las muestras se mantienen consistentes durante más tiempo.

4.3. Membranas compuestas

4.3.1. Tamaño de partícula PA y PAA

La Fig. 26 muestra dos de las imágenes obtenidas por microscopía óptica para los materiales (a) PAA y (b) PAC pulverizados en el molino de ágata. En ambos casos se observa una amplia distribución en el tamaño de partículas; sin embargo, se aprecia que el PAC alcanzó tamaños menores en comparación con el PAA. Estas observaciones se corroboraron al analizar diversas imágenes para ambas muestras, en las cuales se realizó la medición de la longitud de las partículas, los resultados se presentan en la Tabla 6.

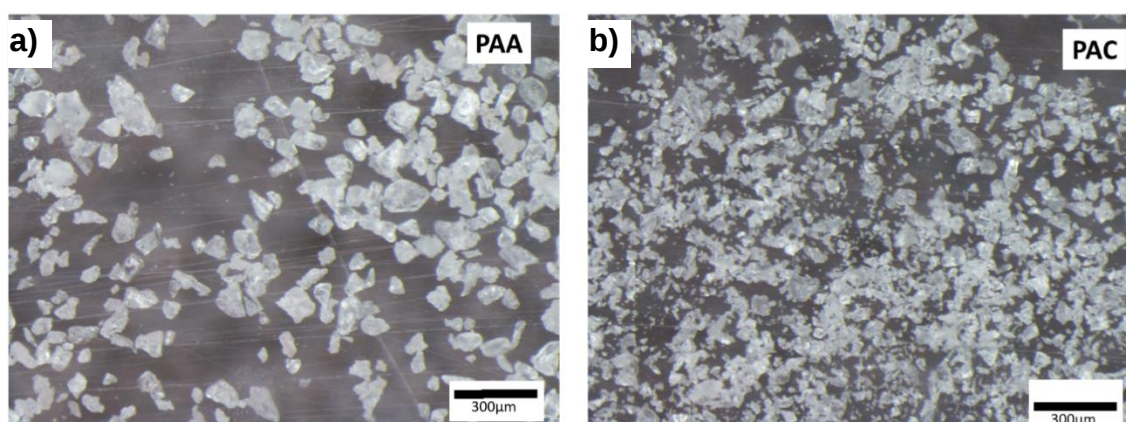


Fig 26. Fotomicrografías en 4x tomadas por microscopía óptica para las muestras (a) PAA y (b) PAC.

En el caso del PAA se tiene un tamaño promedio de 104.5 μm que es aproximadamente el doble al tamaño promedio del PAC (46.1 μm). El valor máximo medido para las partículas de PAA es de alrededor de 300 μm mientras que el valor mínimo fue aproximadamente 30 micras; lo cual, junto a la desviación estándar, señala una distribución amplia en los tamaños de partículas de esta muestra. Por otro lado, en el caso del PAC la medida máxima fue de 200 y la mínima de 10 micras,

representando los casos más extremos puesto que la mayoría de las partículas tienen una longitud entre 20 y 70 micras. Sin embargo, es importante mencionar que debido a la resolución brindada por el equipo es difícil mensurar partículas con tamaños menor a 10 micras (esto aplica para ambos materiales).

Tabla 6. Mediciones del tamaño de partícula obtenidos mediante molienda del PAA y PAC.

Material	Promedio [μm]	Desviación estándar [μm]	Valor máximo [μm]	Valor mínimo [μm]
PAA	104.5	58.8	292.8	31.85
PAC	46.1	25.5	201.5	10.1

4.3.2. Apariencia física de las membranas

En la Fig. 27 se muestran las membranas formadas a partir de SEBS y poli(ácido acrílico) (PAA) con diversas concentraciones, mientras que la Fig. 28 presenta las membranas a las que se les fue incorporado poliacrilato comercial (PAC). Tanto la presencia del PAA como de PAC es perceptible a simple vista, puesto que tienen la apariencia de pequeñas partículas incoloras y a medida que se aumenta la concentración de PAA o PAC se aumenta la densidad de las mismas en las membranas.

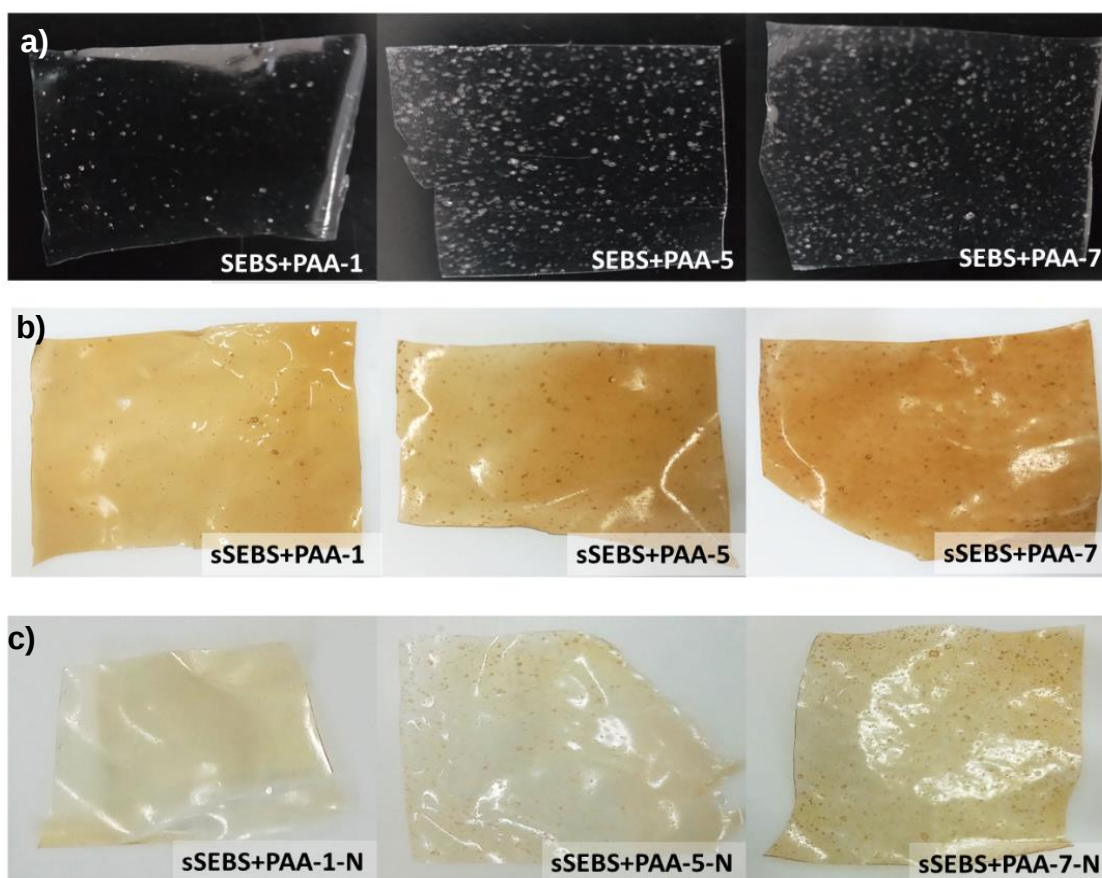


Fig 27. Fotografías de las membranas formadas a partir de SEBS y diversas concentraciones de PAA durante las etapas de síntesis: (a) sin sulfonar, (b) sulfonadas y (c) neutralizadas.

Posterior al proceso de sulfonación las membranas adquieren una coloración marrón (Fig. 27b y 28b) y se observa que la estructura de ambos polímeros no fue alterada ni degradada debido a la exposición al CSA, por lo que esta metodología fue adecuada y efectiva para el tratamiento del compuesto. Sin embargo, durante el proceso de lavado las partículas superficiales fueron desprendidas; aun así, se observa la prevalencia de la mayoría de ellas. Por último, después del proceso de neutralización las membranas **sSEBS+PAA** sufrieron un cambio en su coloración (Fig. 27c), tornándose más claras, siendo este la evidencia visual de que los iones de sodio interactúan también con los grupos sulfónicos del sSEBS.

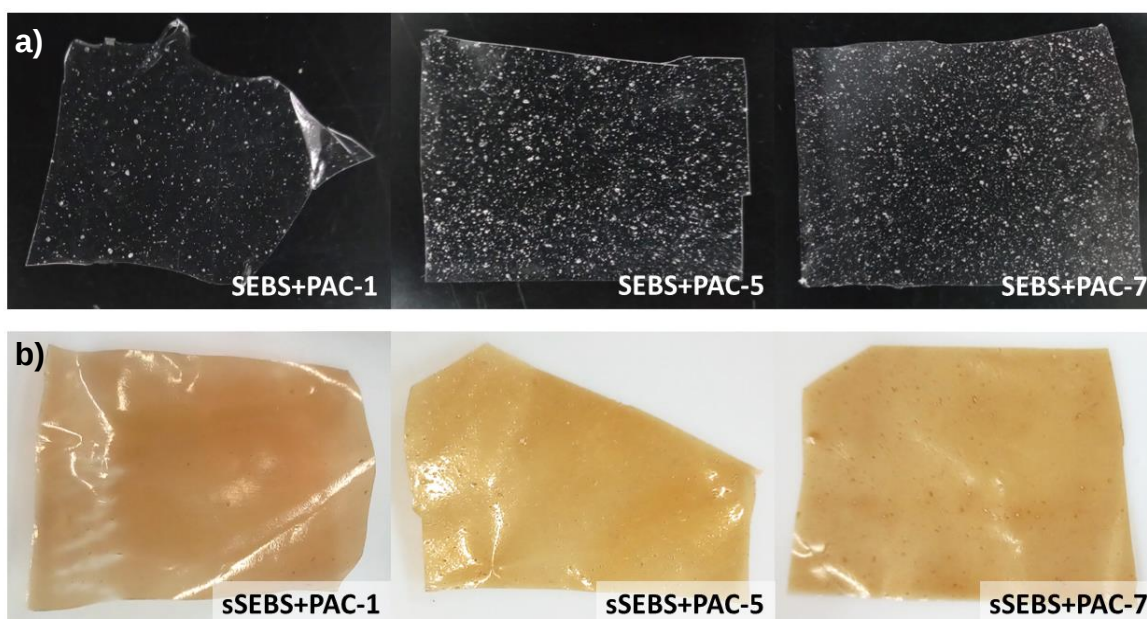


Fig 28. Fotografías de las membranas SEBS con diversas concentraciones de poliacrilato comercial (PAC) (a) sin sulfonar y (b) sulfonadas.

En la vista microscópica a 4x de las membranas (Fig. 29) se aprecia mejor la integración de las partículas de PAA y PAC dentro del SEBS, las cuales se encuentran distribuidas de manera aleatoria con diversidad de formas y tamaños. Al igual que en las fotografías, a mayor concentración de polímero añadido se observa mayor número de partículas en el área sin llegar a una sobre saturación de la misma.

Las membranas presentan homogeneidad en su macroestructura física, puesto que no se observan fisuras ni discontinuidad en la presencia de PAA o PAC. De igual manera, se distingue rugosidad en la superficie del SEBS, así como pequeñas burbujas de aire atrapado dentro de las membranas. A esta resolución no se logra divisar la presencia de poros ni de canales hidrofílicos, por lo que se precisa de mayor resolución para poder caracterizar esta propiedad de las membranas.

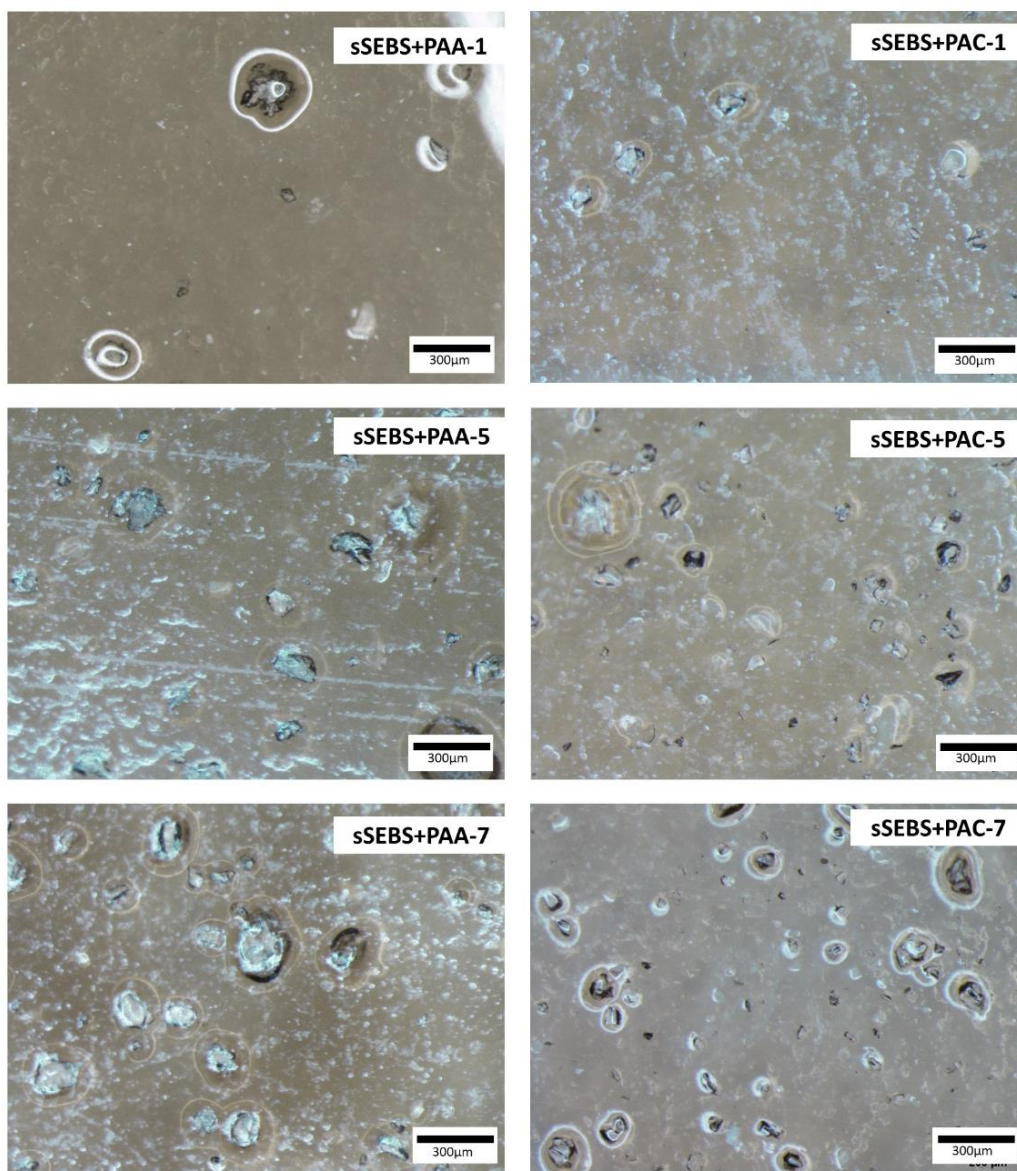


Fig 29. Fotomicrográficas de las membranas SEBS con diversas concentraciones de PAA y PAC.

4.3.3. Análisis FTIR

La identificación de los grupos funcionales presentes en las membranas compuestas por SEBS y los polímeros PAA (Fig. 30a) y PAC (Fig. 30b) se realizó mediante FTIR-ATR. En ambos casos se contrastaron con las señales individuales

correspondientes a los polímeros que las conforman, considerando que las señales tanto del PAA como del PAC son mínimas debido que representan un porcentaje en peso menor dentro de los materiales. En la Fig. 30 se muestran los espectros correspondientes solo a las membranas con un contenido de 7% (de PAA o PAC) debido a que los espectros para las membranas con otras concentraciones del mismo grupo presentan las mismas señales, por lo que se consideran estos espectros como representativos de todas las muestras.

El espectro del PAA (Fig. 30a) exhibe las señales características del ácido carboxílico: el estiramiento del enlace $C=O$ a 1700 cm^{-1} y del enlace $C-O$ a 1156 cm^{-1} , siendo esta última la más evidente en el material compuesto. En el caso de los espectros del PAC (Fig. 30b), se identificaron las señales correspondientes a un poli(ácido acrílico) neutralizado, es decir un poliacrilato, en vista de exhibe una señal atenuada a 1700 cm^{-1} (grupo carboxilo) y una señal a 1556 cm^{-1} (grupo carboxilato); así como la señal a 1264 cm^{-1} , la cual tiene cabida a la región asociada al estiramiento del $C-O$. Al igual que en el caso anterior, esta última señal es evidencia de la presencia del PAC en el SEBS.

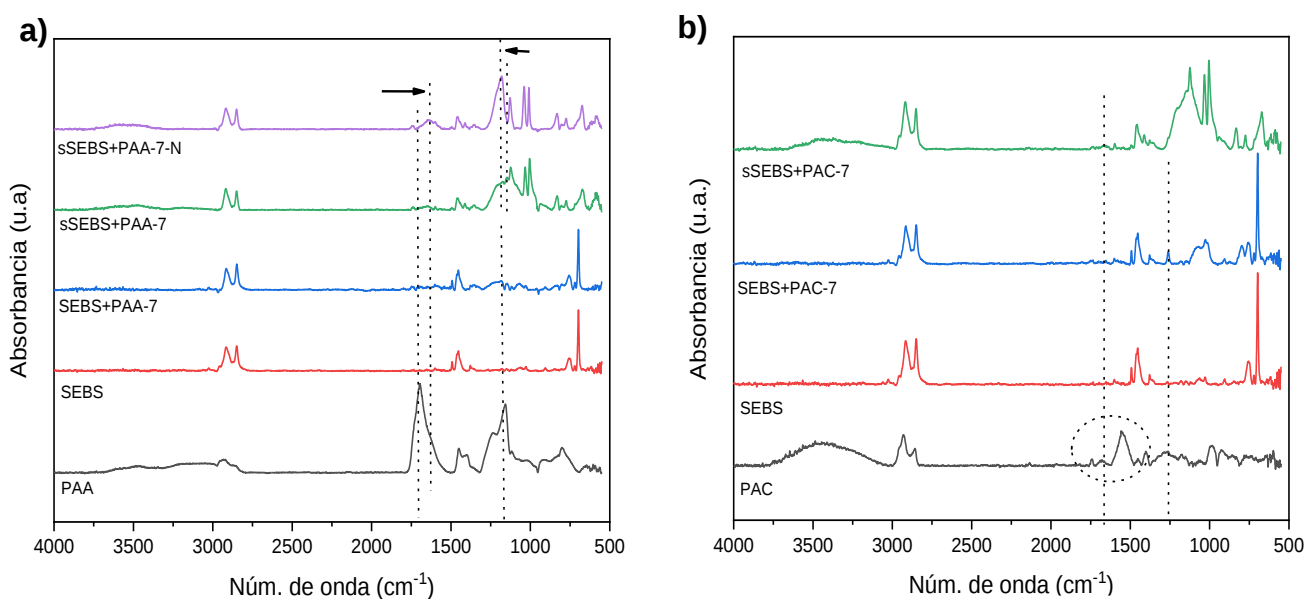


Fig 30. Espectros FTIR de las membranas (a) SEBS+PAA y (b) SEBS+PAC.

En ambos grupos de membranas sulfonadas (**sSBESPAA-7** y **sSEBS+PAC-7**) el espectro asociado cambia, mostrando las señales características del SEBS sulfonado (ver Tabla 2). Por otro lado, en el espectro correspondiente a las membranas neutralizadas se aprecia levemente el desplazamiento de la señal a 1700 cm^{-1} hacia 1600 cm^{-1} , indicando la ionización del grupo carboxilo para formar el grupo carboxilato. Así mismo, la señal a 1146 cm^{-1} , asociada al SEBS sulfonado, se desplazó hacia 1180 cm^{-1} , lo cual es asociado al sodio incorporado en el grupo sulfónico, confirmando así que el proceso de neutralización afecta también a la estructura química del SEBS sulfonado ya que el ion de sodio desplaza el hidrógeno del grupo sulfónico tomando su lugar y formando la estructura $-\text{SO}_3\text{Na}$.

4.4. Membranas SEBS+SiO₂

Posterior a la incorporación del SiO₂ y la formación de las membranas, se obtuvieron materiales de apariencia homogénea (Fig. 31a), los cuales incluso después de la sulfonación conservan su parecido a las membranas sSEBS sin mostrar signos de disgregación. Además, con un aumento 4x (Fig. 31c y Fig. 31d) se nota la homogeneidad en su estructura, por lo que la presencia del óxido de silicio no es perceptible inclusive a esta escala. Al igual que el resto de las membranas, se observa la formación de pequeñas burbujas de aire y rugosidad en la superficie.

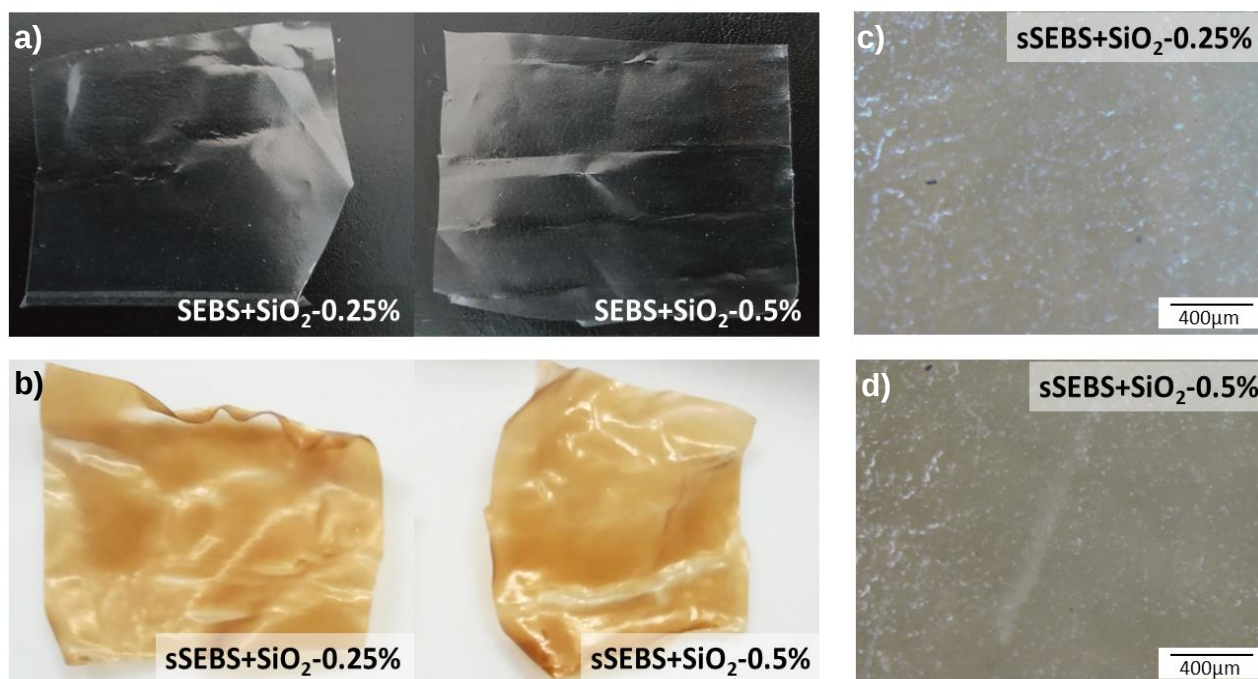


Fig 31. Imágenes de las membranas SEBS con óxido de silicio incorporadas, en vista macroscópica (a) sin sulfonar y (b) sulfonadas, con aumento 4x con SiO₂ al (c) 0.25% y al (d) 0.5% .

En la Fig. 32, se muestran los espectros obtenidos mediante FTIR para las membranas a las que se les incorporó la sílice, es importante señalar que debido a las bajas concentraciones de SiO₂ dentro de las membranas no es posible observar señales relacionadas a la estructura de este material, esto se debe a que se requiere de concentraciones mayores al 5% para poder tener una respuesta notoria por parte del material mediante esta técnica de caracterización. Por lo anterior, se decidió utilizar la caracterización de ICP-OES para corroborar o descartar la presencia de silicio en los materiales.

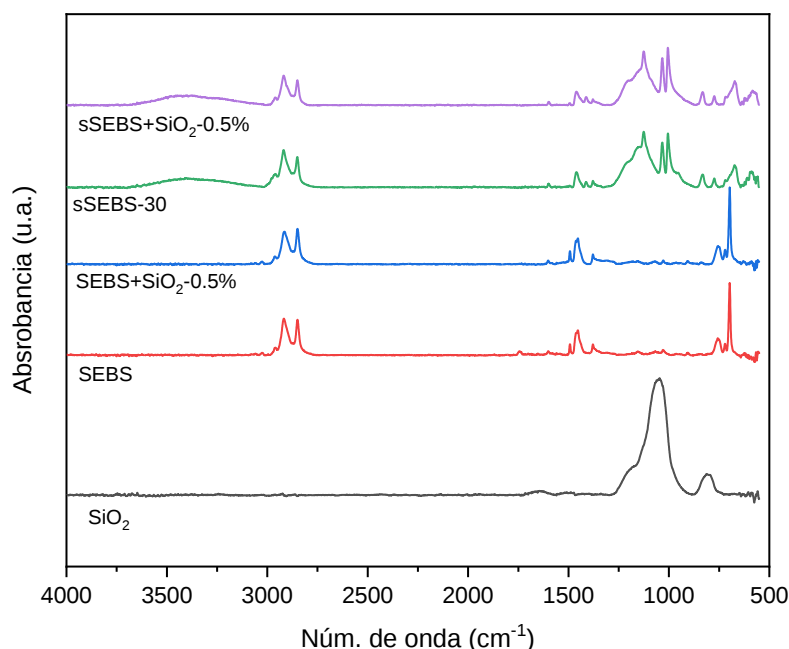


Fig 32. Espectros FTIR del óxido de silicio y de las membranas SEBS+SiO₂.

El porcentaje de silicio resultante del cálculo estequiométrico (realizado a partir de los resultados obtenidos por ICP-OES) difiere de la cantidad de silicio añadida durante la síntesis (Tabla 7). Esto puede deberse a que las membranas no se desintegraron completamente durante la preparación de la muestra previo al análisis, por lo que no se logró contabilizar el silicio total presente en el material; o bien existen pérdidas de SiO₂ durante la sulfonación y lavado posteriori. No obstante, este análisis confirma la presencia del silicio como parte de las membranas.

Tabla 7. Resultados obtenidos a partir del análisis por ICP-OES.

Material	Cantidad de muestra analizada [mg]	Cantidad de silicio [ppm]	Porcentaje total de silicio [%]	Porcentaje de SiO ₂ aproximado [%]
sSEBS+SiO ₂ -0.25%	51	1.77	0.049	0.10
sSEBS+SiO ₂ -0.5%	51	2.38	0.065	0.14

4.5. Comportamiento térmico y grado de sulfonación

El análisis termogravimétrico (TGA) permite conocer la estabilidad térmica y el grado de sulfonación (GS_{TGA}) de las membranas. En la Fig. 33 se muestran los termogramas para las muestras con base en SEBS y PAA, donde las líneas punteadas corresponden a las señales de los polímeros base y las líneas continuas a las membranas compuestas; al igual que en las secciones anteriores, se muestran únicamente las gráficas correspondientes a las muestras con un contenido del 7% de PAA. Se observa que el SEBS presenta una pequeña pérdida de masa alrededor de los 80°C, la cual corresponde a la humedad presente en la muestra, alrededor del 1%; mientras que la descomposición de las cadenas poliméricas ocurre entre los 300 – 470 °C representando el 98% de su peso.

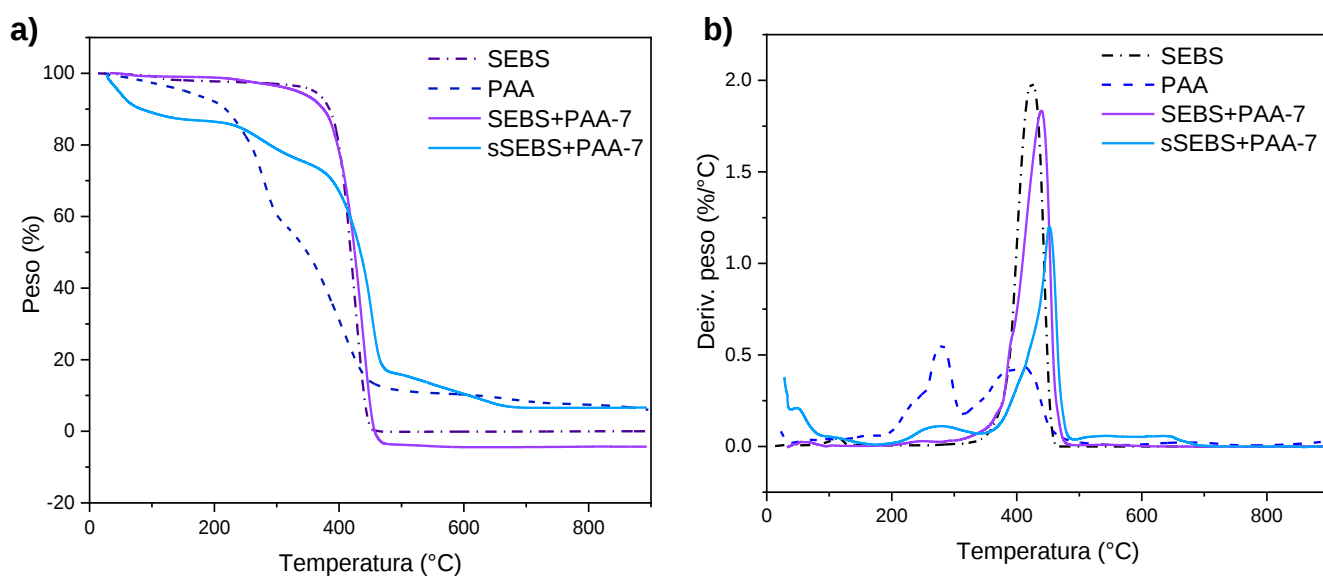


Fig 33. (a) Termogramas (TG) y (b) primera derivada (DTG) de los materiales SEBS y PAA puros, así como de las membranas compuestas por ambos polímeros.

En la señal correspondiente al PAA se aprecian los tres intervalos principales de pérdida de peso relacionados a este material [51]: el primero representa alrededor del 5% en peso del PAA y tiene lugar antes de los 150°C, el cual se relaciona con la evaporación del agua absorbida por el material; el segundo intervalo equivale a una pérdida del 38% y se ubica entre los 150 y 320°C, temperaturas a las cuales se lleva a cabo la deshidratación del ácido carboxílico para formar grupos anhídrido. El tercer intervalo simboliza la pérdida del 45% de peso y acontece entre 320-500°C, este se asocia con la degradación de las cadenas poliméricas principales que conforman al PAA. El porcentaje de masa que se degrada a partir de los 500°C es asociado con las cadenas poliméricas entrecruzadas.

Observando el termograma del material **SEBS+PAA-7** se encontró la principal pérdida de peso entre los 300 y 500 °C; así como una pequeña pérdida del 1.7% ubicada entre los 180 y 300 °C que se asocia a la deshidratación de los grupos carboxilos presentes en el PAA. Este porcentaje disminuye conforme se disminuye la concentración de PAA, siendo de 1.2% para la muestra **SEBS+PAA-5** y prácticamente imperceptible (~0.4%) para la muestra **SEBS+PAA-1**.

En lo que respecta a las membranas sulfonadas, los intervalos de peso perdido son similares a los de las membranas **sSEBS** (ver sección 4.1.1.); sin embargo, en el caso de las membranas **sSBES+PAA** hay que tomar en cuenta que el intervalo asociado a la degradación de los grupos sulfónicos coincide con el intervalo de deshidratación de los grupos carboxilo. Teniendo esto en cuenta, se restó el porcentaje asociado al PAA (determinado a partir de cada muestra sin sulfonar) del total identificado en este intervalo en las muestras sulfonadas (Tabla 8), posteriormente el grado de sulfonación por TGA (GS_{TGA}) fue calculado utilizando las ecuaciones 1 y 2 descritas en la sección 3.6.2. Se encontró que conforme aumenta la concentración de PAA presente en la membrana el GS_{TGA} tiende a disminuir, sugiriendo que el PAA obstaculiza la interacción entre el SEBS y el CSA

Tabla 8. Pesos perdidos en el intervalo 180-350 °C de las muestras sSEBS+PAA.

Material	Peso perdido entre 180-350 °C	Porcentaje asociado al PAA	Porcentaje asociado a los grupos sulfónicos	GS_{TGA}
sSEBS+PAA-1%	13.8%	0.4%	13.8%	20.1%
sSEBS+PAA-5%	13.5%	1.2%	12.3%	18.1%
sSEBS+PAA-7%	11.5%	1.7%	9.8%	14.1%

En cuanto al comportamiento térmico del poliacrilato comercial (Fig. 34), éste presenta su primera pérdida de peso antes de los 200 °C, lo que se atribuye a la humedad presente (13%). La segunda pérdida es del 10% y se asocia a la deshidratación molecular de los grupos carboxilos presentes (fracción sin neutralizar) que tiene lugar a temperaturas más altas (en comparación con el PAA) entre los 260 y 400°C. El siguiente intervalo es considerado entre los 400 y 600 °C, correspondiente a la degradación del polímero (30%). Por último, las pérdidas posteriores a los 700 °C pertenecen a la degradación de las sales que conforman al acrilato. En el caso del PAC se tiene un residuo del 30% el cual se considera como carbono irreductible.

Las membranas **SEBS+PAC** sin sulfonar, al igual que el SEBS, presentan dos pérdidas de peso: la primera antes de los 100°C asociada a la humedad presente, y la pérdida principal entre 300 y 500 °C correspondiente a la degradación de los polímeros. Si se observa detenidamente la DTG (Fig. 34b) de estas muestras, se aprecia que en el segundo intervalo considerado existe un cambio en la velocidad de pérdida de peso alrededor de los 400°C; este cambio no se observa en la gráfica del SEBS simple y se asocia a la descomposición del PAC, que comienza poco antes de los 300 °C mientras que el SEBS comienza su degradación cerca de los 320 °C.

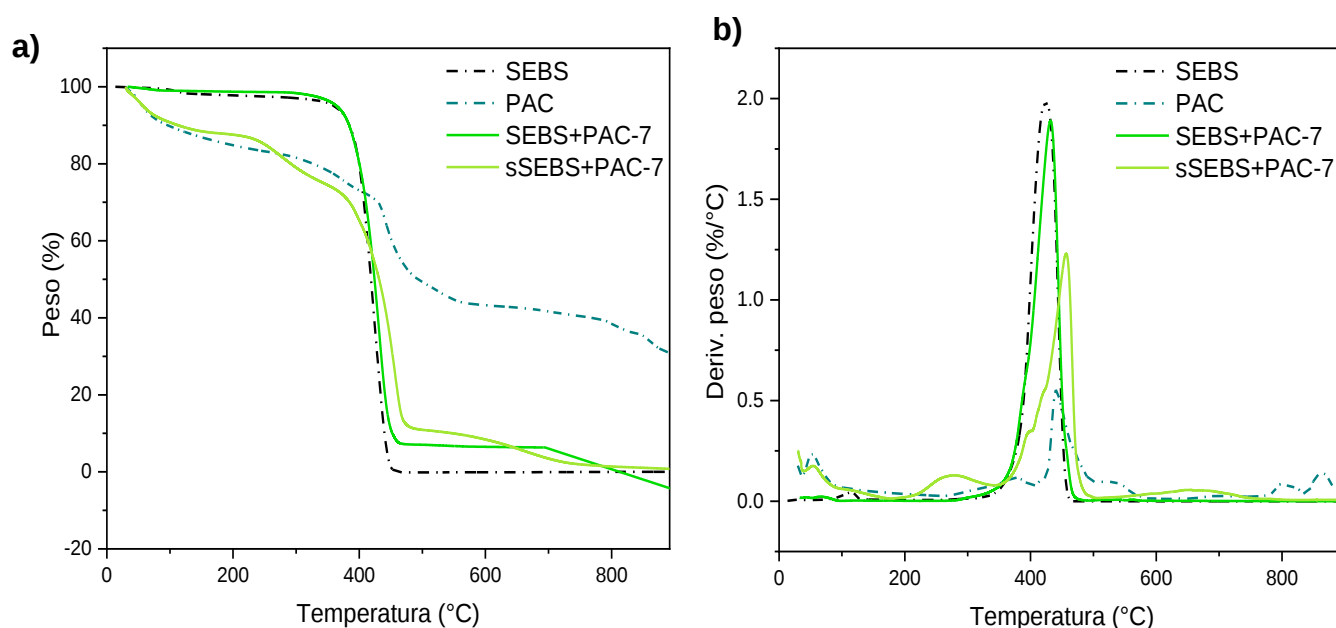


Fig 34. Curvas TG (a) y DTG (b) de los materiales conformados por SEBS y PAC.

Posterior a la sulfonación, las muestras exhiben una degradación térmica similar a la del sSEBS y a las muestras **sSEBS+PAA**. Como se mencionó anteriormente, en el termograma del PAC no se encontró ninguna pérdida que se empalme con la degradación de los grupos sulfónicos, lo cual también se observa en la señal del **SEBS+PAC-7**, por lo que el porcentaje de masa perdida entre los 200 y 300 °C de las muestras **sSEBS+PAC** fue considerado en su totalidad para el cálculo del GS_{TGA} , como se muestra en la Tabla 9.

Estos valores señalan que, a diferencia del PAA, la presencia del PAC no inhibe la sulfonación de las membranas SEBS, ya que el GS_{TGA} ronda entre los 17-19%, siendo similares al identificado para la membrana **sSEBS-30** (19%). Esta diferencia podría atribuirse al tamaño de partícula de ambos polímeros añadidos, pues hay que recordar que las partículas de PAA son el doble de grandes que las partículas de PAC, lo que ocasionaría que estas últimas no interfieren en la interacción del estireno del SEBS con el ácido clorosulfónico (CSA).

Tabla 9. Interpretación del peso perdido en el intervalo 200-350 °C de las muestras sSEBS+PAC.

Material	Peso perdido entre 200-350 °C	Porcentaje asociado al PAA	Porcentaje asociado a los grupos sulfónicos	GS_{TGA}
sSEBS+PAC-1%	11.8%	0%	13.8%	17.5%
sSEBS+PAC-5%	12.5%	0%	12.3%	18.6%
sSEBS+PAC-7%	12.6%	0%	9.8%	18.8%

Finalmente, al no añadir sílice en una cantidad significativa en peso, los termogramas de las membranas **SEBS+SiO₂** no muestran cambio alguno con respecto al SEBS, motivo por el cual fueron omitidos. En el caso de las muestras sulfonadas, éstas presentan el mismo comportamiento térmico que el **sSEBS-30** (Fig. 35). Con base en los termogramas obtenidos para estas membranas se determinó el grado de sulfonación, encontrando un porcentaje 18.8% para el material **sSEBS+SiO₂-0.25%** y 20.5% para la muestra **sSEBS+SiO₂-0.5%**, ambos se aproximan al valor asociado a la sulfonación durante treinta minutos ($GS_{TGA}=19\%$), por lo que no se encontraron elementos que indiquen una afectación del grado de sulfonación de las membranas sSEBS por parte del dióxido de silicio.

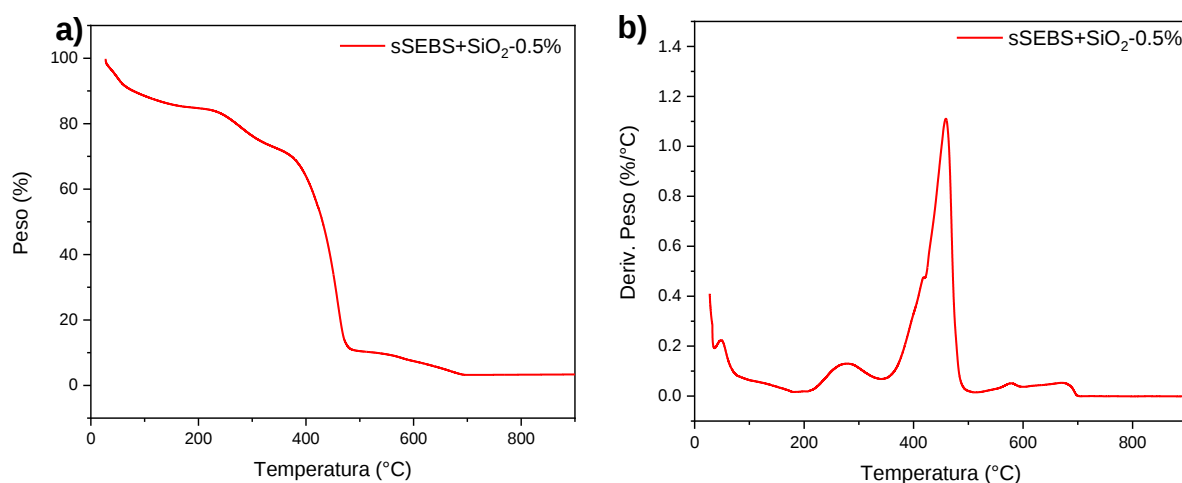


Fig 35. Termograma (a) y su derivada con respecto a la temperatura (b) representativos de las membranas sSEBS+SiO₂.

4.6. Características hidrofílicas

Al analizar la capacidad de retención de agua, en el caso de las membranas previas a la sulfonación (Fig. 36a), se encontró que la incorporación tanto del PAA como del PAC mejoran esta propiedad con tan solo el 1% de material añadido, la cual aumentó conforme se incrementó el porcentaje del segundo polímero. Esto se debe a que tanto el PAA como el PAC son hidrogeles con altas capacidades de absorción de agua. En el caso de las membranas con óxido de silicio, no se encontró una mejora significativa al añadir 0.25% del cerámico; sin embargo, al duplicar la cantidad, las membranas son capaces de retener alrededor de dos veces la cantidad que retendrían en ausencia de la sílice.

Por otro lado, en las membranas sulfonadas (Fig. 36b) con tan solo el 1% en peso de PAA o PAC incorporado, no se promueve significativamente la retención de agua, esto en comparación con la muestra que fue tratada durante el mismo tiempo de sulfonación. El aumento de esta propiedad es evidente a partir del 5% de polímero añadido. De acuerdo a los resultados de la sección 4.2.2, al neutralizar el PAA éste aumenta su capacidad de retención de agua debido a la repulsión de las cargas electrostáticas; no obstante, aparentemente este razonamiento no es aplicable al sSEBS con PAA neutralizado, ya que la cantidad de grupos ionizables seguramente es notoriamente menor que los existentes en el PAA, por lo que las membranas pertenecientes a este grupo presentaron retención de agua menor al de la muestra **sSEBS-30**.

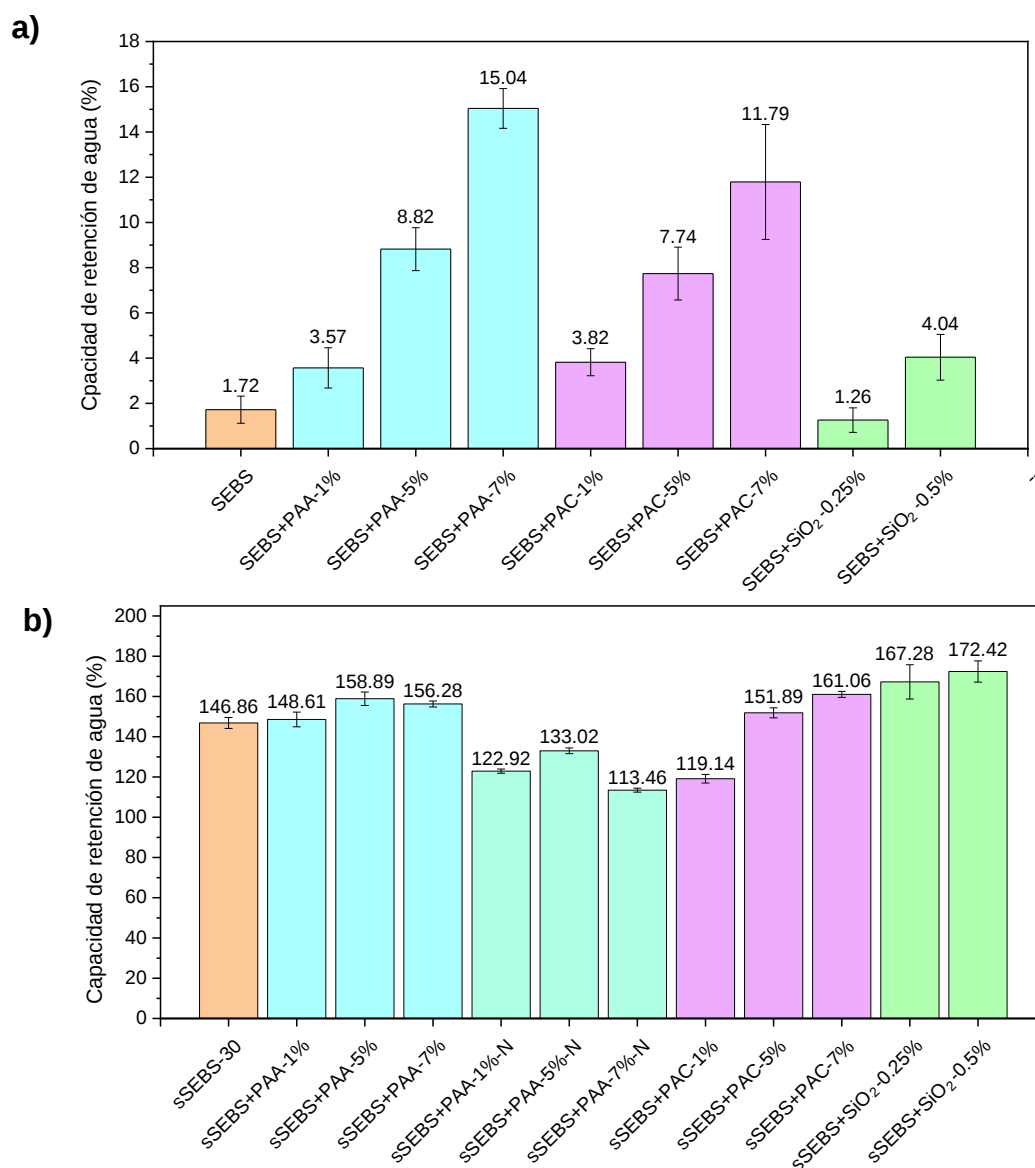


Fig 36. Capacidad de retención de agua de las membranas (a) sin sulfonar y (b) sulfonadas.

En lo referente a las membranas con SiO₂, se encontró que ambas muestras presentaron un incremento de la capacidad de retención de agua de al menos diez puntos porcentuales (tomando en cuenta el error presente en las mediciones), siendo mayor al de la mayoría de las membranas con PAA o PAC, y equiparable al

de la muestra **sSEBS+PAC-7%**, por lo que es recomendable añadir SiO_2 a las membranas con el fin de mejorar dicha propiedad.

En la Fig. 37 se muestra una medición representativa del ángulo de contacto para el caso de una membrana sin sulfonar y sulfonada; se observa como el proceso de sulfonación cambia la interacción de la superficie de la membrana con la gota de agua, pasando de un comportamiento hidrofóbico a uno hidrofílico (para el resto de las membranas ver Anexo C). Cabe señalar que las mediciones de ángulo de contacto para cada muestra fueron repetidas al menos tres veces por muestra, los valores promedios obtenidos para todas las muestras se presentan en la Fig 38.

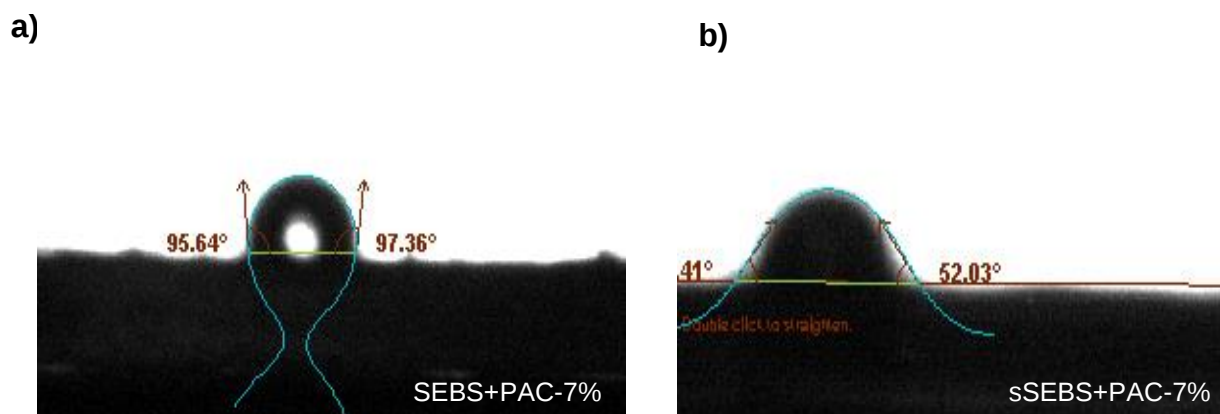


Fig 37. Medición del ángulo de contacto para una membrana (a) originalmente hidrofóbica previo a la sulfonación y (b) su cambio hidrofílico posterior a la sulfonación.

Previo a la sulfonación (Fig. 38a), se observa que las membranas con PAA y PAC no muestran un cambio evidente con respecto al SEBS dado que los valores de ángulo de contacto rondan los 90°, señalando que pese a la incorporación del hidrogel las membranas continúan con un comportamiento hidrofóbico, esto debido al tamaño de partícula del PAA y PAC es del orden de micras, por lo que no proporcionan una superficie lo suficientemente continua para que la gota cambie su interacción con la superficie de la membrana.

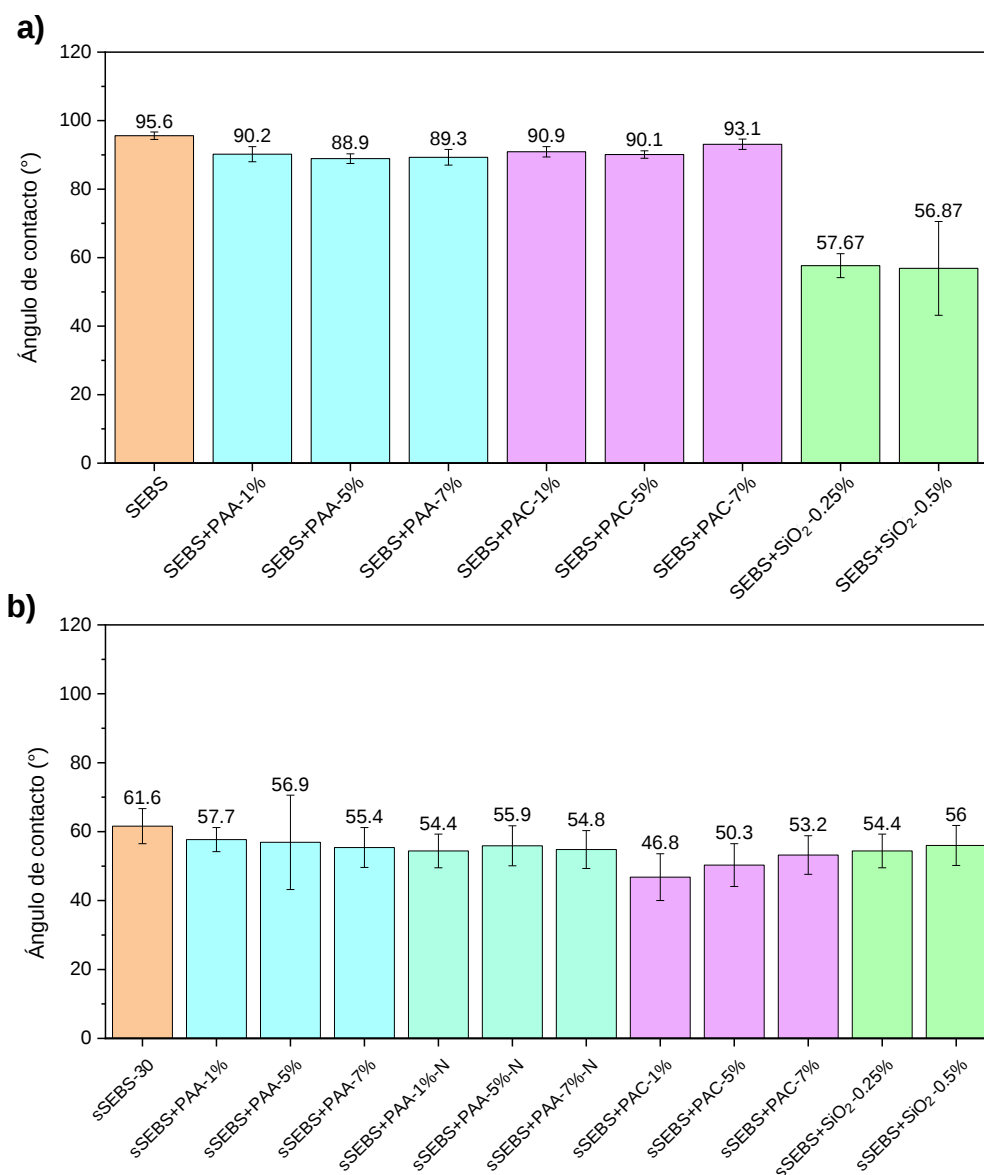


Fig 38. Ángulo de contacto de las membranas (a) sin sulfonar y (b) sulfonadas.

Por otro lado, después del tratamiento de sulfonación (y neutralización, según corresponda) las mediciones del ángulo de contacto son similares al valor determinado para la muestra **sSEBS-30** (Fig. 38b). Los promedios de las mediciones para cada grupo de muestra rondan entre los 46 a 57°, siendo menor que el promedio del sSEBS-30, hay que considerar que el error asociado para todas

las mediciones es amplio y no permite discernir si se trata de una disminución estadísticamente significativa o no.

En cuanto a las membranas con contenido de silicio (barras de color verde), éstas disminuyen su hidrofobicidad incluso antes de la sulfonación, dado que el ángulo de contacto del SEBS prístino disminuyó de 80° hasta 57° debido a la incorporación del cerámico dentro de las membranas. Del mismo modo, las membranas **sSEBS+SiO₂** exhiben ángulos de contacto ligeros pero significativamente menores al **sSEBS-30**; por lo que al igual que en las muestras sulfonadas, en cuestiones de propiedades hidrofílicas, la sílice promueve este comportamiento en las membranas SEBS de forma más evidente que el PAA o PAC, señalando de esta manera que pese a contar ya con un polímero hidrofílico, valdría la pena incorporar dentro de los composites un material cerámico que favorezca aún más esta característica.

4.7. Capacidad de intercambio iónico y conductividad protónica

La capacidad de intercambio iónico (IEC) fue determinada por volumetría con HCl después de mantener las membranas en inmersión con NaOH (metodología A); a excepción de las muestras **sSEBS-PAA-N**, las cuales se mantuvieron en una solución de HCl para intercambiar el sodio iónico (Na⁺) por un protón (H⁺) y posteriormente fueron tituladas con NaOH. La Fig. 39 muestra una comparativa de los resultados obtenidos para las diferentes membranas sintetizadas en esta sección y se contrastan con la membrana SEBS sulfonada durante la misma cantidad de tiempo (**sSEBS-30**), en este gráfico se aprecia que todas las muestras presentaron valores de IEC superiores al Nafion 117.

Comparando las barras correspondientes a las muestras con PAA (**sSEBS+PAA**) se encontró que las membranas aumentan su IEC en todos los casos, acentuándose conforme se incrementa la concentración de PAA; caso contrario a

las muestras neutralizadas (**sSEBS+PAA-N**) las cuales tienden a disminuir su IEC conforme aumenta la concentración de PAA.

Por otro lado, las muestras sintetizadas con PAC, si bien poseen valores de IEC superiores al **sSEBS-30**, no muestran una tendencia clara a incrementar o disminuir esta propiedad en relación al PAC añadido. Una posible explicación es que, pese a que el PAC posee un IEC de 3.17 meq/g, la cantidad incorporada es mínima e insuficiente para evidenciar un aumento de esta propiedad en los compositos; sin embargo, el PAC promueve la retención de agua por lo que los grupos iónicos presentes en la membrana son capaces de interactuar mejor con el NaOH disuelto, provocando el aumento del IEC para las membranas de este grupo.

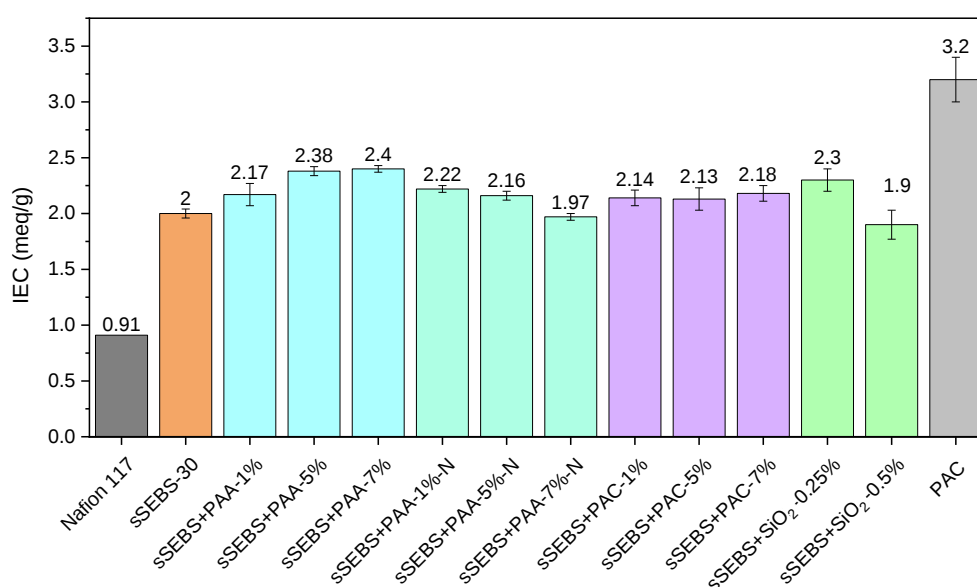


Fig 39. Capacidad de intercambio iónico de los diferentes grupos de membranas.

De la misma manera, estas interacciones podrían explicar el aumento del IEC para la muestra **sSEBS+SiO₂-0.25%**, debido que esta membrana presenta valores superiores al **sSEBS-30** y similares al de la muestra **sSEBS+PAA-7%** a pesar de que no se le incorporó grupos iónicos extras. No obstante, mayor cantidad de SiO₂ no necesariamente significa una mejora de la capacidad de intercambio, debido a que la muestra con mayor contenido de sílice exhibe menor IEC, lo cual indica que

el exceso de SiO_2 entorpece esta propiedad dentro de las membranas, quizás porque crea discontinuidades en la matriz polimérica.

En lo que respecta a la conductividad protónica de las membranas (σ_m) ésta fue calculada mediante la ecuación 6 (sección 3.6.6.), donde el valor de la resistencia iónica corresponde a la intersección con el eje real en los diagramas de Nyquist obtenidos mediante espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) (Fig. 40). De manera visual y previo al cálculo de la conductividad protónica, en los diagramas Nyquist se observa que el grupo que contiene PAA y que fue sometido a una neutralización posteriori presentan mayor resistencia al paso de iones en comparación con el sSEBS-30, lo cual se corrobora al obtener los valores σ_m para cada grupo de membranas (Fig. 41).

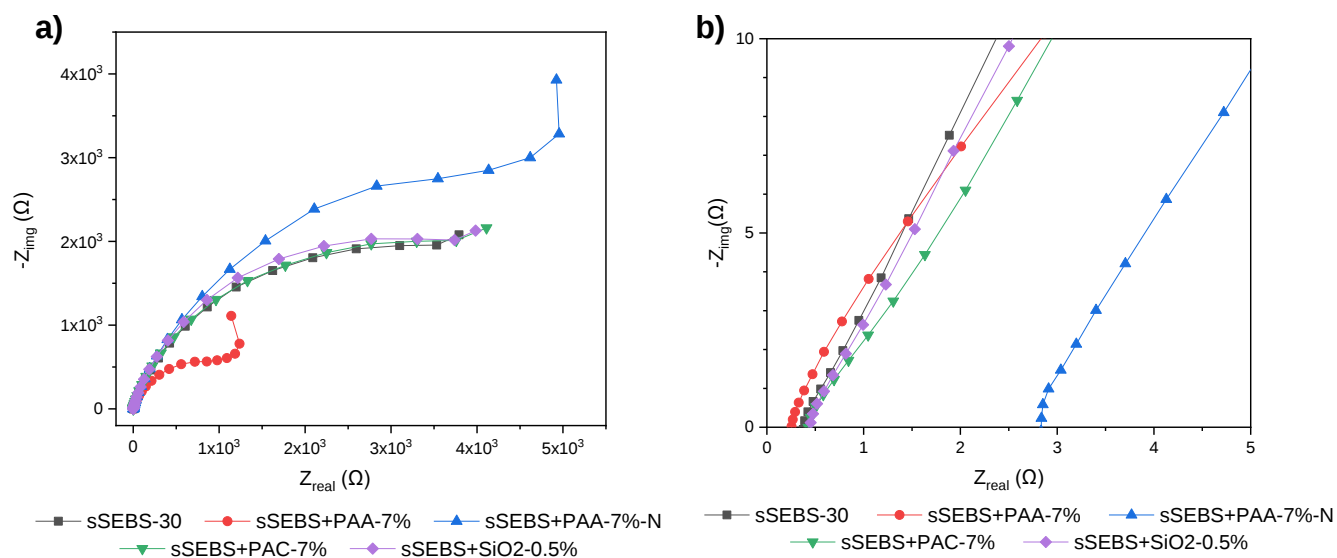


Fig 40. Diagramas Nyquist representativos para cada grupo de membranas: (a) diagrama completo y (b) acercamiento a la región de altas frecuencias donde toma lugar intersección con el eje real.

Anteriormente se ha mencionado (sección 4.1.3) que las membranas de sSEBS poseen mejor conductividad con respecto al Nafion 117. Esta propiedad aumenta aún más al añadir poli(ácido acrílico), corroborando que el grupo carboxilo también

tiene la capacidad de propiciar la conductividad de protones y actuar sinérgicamente con el grupo sulfónico. Esta sinergia es más notoria para las muestras con 5 y 7% de contenido de PAA, si bien la diferencia entre estas dos muestras no es significativa se observa una tendencia en aumento que depende del porcentaje de PAA.

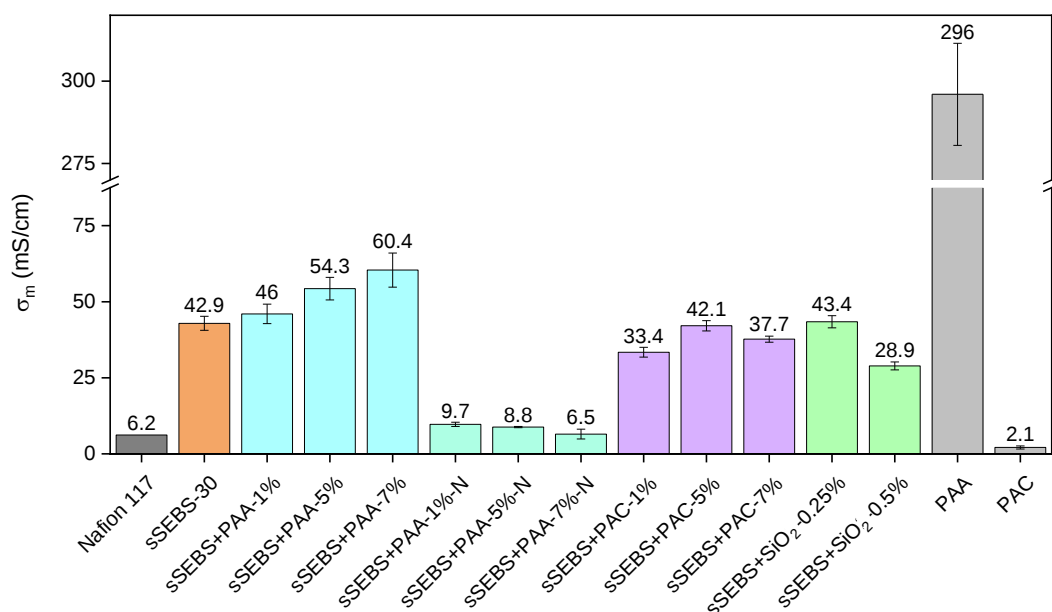


Fig 41. Conductividad protónica de las diferentes membranas evaluadas en este trabajo.

Así mismo, la conductividad protónica del PAA simple (sin neutralizar y entrecruzado con glicerol) es de alrededor de 300 mS/cm, lo que indica que efectivamente los grupos carboxilos que conforman a este polímero promueven la conductividad haciéndolo atractivo para su incorporación en membranas de intercambio protónico, ya sea en la formación de compositos, combinaciones poliméricas o redes interpenetradas; mas no de manera solitaria puesto que al ser un hidrogel es quebradizo, por lo que habría que seguir mejorando las propiedades de este polímero.

En contraste, las muestras que fueron sometidas a neutralización posterior a la sulfonación disminuyen su conductividad protónica. Como se observó en los espectros FTIR de estas muestras (ver Fig. 30a) el ion de sodio (Na^+) interactúa también con los grupos sulfónicos del sSEBS, por lo que la presencia de estas cargas positivas podría tener influencia electrostática sobre los protones, repeliéndolos y disminuyendo su conductividad a través del material.

Este mismo razonamiento es aplicable para el poliacrilato y el grupo de membranas que lo contienen, debido que al ser la versión del PAA neutralizado también posee cationes dentro su estructura, los cuales inhiben el mecanismo de transporte de protones; siendo ese el motivo por el cual el PAC posee baja conductividad protónica (incluso inferior al del Nafión 117), mientras que los materiales **sSEBS+PAC** presentan una conductividad similar a la del **sSEBS-30** en lugar de superar este valor, lo que indica que el PAA sin neutralizar es una mejor opción para conformación de las membranas PEM.

La membrana **sSEBS+SiO₂-0.25%** también presenta una conductividad protónica similar a la membrana **sSEBS-30**; sin embargo, al duplicar el contenido del cerámico esta propiedad disminuye significativamente debido a que el silicio es un material semiconductor que carece de conductividad protónica. Otra posible explicación es que pese a que las membranas poseen mejor hidratación y el mecanismo de transporte de protones acontece debido a la presencia de moléculas de agua, el contenido de agua se encarga de hidratar también a la sílice presente en la muestra, por lo que no está disponible para el transporte protónico [52], lo que reafirma que un exceso en el contenido de SiO₂ no necesariamente se traduce en la mejora de la conductividad protónica, al menos no a temperatura ambiente.

Conclusiones y perspectivas

- El copolímero SEBS y el grado de sulfonación alcanzado es sensible a la metodología de sulfonación utilizada, puesto que un exceso de agente sulfonante provoca la oxidación del material mientras que su déficit no muestra efecto alguno.
- El ácido clorosulfónico no sólo interactúa con el anillo aromático del estireno dentro del SEBS, sino que también actúa sobre el resto de la cadena poliméricas, generando el entrecruzamiento de las mismas.
- Por otro lado, el poli(ácido acrílico) es un hidrogel con propiedades atractivas para su uso dentro de las membranas de intercambio protónico; como son alta capacidad de retención de agua y la presencia de grupos funcionales que permiten el intercambio y transporte protónico.
- La capacidad de intercambio iónico del PAA no puede ser mensurada de una manera convencional como sucede con el resto de materiales comúnmente utilizados, ya que se tiene que tomar en consideración que se puede generar una reacción de neutralización del grupo carboxilo.
- El porcentaje de agente entrecruzante utilizado durante la polimerización del PAA no influye directamente en su IEC, aunque sí repercute directamente en el grado de hinchamiento, reduciéndolo a medida que es mayor, debido a una mayor densidad de entrecruzamientos de las cadenas poliméricas.
- La formación de membranas constituidas por estos dos materiales puede considerarse una alternativa al Nafion 117 para su uso como electrolito dentro de las PEMFC, ya que mejoran en al menos 2.4 veces su IEC y 10 veces su conductividad protónica.
- No es recomendable la neutralización del PAA en ninguna etapa de la síntesis, puesto que esta modificación confiere de cargas positivas que inhibe el transporte protónico.

Capítulo 5. Conclusiones y perspectivas

- Aunque la presencia PAA disminuye el grado de sulfonación del SEBS, su incorporación dentro de la membrana promueve la conductividad protónica y aumenta el IEC total del material.
- El óxido de silicio incorporado en las membranas aumenta su característica hidrofílica, aunque reduce tanto el IEC y la conductividad protónica. No obstante, este comportamiento puede cambiar con el aumento de la temperatura, por lo cual este análisis merece ser complementado con el estudio de las membranas a temperatura más elevadas.
- Con el propósito de seguir evaluando la viabilidad del uso del SEBS, PAA y SiO_2 dentro de las celdas de combustible es recomendable complementar los resultados presentados con evaluación de las propiedades mecánicas, así como el desempeño en ensambles electrodo-electrolito. Por otro lado, para obtener una membrana polimérica de estructura homogénea, se propone continuar con la búsqueda de la formación de una red interpenetrada, así como incorporar silicio dentro de los compositos.

Referencias

- [1] S. J. Peighambardoust, S. Rowshanzamir, and M. Amjadi, "Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 17, pp. 9349–9384, Sep. 2010, doi: 10.1016/J.IJHYDENE.2010.05.017.
- [2] D. J. Kim, M. J. Jo, and S. Y. Nam, "A review of polymer–nanocomposite electrolyte membranes for fuel cell application," *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 21, pp. 36–52, Jan. 2015, doi: 10.1016/J.JIEC.2014.04.030.
- [3] P. Mayana, A. V. Raviprakash, S. Mohamed Ali, and R. Mohammed, "Erosion wear behavior of polymer based hybrid composites -A review," *Mater. Today Proc.*, Nov. 2022, doi: 10.1016/J.MATPR.2022.10.263.
- [4] D. H. G. V. Sandra Milena Velásquez Restrepo, Gabriel Jaime Pelaéz Arroyave, "Uso de fibras vegetales en materiales compuestos de matriz polimérica : una revisión con miras a su aplicación en el diseño de nuevos productos Use of vegetable fibers in polymer matrix composites : a review," pp. 77–86, 2016.
- [5] M. D. Kiran, H. K. Govindaraju, B. R. Lokesh Yadhav, and N. Kumar, "Effect of various parameters on fracture toughness of polymer composites: A review," *Mater. Today Proc.*, Mar. 2023, doi: 10.1016/J.MATPR.2023.03.129.
- [6] K. Markandan and C. Q. Lai, "Fabrication, properties and applications of polymer composites additively manufactured with filler alignment control: A review," *Compos. Part B Eng.*, vol. 256, p. 110661, May 2023, doi: 10.1016/J.COMPOSITESB.2023.110661.
- [7] H. Musarurwa and N. T. Tavengwa, "Recyclable polysaccharide/stimuli-responsive polymer composites and their applications in water remediation," *Carbohydr. Polym.*, vol. 298, p. 120083, Dec. 2022, doi: 10.1016/J.CARBPOL.2022.120083.

- [8] G. R. de Almeida Neto, F. H. Matheus, C. A. Gonçalves Beatrice, D. R. Leiva, and L. A. Pessan, “Fundamentals and recent advances in polymer composites with hydride-forming metals for hydrogen storage applications,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 47, no. 80, pp. 34139–34164, Sep. 2022, doi: 10.1016/J.IJHYDENE.2022.08.004.
- [9] E. Dhandapani, S. Thangarasu, S. Ramesh, K. Ramesh, R. Vasudevan, and N. Duraisamy, “Recent development and prospective of carbonaceous material, conducting polymer and their composite electrode materials for supercapacitor — A review,” *J. Energy Storage*, vol. 52, Aug. 2022, doi: 10.1016/J.EST.2022.104937.
- [10] J. Heck, J. Goding, R. Portillo Lara, and R. Green, “The influence of physicochemical properties on the processibility of conducting polymers: A bioelectronics perspective,” *Acta Biomater.*, vol. 139, pp. 259–279, Feb. 2022, doi: 10.1016/J.ACTBIO.2021.05.052.
- [11] I. F. Sánchez Salinas, F. J. Illescas Martínez, and C. R. Muro Urista, “Modificación y caracterización de membranas poliméricas, utilizando radiación ionizante,” Feb. 2019, Accessed: Jul. 12, 2022. [Online]. Available: <https://rinacional.tecnm.mx/handle/TecNM/2674>
- [12] C. S. Barrera Sandoval and A. M. Velasco Satizabal, “Estudio de materiales post-consumo de polietileno tereftalato (PET) y polietileno de baja densidad (LDPE) y su viabilidad para la fabricación de membranas poliméricas ,” Universidad de los Andes, Bogotá, 2012. Accessed: Jul. 12, 2022. [Online]. Available: <https://repositorio.uniandes.edu.co/bitstream/handle/1992/24693/u608121.pdf?sequence=1>
- [13] A. Herrero Medina, “Desarrollo de membranas poliméricas con propiedades Antifouling,” Sep. 2010, Accessed: Jul. 12, 2022. [Online]. Available: <https://e-archivo.uc3m.es/handle/10016/10819>

- [14] G. Lluberas, G. Montes De Oca-Vásquez, D. B. Menezes, J. R. Vega-Baudrit, P. Raimonda, and M. Lopretti, "VALORIZACIÓN DE SUBPRODUCTOS DE LA INDUSTRIALIZACIÓN DE ACEITES DE SOJA Y DE LA INDUSTRIA PESQUERA PARA LA OBTENCIÓN DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS," *Rev. Iberoam. Polímeros*, vol. 20(6), pp. 279–293, 2019.
- [15] S. G. Chaudhri, B. H. Rajai, and P. S. Singh, "Preparation of ultra-thin poly(vinyl alcohol) membranes supported on polysulfone hollow fiber and their application for production of pure water from seawater," *Desalination*, vol. 367, pp. 272–284, Jul. 2015, doi: 10.1016/J.DESAL.2015.04.016.
- [16] P. S. Goh and A. F. Ismail, "A review on inorganic membranes for desalination and wastewater treatment," *Desalination*, vol. 434, pp. 60–80, May 2018, doi: 10.1016/J.DESAL.2017.07.023.
- [17] N. Melián Martel, "Caracterización y evaluación del ensuciamiento en membranas de ósmosis inversa con combinación de agentes ensuciantes," Universidad de las Palmas de Gran Canaria, 2015. [Online]. Available: https://www.researchgate.net/publication/269107473_What_is_governance/link/548173090cf22525dcb61443/download%0Ahttp://www.econ.upf.edu/~reynal/Civilwars_12December2010.pdf%0Ahttps://think-asia.org/handle/11540/8282%0Ahttps://www.jstor.org/stable/41857625
- [18] Á. P. Sánchez Cepeda, "Preparación y caracterización de membranas poliméricas electrohiladas de policaprolactona y quitosano para la liberación controlada de clorhidrato de tiamina / Preparation and Characterization of Electrospun Polymeric Membranes of Polycaprolactone and Chi," *Cienc. en Desarro.*, vol. 7, no. 2, pp. 133–152, 2016, doi: 10.19053/01217488.v7.n2.2016.4818.
- [19] R. Méndez Ares, A. Martínez García, M. González Hurtado, L. Reguera Núñez, G. Autié Castro, and T. Farías Piñeira, "Membranas poliméricas cargadas

con zeolita para su futuro empleo en la adsorción de gases contaminantes,” *Rev. Cuba. Química*, vol. 33, no. 2, pp. 2–4, 2021.

[20] S. Bandehali, H. Sanaeepur, A. Ebadi Amooghin, S. Shirazian, and S. Ramakrishna, “Biodegradable polymers for membrane separation,” *Sep. Purif. Technol.*, vol. 269, p. 118731, Aug. 2021, doi: 10.1016/J.SEPPUR.2021.118731.

[21] C. A. Solís-Carvajal, C. A. V. Pasos, and J. S. Ramírez-Navas, “Tecnología de membranas: Ultrafiltración,” *Entre Cienc. e Ing.*, vol. 11, no. 22, pp. 26–36, Nov. 2017, doi: 10.31908/19098367.3546.

[22] R. D. G. González-Huerta, M. A. Leyva, and O. Solorza-Feria, “Estudio comparativo de la reducción electrocatalítica de oxígeno sobre rutenio y su desempeño en una celda de combustible con membrana polimérica,” *Rev. la Soc. Química México*, vol. 48, no. 1, pp. 01–06, 2004.

[23] B. Sundén, “Fuel cell types - overview,” *Hydrog. Batter. Fuel Cells*, pp. 123–144, Jan. 2019, doi: 10.1016/B978-0-12-816950-6.00008-7.

[24] F. Barbir, “PEM fuel cells: Theory and prac,” *PEM Fuel Cells Theory Pr.*, pp. 1–433, Jun. 2005, doi: 10.1016/B978-0-12-078142-3.X5000-9.

[25] P. Sharma and O. P. Pandey, “Proton exchange membrane fuel cells: fundamentals, advanced technologies, and practical applications,” *PEM Fuel Cells*, pp. 1–24, Jan. 2022, doi: 10.1016/B978-0-12-823708-3.00006-7.

[26] J. I. Linares Hurtado and B. Y. Moratilla Soria, “El hidrógeno y la energía,” *El hidrógeno y la energía.*, pp. 9–50, 2007, Accessed: Jan. 31, 2023. [Online]. Available: <https://dialnet.unirioja.es/servlet/libro?codigo=285044>

[27] B. Smitha, S. Sridhar, and A. A. Khan, “Synthesis and characterization of proton conducting polymer membranes for fuel cells,” *J. Memb. Sci.*, vol. 225, no. 1–2, pp. 63–76, Nov. 2003, doi: 10.1016/S0376-7388(03)00343-0.

- [28] A. B. Yaroslavtsev and I. A. Stenina, "Current progress in membranes for fuel cells and reverse electrodialysis," *Mendeleev Commun.*, vol. 31, no. 4, pp. 423–432, Jul. 2021, doi: 10.1016/J.MENCOM.2021.07.001.
- [29] A. M. M. Martos Gómez, "Síntesis y caracterización de membranas protónicas híbridas para su aplicación en pilas de combustible poliméricas," Nov. 2015, Accessed: Jul. 12, 2022. [Online]. Available: <https://e-archivo.uc3m.es/handle/10016/22531?show=full#.Ys3ljkHeX2g.mendeley>
- [30] M. de las N. Ureña Torres, "Síntesis y caracterización de membranas poliméricas de intercambio protónico y aniónico para su aplicación como electrolitos sólidos en pilas de combustible," Carlos III de Madrid, 2019.
- [31] N. A. Mohamad Nor, M. A. Mohamed, and J. Jaafar, "Modified sulfonated polyphenylsulfone proton exchange membrane with enhanced fuel cell performance: A review," *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 116, pp. 32–59, Dec. 2022, doi: 10.1016/J.JIEC.2022.09.006.
- [32] F. J. Pinar Pérez, M. Andrés, R. Rodrigo, and J. Lobato Bajo, "Desarrollo de nuevas membranas poliméricas basadas en polibenzimidazol para su aplicación en celdas de combustible PEM de alta temperatura ," Universidad de Castilla La Mancha, 2012.
- [33] M. Sánchez Luna and V. Alonso Escobar Barrios, "Obtención de membranas poliméricas para celdas de poder," Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, San Luis Potosí, S.L.P., 2017.
- [34] M. Paidar, J. Mališ, K. Bouzek, and J. Žitka, "Behavior of Nafion membrane at elevated temperature and pressure," *Desalin. Water Treat.*, vol. 14, no. 1–3, pp. 106–111, 2010, doi: 10.5004/dwt.2010.1015.

- [35] R. M. Nauman Javed, A. Al-Othman, M. Tawalbeh, and A. G. Olabi, "Recent developments in graphene and graphene oxide materials for polymer electrolyte membrane fuel cells applications," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 168, no. January, p. 112836, 2022, doi: 10.1016/j.rser.2022.112836.
- [36] M. S. Silverstein, "Interpenetrating polymer networks: So happy together?," *Polymer (Guildf.)*, vol. 207, no. August, p. 122929, 2020, doi: 10.1016/j.polymer.2020.122929.
- [37] H. Sun and J. Zhang, "Modified epoxy resin with SEBS-g-MAH to fabricate crack-free and robust hydrophobic coatings on the surface of PP/SEBS matrix," *Surfaces and Interfaces*, vol. 28, p. 101662, Feb. 2022, doi: 10.1016/J.SURFIN.2021.101662.
- [38] K. Min, J. E. Chae, Y. Lee, H. J. Kim, and T. H. Kim, "Crosslinked poly(m-terphenyl N-methyl piperidinium)-SEBS membranes with aryl-ether free and kinked backbones as highly stable and conductive anion exchange membranes," *J. Memb. Sci.*, vol. 653, p. 120487, Jul. 2022, doi: 10.1016/J.MEMSCI.2022.120487.
- [39] H. Y. Hwang, S. J. Kim, D. Y. Oh, Y. T. Hong, and S. Y. Nam, "Proton conduction and methanol transport through sulfonated poly(styrene-b-ethylene/butylene-b-styrene)/clay nanocomposite," *Macromol. Res.* 2011 191, vol. 19, no. 1, pp. 84–89, Mar. 2011, doi: 10.1007/S13233-011-0107-6.
- [40] R. Zhang *et al.*, "Corrosion resistance of stretchable electrospun SEBS/PANi micro-nano fiber membrane," *Eur. Polym. J.*, vol. 123, p. 109394, Jan. 2020, doi: 10.1016/J.EURPOLYMJ.2019.109394.
- [41] Y. Cai, N. Zhang, Y. Yuan, W. Zhong, and N. Yu, "Multi-energy driven form-stable phase change materials based on SEBS and reduced graphene oxide aerogel," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 233, p. 111390, Dec. 2021, doi: 10.1016/J.SOLMAT.2021.111390.

- [42] S. Zhao, Y. Yue, X. Wang, and J. Feng, "Microstructure evolution during cooling and reheating of the physical gel composed of SEBS copolymer and crystallizable paraffin," *Polymer (Guildf)*., vol. 239, p. 124442, Jan. 2022, doi: 10.1016/J.POLYMER.2021.124442.
- [43] H.-S. Park and C.-K. Hong, "Anion Exchange Membrane Based on Sulfonated Poly (Styrene-Ethylene-Butylene-Styrene) Copolymers," *Polymers (Basel)*., vol. 13, no. 10, p. 1669, May 2021, doi: 10.3390/polym13101669.
- [44] K. L. Liu *et al.*, "Sulfonated poly(styrene-block-(ethylene-ran-butylene)-block-styrene (SSEBS)-zirconium phosphate (ZrP) composite membranes for direct methanol fuel cells," *J. Memb. Sci.*, vol. 495, pp. 110–120, Dec. 2015, doi: 10.1016/J.MEMSCI.2015.08.017.
- [45] 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, Apr. 2016, doi: 10.1016/J.CEJ.2015.12.095.
- [46] K. Polat and M. Şen, "Preparation and characterization of a thermoplastic proton-exchange system based on SEBS and polypropylene blends," *Express Polym. Lett.*, vol. 11, no. 3, pp. 209–218, 2017, doi: 10.3144/expresspolymlett.2017.22.
- [47] A. S. Cruz Zavala and V. A. Escobar-Barrios, "Sulfonation of a flexible and unexpected electrically conductive polysulfone and its performance in perovskites solar cells," *Mater. Today Chem.*, vol. 16, p. 100212, 2020, doi: 10.1016/j.mtchem.2019.100212.
- [48] M. Sánchez-Luna, M. Otmar, L. Kobera, J. Žitka, and V. Escobar-Barrios, "Indirect sulfonation of telechelic poly(styrene-ethylene-butylene-styrene) via chloromethylation for preparation of sulfonated membranes as proton exchange

membranes,” *Express Polym. Lett.*, vol. 16, no. 2, pp. 171–183, 2022, doi: 10.3144/EXPRESSPOLYMLETT.2022.14.

[49] M. K. Mistry, N. R. Choudhury, N. K. Dutta, and R. Knott, “Inorganic modification of block copolymer for medium temperature proton exchange membrane application,” *J. Memb. Sci.*, vol. 351, no. 1–2, pp. 168–177, 2010, doi: 10.1016/j.memsci.2010.01.044.

[50] C. del Río, “Caracterización ‘In Situ’ de una Pila de Combustible Polimérica mediante Espectroscopia de Impedancia Electroquímica,” *Boletín del Grup. Español del Carbón*, ISSN-e 2172-6094, N°. 55, 2020, págs. 2-7, no. 55, pp. 2–7, 2020, Accessed: Sep. 10, 2023

[51] S. V. Ebadi *et al.*, “Immobilization of acetylcholinesterase on electrospun poly(acrylic acid)/multi-walled carbon nanotube nanofibrous membranes,” *RSC Adv.*, vol. 5, no. 53, pp. 42572–42579, 2015, doi: 10.1039/c5ra03456f.

[52] N. Miyake, J. S. Wainright, and R. F. Savinell, “Evaluation of a Sol-Gel Derived Nafion/Silica Hybrid Membrane for Proton Electrolyte Membrane Fuel Cell Applications: I. Proton Conductivity and Water Content,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 148, no. 8, p. A898, 2001, doi: 10.1149/1.1383071.

Anexos

Anexo A. Entrecruzamiento del PAA con glicerol

A partir de los resultados presentados en las pruebas de hinchamiento del PAA con diferentes grados de neutralización y pese a las variaciones de las concentraciones de agente entrecruzante utilizado, se encontró que los hidrogeles de poli(ácido acrílico) tienden a disgregarse con el tiempo después de haber llegado a su máxima capacidad de absorción de agua. Con el propósito de conseguir un material que no se disgregue ni se disuelva con el paso del tiempo se experimentó con diferentes agentes entrecruzante (etilenglicol, trietilenglicol, 1,4-butanodiol y glicerol).

Finalmente, el entrecruzante elegido para la síntesis de PAA fue el glicerol en una proporción de 5% con respecto al monómero; así mismo se utilizó ácido paratoluensulfónico como catalizador de la reacción de entrecruzamiento, añadiendo 0.16% v/v con respecto al solvente utilizado. Ambos reactivos fueron agregados durante la reacción de polimerización del ácido acrílico sustituyendo a la bisacrilamida y siguiendo la metodología descrita en la sección 3.3.

Anexo B. Termogramas obtenidos para las muestras sSEBS

Cómo se mencionó en la sección 4.2.1.1. Proceso de sulfonación, se realizó un análisis térmico-gravimétrico (TGA) para las membranas obtenidas mediante la metodología 2 a fin de conocer su grado de sulfonación y estabilidad térmica. A continuación, la figura B.1 presenta los termogramas correspondientes de acuerdo a los diferentes tiempos de sulfonación establecidos.

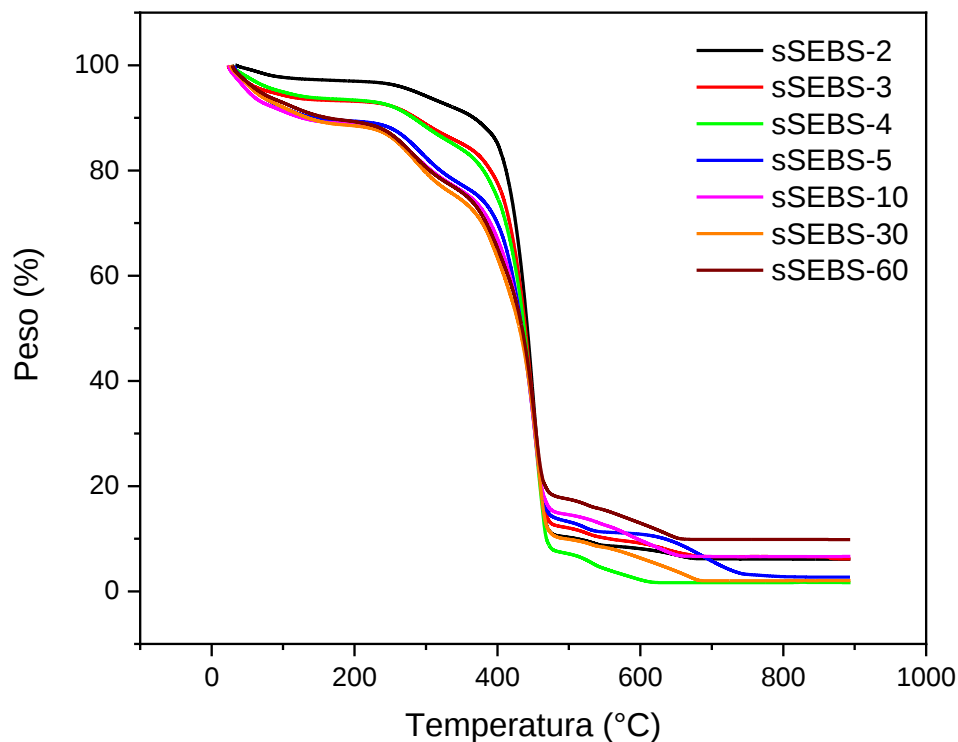


Fig. B.1. Termogramas por TGA de las membranas sSEBS

A partir de estos termogramas se determinaron los intervalos y porcentajes de pérdida de peso para cada muestra (Tabla B). Se observa que a partir de los 5 minutos de sulfonación las membranas poseen un mayor porcentaje de masa asociada a humedad (~10%), esto pese a que el tiempo de secado fue el mismo para todas las membranas lo cual se puede relacionar con el aumento de las características hidrofílicas en función del aumento del grado de sulfonación, ya que (como se mostró anteriormente en la Tabla 3) es a partir de este tiempo de sulfonación donde se obtienen GS mayores al 15%.

Tabla B. Porcentajes de pérdida de peso correspondiente a cada intervalo identificado en los termogramas.

Muestra	Humedad	Grupos sulfónicos	Polímero	Cadenas poliméricas de diferente peso molecular		
	25-180°C	180-340°C	340-500°C	500-560°C	560-700°C	Residuo
sSEBS-2	2.9	5.2	81.5	1.7	2.4	6
sSEBS-3	6.6	7.5	73.5	2.7	2.9	6.2
sSEBS-4	6.4	8.2	78.1	3.4	2.7	1.6
sSEBS-5	10.3	11.4	64.7	2.3	8.0	2.7
sSEBS-10	10.8	12.0	62.3	2.3	5.2	6.6
sSEBS-30	10.8	12.9	65.8	1.5	6.4	2
sSEBS-60	10.4	12.4	59.5	1.9	5.9	9.8

Como se señaló en la sección 4.1.1, la muestra sSEBS-60, pese a ser tratada durante el doble de tiempo que la muestra sSEBS-30, no alcanzó un GS con respecto a ésta última; por otro lado, a partir de su termograma se encontró que el porcentaje residual del sSEBS-60 es mayor en comparación con el resto de las muestras, estas dos observaciones señalan que exponer el SEBS de manera prolongada al CSA propicia la presencia de cadenas con mayores pesos moleculares en vez de continuar favoreciendo la sulfonación de los grupos aromáticos, motivo por el cual no es recomendable excederse en el tiempo de sulfonación.

Anexo C. Mediciones de ángulo de contacto

A continuación se presentan las imágenes representativas de las mediciones de ángulo de contacto para las membranas evaluadas durante este trabajo de tesis (Fig C1 a ###). Se muestra solo una imagen para cada tipo de membrana,

recordando que se realizaron al menos cinco mediciones de 30 segundos para cada muestra. En cada grupo de muestras se observó como el proceso de sulfonación provoca un cambio en el comportamiento hidrofóbico de las membranas hacia un comportamiento hidrofílico. En el caso de las membranas con óxido de silicio incorporado, éstas son hidrofílicas incluso antes de ser sulfonadas.

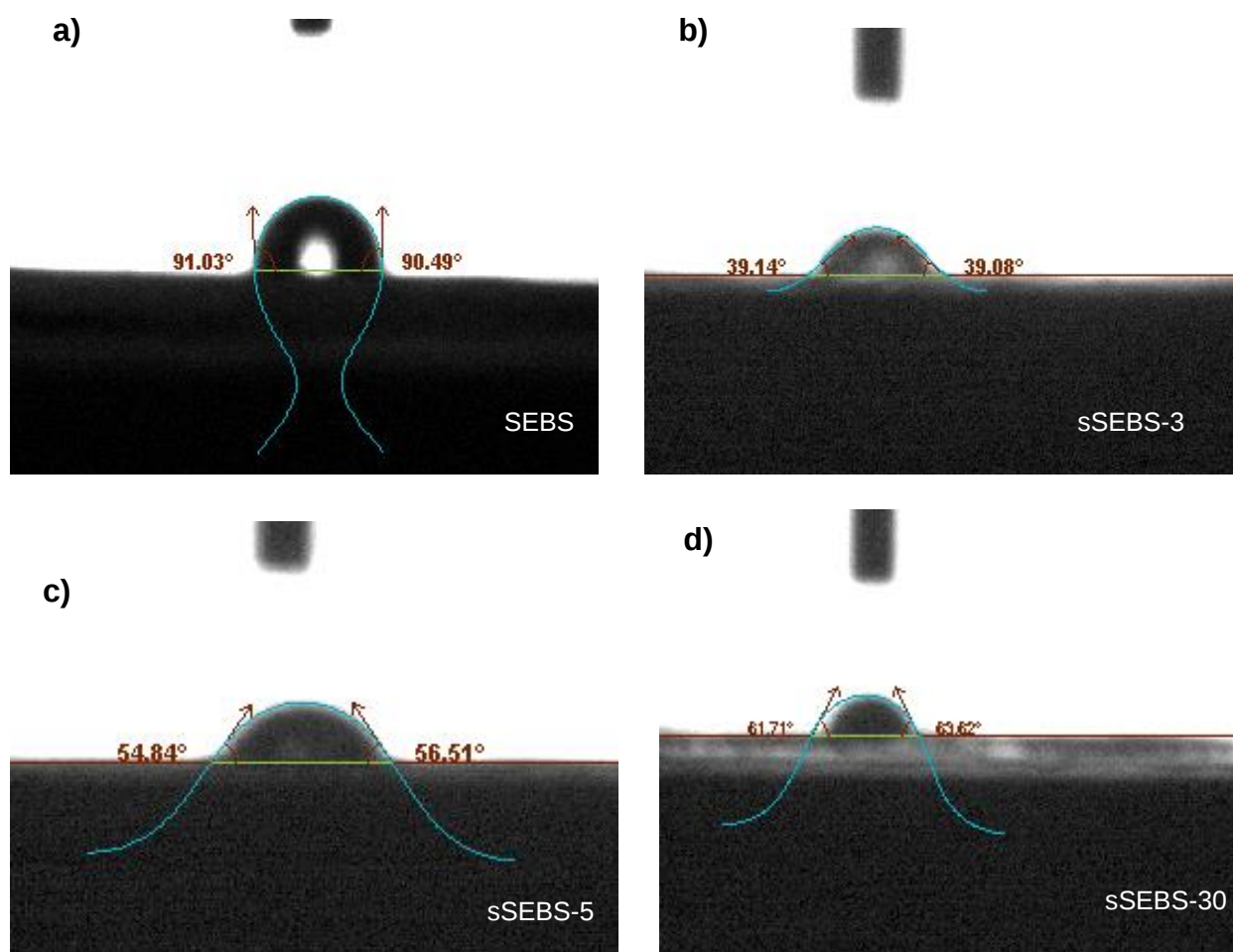


Fig C1. Ángulo de contacto de las membrabas (a) SEBS sin sulfonar y sulfonadas durante (b) 3, (c) 5 y (d) 30 minutos.

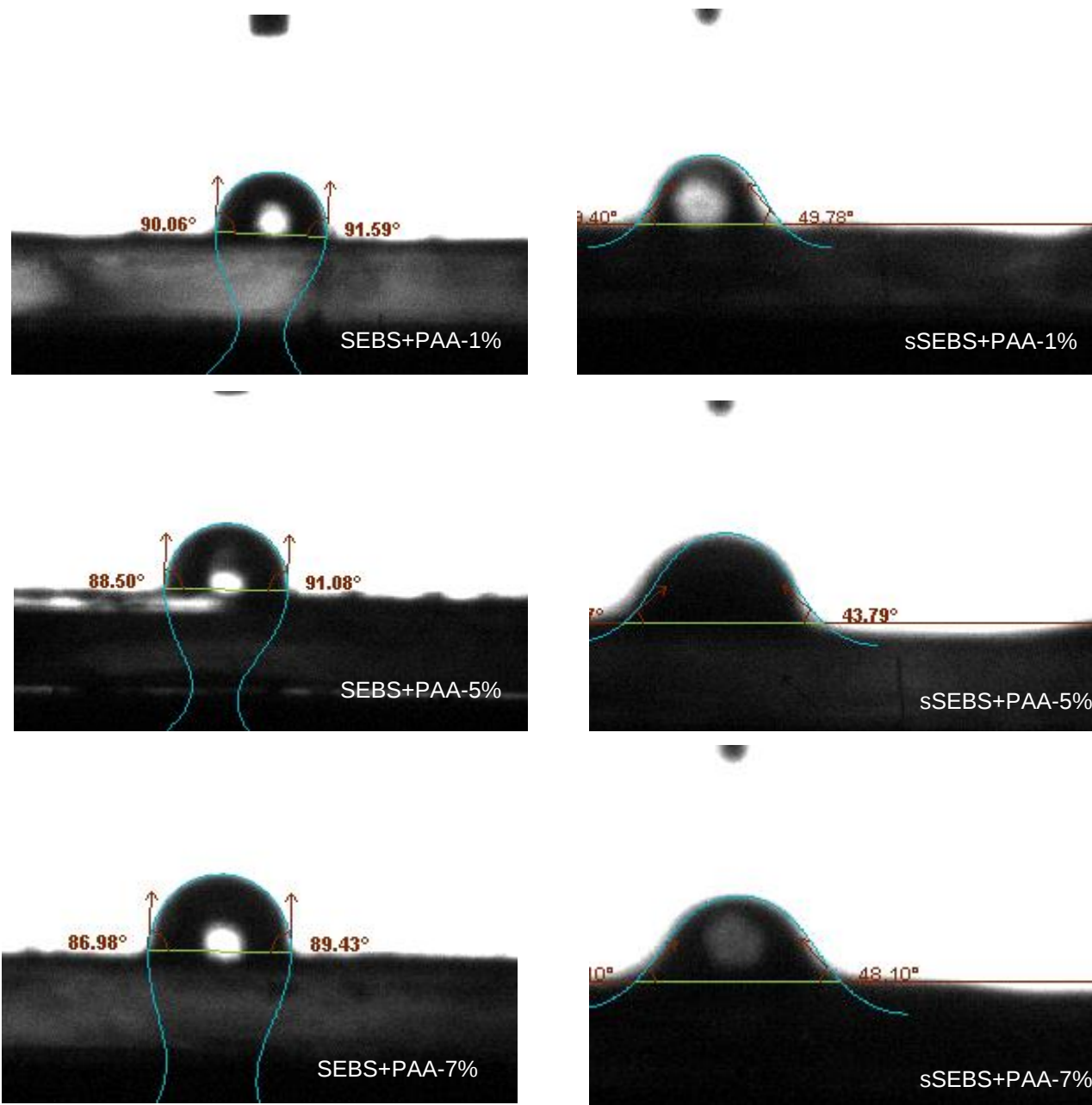


Fig C2. Ángulo de contacto de las muestras compuestas por SEBS con diferentes concentraciones de PAA, a la izquierda las membranas sin sulfonar y a la derecha sulfonadas.



Fig. C3. Ángulo de contacto de las membranas compuestas por SEBS y PAA sometidas al proceso de sulfonación seguido de la neutralización.

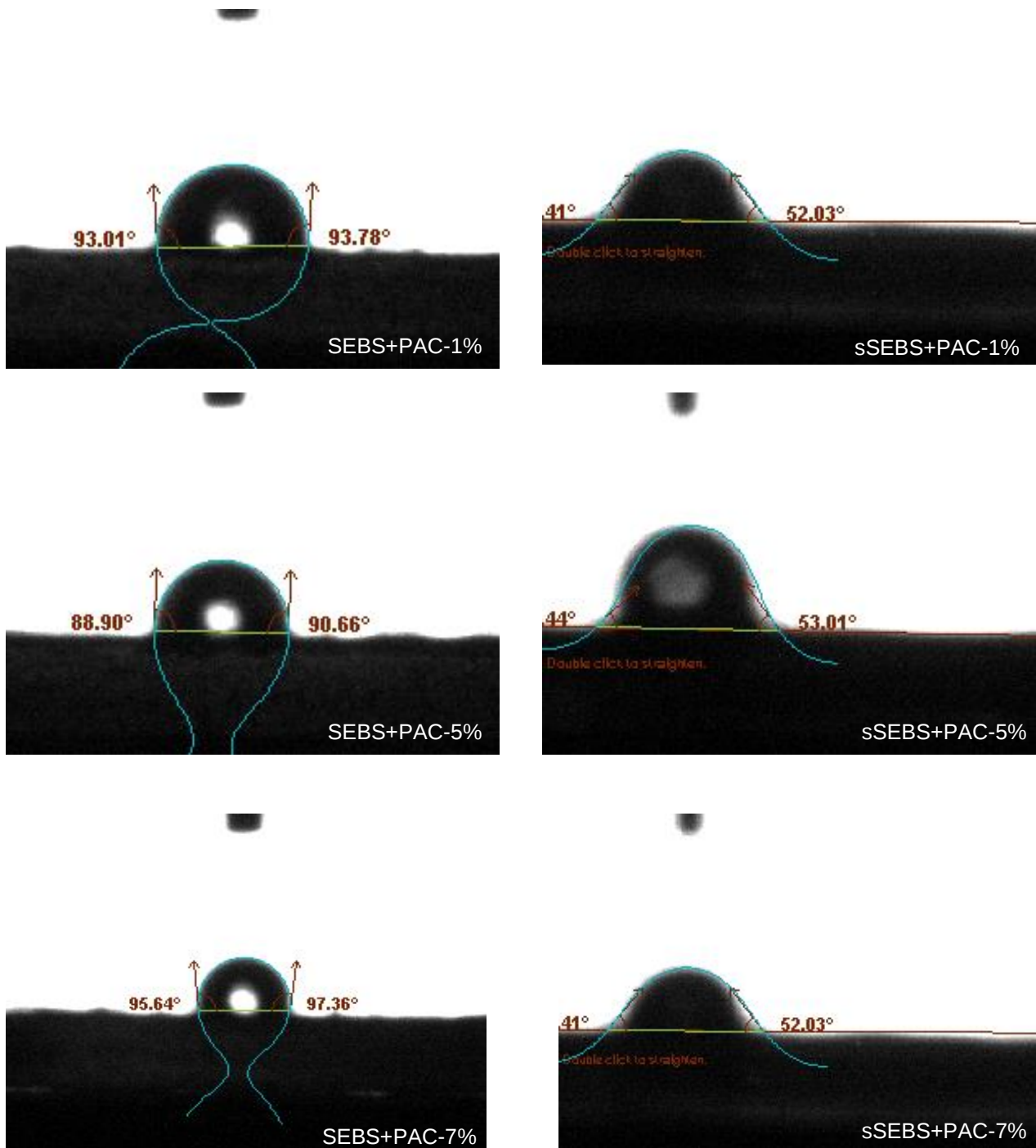


Fig C4. Ángulo de contacto de las muestras compuestas por SEBS con diferentes concentraciones de PAC, a la izquierda las membranas sin sulfonar y a la derecha sulfonadas.



Fig C5. Ángulo de contacto de las muestras compuestas por SEBS con diferentes concentraciones de óxido de silicio, a la izquierda las membranas sin sulfonar y a la derecha sulfonadas

Anexo D. Experimento: Síntesis de IPN SEBS:PAA

Como parte de la metodología experimental, se realizaron ensayos para la síntesis de redes poliméricas interpenetradas a partir de SEBS y poli(ácido acrílico), planificando de manera que se obtuvieran IPN con relaciones de SEBS:PAA de 1:2, 1:2 y 1:3, las cantidades de cada reactivo y solvente como se detalla en la Tabla C.

Tabla D. Cantidad de reactivos y solventes utilizados en la síntesis de las IPNs.

Relación SEBS:PAA	Cloroformo [mL]	Agua destilada [mL]	Emulsificante [mg]	Entrecruzante [g]
1:1	30	56	7.5	0.375
1:2	30	70	5	0.5
1:3	30	78.25	3.7	0.562

Primeramente, se disolvió completamente el SEBS en 30mL de cloroformo, posteriormente se añadió agua destilada donde previamente se disolvió la cantidad de emulsificante necesaria para mantener una relación del 0.1% w/w con respecto al SEBS. Una vez obtenida la emulsión con agitación vigorosa, se inició el calentamiento del reactor. El iniciador y el monómero fueron adicionados al reactor a los 50 y 55°C, respectivamente. Enseguida se calentó el sistema hasta 80°C, temperatura a la cual se adicionó el agente entrecruzante y se detuvo el calentamiento. Finalmente, se esperó el tiempo necesario para que la polimerización del ácido acrílico terminara. El material formado se dejó secar a temperatura ambiente durante dos días, posteriormente fue lavado repetidas veces con agua destilada y alcohol para retirar el monómero residual y los solventes.

Las IPNs sintetizadas se caracterizaron por FTIR (Fig. C.1) para corroborar la formación del material. En los espectros correspondientes a las IPNs se observa la presencia de las señales propias del PAA; así la señal a 1700 cm⁻¹ asociada al estiramiento del grupo carbonilo (C = O) y la señal a 1210 cm⁻¹ que representa el estiramiento del enlace C – O. Así mismo, en estos espectros es notoria la señal a 697 cm⁻¹ correspondiente al anillo aromático del SEBS, por lo que se puede constatar la presencia de ambos polímeros dentro del material sintetizado.

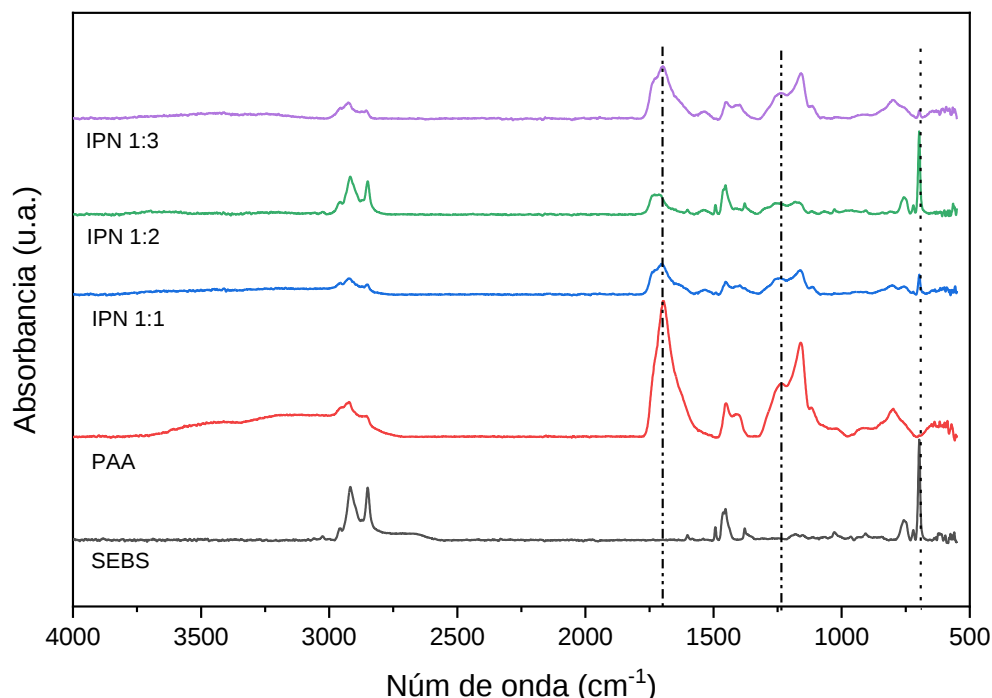


Fig D.1. Espectros FTIR de las IPN sintetizadas con diferente relación SEBS/PAA.

La IPN 1:2 fue sometida a un proceso de neutralización, posteriormente se llevó a cabo la sulfonación a la metodología 2 reportada en la sección 3.2. Durante ambos procesos no se observó ningún cambio físico evidente, por lo que para corroborar la modificación química pertinente en cada etapa las muestras fueron analizadas por FTIS (Fig. C.2). En el espectro de la IPN neutralizada (IPN 1:2 N) se aprecian las señales asociadas a la neutralización del ácido carboxilo (1550 y 1412 cm^{-1}); mientras que el espectro de la IPN posterior a la sulfonación (IPN 1:2 N,S) se encontraron las señales propias de la incorporación del grupo sulfónico (1160 , 1130 y 1011 cm^{-1}), así como el desplazamiento de la señal a 697 cm^{-1} hacia 673 cm^{-1} que se asocia al anillo aromático del SEBS. Por otro lado, se encontró que la señal del grupo carboxilato se desplaza nuevamente, regresando a la región asociada al

grupo carboxilo ($1750 - 1650 \text{ cm}^{-1}$), lo que quiere decir que el proceso de sulfonación revierte parcialmente la neutralización del PAA.

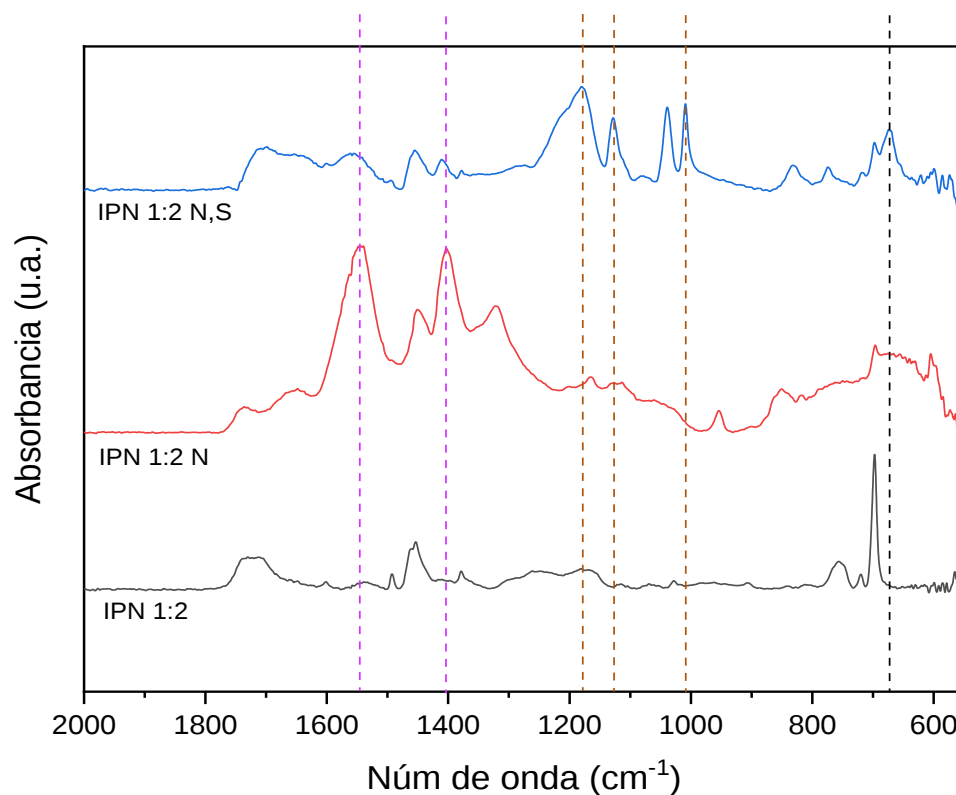


Fig D.2. Espectros FTIR de la IPN con relación SEBS/PAA de 1:2 posterior a la neutralización y sulfonación.

A pesar de haber conseguido la formación de la síntesis de IPN SEBS:PAA, estas no contienen una apariencia homogénea dado que durante el proceso de síntesis se pierde una cantidad significativa de cloroformo, provocando la presencia de grumos de SEBS en el material final (Fig. C.3), por lo cual fueron dejadas de lado al menos por el momento.

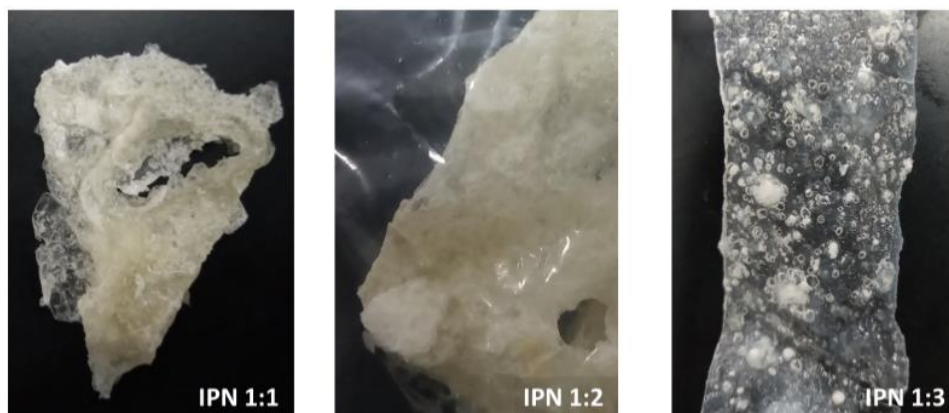


Fig. D.3. Apariencia física de las IPNs SEBS:PAA.