



UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA

Departamento de Termodinámica Aplicada

Programa de doctorado en Ingeniería y Producción Industrial

*Membranas poliméricas de intercambio iónico con  
aplicación en pilas de combustible de temperatura  
intermedia*

Tesis Doctoral

**Arturo Barjola Ruiz**

Dirigida por:

Vicente Compañ Moreno

Enrique Giménez Torres

Valencia, febrero 2023



## RESUMEN

El desarrollo de membranas poliméricas capaces de actuar como electrolito en pilas de combustible tipo PEMFC a temperaturas intermedias constituye uno de los principales retos para conseguir la generación eficiente de energía por medio de estos dispositivos. Actualmente, las membranas basadas en polímeros perfluorosulfonados como el Nafion® son las más extendidas en pilas de combustible, ya que presentan una buena conductividad protónica además de ser estables mecánica y químicamente. Sin embargo, este tipo de membranas no son capaces de ofrecer buenos rendimientos por encima de 80 °C. En este sentido, el objetivo fundamental de esta tesis ha sido la síntesis y caracterización de membranas poliméricas que permitan su potencial utilización en el rango de temperaturas intermedias, por encima de 100 °C, donde la cinética de los electrodos y el transporte de protones a través de la membrana mejoran considerablemente, aumentando con ello el rendimiento de la celda.

La investigación llevada a cabo se ha llevado a cabo utilizando dos tipos de polímeros: poli(eter-eter-cetona) sulfonada (SPEEK) y polibencimidazol (PBI).

Las membranas basadas en SPEEK ofrecen una elevada conductividad protónica y una buena estabilidad tanto mecánica como química. Si bien, estas propiedades dependen drásticamente de su grado de sulfonación. Así, altos grados de sulfonación resultan en muy buenas conductividades protónicas, aunque por el contrario, originan un excesivo hinchamiento de las membranas provocando un empeoramiento de sus propiedades mecánicas, llegando en último término incluso a provocar su disolución. Además, como también sucede con las membranas perfluorosulfonadas, cuando la

temperatura supera los 80 °C su conductividad desciende bruscamente debido a la deshidratación de la membrana.

La estrategia seguida en este caso para mantener las propiedades mecánicas y la conductividad de las membranas basadas en SPEEK a temperaturas intermedias ha consistido en utilizar un polímero con un índice de intercambio catiónico no excesivamente alto ( $1.75 \text{ meq g}^{-1}$ ), el cual ha sido dopado con dos tipos de compuestos organometálicos diferentes de tipo ZIF (Zeolitic Imidazolate Framework) y con una mezcla de ambos. Este tipo de compuestos constituyen una subclase de los conocidos como *Metal Organic Framework* (MOF), los cuales adoptan una estructura tipo zeolita donde la parte orgánica está constituida por un anillo de imidazol y el nodo inorgánico es un metal. En este caso Zinc para el Z8 y Cobalto para el Z67. Las membranas compuestas SPEEK-ZIF mejoraron claramente las prestaciones de las de SPEEK puro a temperaturas intermedias.

En base a los resultados anteriores, se seleccionaron las membranas dopadas con ZIF-67 para su evaluación en monocelda donde ofrecieron valores superiores a los de las membranas de SPEEK puro sin la adición de cargas y a los obtenidos con membranas de Nafion®117 a temperaturas superiores a 100 °C.

En el caso de las membranas en base PBI, estas han sido capaces de ofrecer valores elevados de conductividad a altas temperaturas cuando eran dopadas con ácido fosfórico. Sin embargo, la pérdida del ácido por parte de la membrana (*leaching*) con el tiempo de operación y la degradación que este ácido provoca en los componentes de la celda, hacen que sea necesaria la utilización de otros agentes dopantes no volátiles y menos agresivos capaces de aportar al polímero la conductividad de la que carece. Los líquidos iónicos son sales fundidas

a temperatura ambiente que poseen presiones de vapor despreciables y ofrecen buenas conductividades a temperaturas elevadas.

En esta tesis, se prepararon por el método de casting, membranas de PBI conteniendo el líquido iónico 1-butil-3-metil imidazolio bis(trifluorometil sulfonil) imida (BMIM-NTf<sub>2</sub>) en diferentes porcentajes. Estas membranas alcanzaron a partir de un 10 % wt. de líquido iónico un valor de conductividad del orden de  $10^{-2}$  S cm<sup>-1</sup> a 160 °C. Señalando su potencial como electrolito polimérico basado en PBI libre de ácido fosfórico.

## RESUM

El desenvolupament de membranes polimèriques vàlides per a actuar com a electròlit en piles de combustible tipus PEMFC a temperatures intermèdies. Constitueix un dels reptes principals per aconseguir la generació eficient d'energia amb aquests dispositius. Actualment, les membranes basades en polímers perfluorosulfonats com el Nafion® són les més utilitzades en piles de combustible, ja que presenten una bona conductivitat protònica a més de tindre una bona estabilitat química i mecànica. Tot i això, aquest tipus de membranes no ofereixen bons rendiments a temperatures superiors a 80 °C. En aquest sentit, l'objectiu fonamental d'aquesta tesi ha segut la síntesi i caracterització de membranes polimèriques amb les característiques adequades per poder treballar a temperatures intermèdies, per damunt de 100 °C.

En aquestes condicions la cinètica dels elèctrodes i el transport de protons a través de la membrana milloren considerablement augmentant amb això el rendiment de la cel·la.

La investigació duta a terme s'ha centrat en dos tipus de polímers: poli(eter-eter-cetona) sulfonada (SPEEK) i polibencimidazol (PBI).

Les membranes basades en SPEEK ofereixen una elevada conductivitat protònica i una bona estabilitat tant mecànica com a química. No obstant això, aquestes característiques depenen dràsticament del seu grau de sulfonació. Així, alts graus de sulfonació resulten en molt bones conductivitats protòniques. Encara que per contra, originen un excessiu unflament de les membranes en aigua calenta provocant un empitjorament de les seves propietats mecàniques arribant en últim terme fins i tot a provocar la seva dissolució. A més, com també passa amb les membranes perfluorosulfonades, quan la temperatura supera els 80 °C la seva

conductivitat baixa dràsticament a causa de la deshidratació de la membrana.

L'estratègia seguida en aquest cas per mantenir les propietats mecàniques i la conductivitat de les membranes basades en SPEEK a temperatures intermèdies. Ha segut partir d'un polímer amb un índex d'intercanvi catiònic no gaire alt ( $1.75 \text{ meq g}^{-1}$ ). El qual ha segut dopat amb dos tipus de compostos órganometàllics diferents de tipus ZIF (*Zeolitic Imidazolate Framework*) (ZIF) i amb una barreja de tots dos. Aquest tipus de compostos constitueixen una subclasse dels coneguts com a *Metal Organic Framework* (MOF). Els quals adopten una estructura tipus zeolita on la part orgànica està constituïda per un anell d'imidazol i el node inorgànic és el metall. En aquest cas Zinc per al Z8 i Cobalt per al Z67. Les membranes compostes SPEEK-ZIF van millorar clarament les prestacions de les de SPEEK pur a temperatures intermèdies.

En base als resultats anteriors es van seleccionar les membranes dopades amb ZIF-67 per a la seva avaluació en monocel·la on van oferir valors superiors als de les membranes de SPEEK pur sense l'addició de càrregues i als obtinguts amb membranes de Nafion®117 en les mateixes condicions a temperatures superiors a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ .

En el cas de les membranes en base PBI, aquestes han oferit valors elevats de conductivitat a altes temperatures, quan han segut dopades amb àcid fosfòric. Tot i això, la pèrdua de l'àcid per part de la membrana (*leaching*) amb el temps d'operació i la degradació que aquest àcid provoca en els components de la cel·la, fan que siga necessària la utilització d'altres agents dopants no volàtils i menys agressius capaços d'aportar al polímer conductivitat iònica. Els líquids iònics són sals foses a temperatura ambient que tenen pressions de vapor molt febles i ofereixen bones conductivitats a temperatures elevades.

En aquesta tesi es van preparar pel mètode de càsting, membranes de PBI contenint el líquid iònic 1-butil-3-metil imidazoli bis(trifluorometil sulfonil) imida (BMIM-NTf<sub>2</sub>) en diferents percentatges. Aquestes membranes van assolir a partir d'un 10% wt. de líquid iònic un valor de conductivitat de l'ordre de  $10^{-2}$  S cm<sup>-1</sup> a 160 °C. Assenyalant el seu potencial com a electròlit polimèric basat en PBI lliure d'àcid fosfòric.



## **ABSTRACT**

The development of polymeric membranes capable of acting as an electrolyte in a proton exchange membrane fuel cells (PEMFC) at intermediate temperatures. It constitutes one of the main challenges to achieve efficient energy generation through these kinds of devices. Currently, membranes based on perfluorosulfonated polymers such as Nafion® are the most widespread in fuel cells, since they have good proton conductivity as well as being mechanically and chemically stable. However, these types of membranes are not capable of offering good performance above 80 °C. In this sense, the main objective of this thesis has been the synthesis and characterization of polymeric membranes with potential use in the range of intermediate temperatures, above 100 °C, where the kinetics of the electrodes and the transport of protons through of the membrane and the performance of the cell are greatly improved.

The research carried out has focused on two types of polymers: sulfonated poly(ether-ether-ketone) (SPEEK) and polybenzimidazole (PBI).

SPEEK-based membranes offer high proton conductivity and good mechanical and chemical stability. However, their properties depend dramatically on its degree of sulfonation. Thus, high degrees of sulfonation result in excellent proton conductivities. On the other hand, the large amount of sulphonic groups in the membrane cause an excessive swelling in hot water, leading to a worsening of their mechanical properties, even reaching its dissolution. Furthermore, as also happens with perfluorosulfonated membranes, when the temperature is increased above 80 °C their proton conductivity decreases due to membrane dehydration.

Focused on maintain the mechanical properties and conductivity of SPEEK-based membranes at intermediate temperatures. Membranes have been prepared from a polymer with a not excessively high cation exchange rate ( $1.75 \text{ meq g}^{-1}$ ). Which has been doped with two different ZIF-type (Zeolitic Imidazolate Framework) organometallic compounds and with a mixture of both. This type of compounds constitutes a subclass of those known as Metal Organic Framework (MOF). Which adopt a zeolite-type structure where the organic part is made up of an imidazole ring and the inorganic node is the metal. In this case Zinc for Z8 and Cobalt for Z67. SPEEK-ZIF. Composite membranes clearly improved the performance of pure SPEEK membranes at intermediate temperatures.

Based on the previous results, the membranes doped with ZIF-67 were selected for their evaluation in a single fuel cell, where they offered higher values than those of the pure SPEEK membranes without the addition of fillers and those obtained with membranes of Nafion®117 under the same conditions at temperatures above  $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ .

PBI based membranes, have been capable of offering high conductivity values at high temperatures, when they have been doped with phosphoric acid. However, the loss of acid by the membrane (leaching) with the operation time and the degradation that this acid causes in the cell components. In this sense, it is necessary to explore the use of other non-volatile and less aggressive doping agents capable of providing ionic conductivity to the polymer. Ionic liquids are molten salts at room temperature that have negligible vapor pressures and offer good conductivities at elevated temperatures.

In this thesis, PBI membranes containing the ionic liquid 1-butyl-3-methyl imidazolium bis(trifluoromethyl sulfonyl)imide (BMIM-NTf<sub>2</sub>) at different percentages were prepared by the casting method. These

membranes containing 10 wt.% of ionic liquid reached a conductivity value in the range of  $10^{-2}$  S cm<sup>-1</sup> at 160 °C. Noting its potential as a phosphoric acid-free PBI-based polymeric electrolyte.



## **AGRADECIMIENTOS**

En primer lugar, quiero agradecer a mis directores de tesis Vicente y Enrique por ofrecerme la oportunidad de realizar esta tesis doctoral. Ha sido un camino largo donde desde el principio he tenido vuestro apoyo tanto a nivel académico como personal.

A los profesores, Abel García-Bernabé, por el tiempo que me ha dedicado y su cercanía, Andreu Andrio, por su ayuda con las medidas de impedancia en Castellón, y Óscar Sahuquillo, que se ha convertido en este tiempo en un buen amigo más allá de compañero de trabajo.

A las personas con las que podido compartir el trabajo en el laboratorio durante este tiempo. De los que he ido aprendiendo cada día. Desde el principio con José Luis Reyes, más tarde con la llegada de Jorge Escorihuela y hasta el final con la redacción de la tesis.

También agradecer a todos los compañeros del departamento de Ingeniería Mecánica y de Materiales de la UPV que han estado dispuestos para echar una mano siempre que lo he necesitado.

Por último, lo más importante, Rosario mi mujer que me acompaña y apoya en todo desde siempre. Ella me ha creído capaz de alcanzar metas que yo creía imposibles y me ha empujado a superarlas. Y mis hijos Claudia y Toni de los que estoy profundamente orgulloso, para ellos sobre todo va dedicado este trabajo.



## OBJETIVOS

El objetivo general de esta tesis doctoral ha consistido en la síntesis y caracterización de membranas poliméricas basadas en poli-eter-eter-cetona sulfonada (SPEEK) y polibencimidazol (PBI), capaces de actuar potencialmente como electrolito en una celda de combustible polimérica de temperatura intermedia.

Operar a temperaturas superiores a 100 °C, mejora ostensiblemente el rendimiento de la celda. Sin embargo, obtener membranas con las características adecuadas para poder trabajar en esas condiciones continúa siendo un reto no conseguido en el campo de la investigación en pilas de combustible.

Las membranas basadas en SPEEK (poli-eter-eter-cetona) sulfonada son un candidato excelente para ser utilizadas como electrolito polimérico en celdas de combustible de temperatura intermedia. Este polímero presenta en estado hidratado una temperatura de transición vítrea superior a 170 °C además de poseer una elevada conductividad protónica aportada por los grupos sulfónicos anclados a su estructura, los cuales son térmicamente estables hasta una temperatura alrededor de 280 °C. No obstante, la pérdida de estabilidad mecánica debida a un excesivo grado de hinchamiento en agua caliente de las membranas, así como la caída de su conductividad protónica a temperaturas elevadas debido a la deshidratación de estas han impedido hasta ahora su implementación en pilas de combustible de temperatura intermedia comerciales.

En este sentido, diferentes objetivos específicos fueron planteados para mejorar y ampliar el conocimiento sobre las membranas basadas en SPEEK:

1. Mejorar la capacidad de retención de agua a temperaturas superiores a 80 °C.
2. Evitar el excesivo hinchamiento en agua caliente sufrido por este tipo de membranas para mejorar su estabilidad mecánica y evitar su posible disolución a elevados niveles de adsorción de agua.
3. Estudiar en profundidad el mecanismo de conducción protónica a través de la membrana.
4. Evaluar el desempeño en monocelda de las membranas con mejores prestaciones.

El polibencimidazol (PBI) es un polímero aromático de elevada estabilidad térmica y mecánica, con una temperatura de transición vítrea en torno a los 450 °C. Debido a estas propiedades y a la elevada conductividad protónica que presenta cuando es dopado con ácido fosfórico ha sido ampliamente estudiado como electrolito polimérico en celdas de combustible de temperatura intermedia. Lamentablemente, a pesar de sus excelentes condiciones existen algunas limitaciones importantes a resolver para que las membranas poliméricas basadas en PBI puedan ser consideradas como un electrolito competitivo a nivel comercial. Por ello, se propusieron los siguientes objetivos específicos a superar para este sistema:

1. Estudiar en detalle el mecanismo asociado a la conductividad en este tipo de membranas.
2. Sustituir el agente dopante basado en ácido fosfórico altamente corrosivo para los componentes de la celda. Por otro basado en un líquido iónico, no volátil, menos agresivo y de elevada conductividad.



3. Evitar la pérdida de agente dopante (*leaching*) durante el tiempo de operación de la membrana.
4. Alcanzar valores de conductividad similares o superiores a los obtenidos con membranas poliméricas de PBI dopadas con ácido fosfórico, en el rango de temperaturas intermedias



## ÍNDICE

<b>Resumen.....</b>	<b>III</b>
<b>Resum.....</b>	<b>VI</b>
<b>Abstract.....</b>	<b>IX</b>
<b>Agradecimientos.....</b>	<b>XIII</b>
<b>Objetivos.....</b>	<b>XV</b>
<b>1.Introducción.....</b>	<b>1</b>
1.1. Hidrógeno como vector energético.....	3
1.2. Pilas de combustible de membrana polimérica.....	6
1.2.1.Generalidades.....	6
1.2.2.Sobrepotenciales.....	8
1.2.3.Curvas de Polarización.....	12
1.2.4.Componentes de una PEMFC.....	15
1.3. Membranas Poliméricas para PEMF.....	18
1.4. Membranas Poliméricas para PEMFC de alta temperatura (HT–PEMFC) .....	22
1.4.1 Membranas perfluorosulfonadas modificadas.....	22
1.4.2 Membranas poliaromáticas sulfonadas.....	24
1.4.3 Membranas poliméricas ácido-base.....	27
1.4.4 Membranas poliméricas con líquidos iónicos.....	30
1.5. Conductividad iónica en electrolitos poliméricos.....	33

1.5.1. Impedancia compleja.....	35
1.5.2. Permitividad compleja.....	44
1.5.3. Polarización de electrodos.....	48
1.6. Referencias.....	59
<b>2. Técnicas Experimentales.....</b>	<b>67</b>
2.1. Caracterización Físico-Química.....	69
2.1.1. Absorción de Agua (Water uptake).....	69
2.1.2. Grado de Hinchamiento.....	69
2.1.3. Índice de Intercambio Iónico (IEC).....	70
2.1.4. Ensayo Fentom.....	70
2.1.5. Espectroscopía de Infrarrojos de Transformada de Fourier (FTIR).....	71
2.1.6. Difracción de Rayos X (DRX).....	72
2.1.7. Isotermas de Adsorción. Porosidad.....	72
2.1.8. Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FE–SEM).....	74
2.1.9. Análisis Termogravimétrico (TGA).....	75
2.1.10. Microtracción.....	76
2.2. Técnicas Electroquímicas.....	78
2.2.1. Espectroscopía de Impedancia.....	78
2.2.2. Ensayos en Monocelda.....	79

<b>3. Paper 1. Adaptado a la tesis.....</b>	<b>81</b>
Enhanced Conductivity of Composite Membranes Based on Sulfonated Poly(Ether Ether Ketone) (SPEEK) with Zeolitic Imidazolate Frameworks (ZIFs)	
<b>4. Paper 2. Adaptado a la tesis.....</b>	<b>119</b>
A Novel SPEEK-ZIF-67 Proton Exchange Nanocomposite Membrane for PEMFC application at Intermediate Temperatures.	
<b>5. Paper 3. Adaptado a la tesis.....</b>	<b>163</b>
Diffusivity and Free Anion Concentration of Ionic Liquid Composite Polybenzimidazole Membranes	
<b>6. Conclusiones.....</b>	<b>201</b>
<b>7. Anexo.....</b>	<b>209</b>



## 1. INTRODUCCIÓN

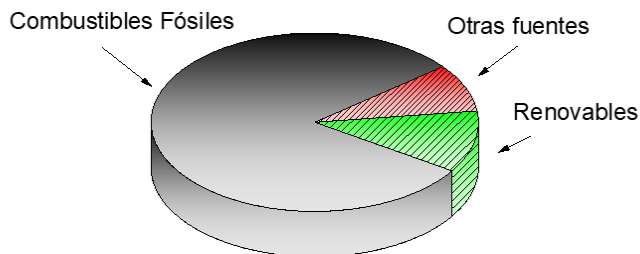




## 1.1. HIDRÓGENO COMO VECTOR ENERGÉTICO

La necesidad de un nuevo modelo energético basado en nuevas fuentes de energía, alternativas al uso de combustibles fósiles es un hecho ampliamente aceptado. El agotamiento de las reservas mundiales de petróleo junto con la creciente demanda de energía provocada por el aumento de la población mundial y la mejora en la calidad de vida de países emergentes densamente poblados como China e India [1-3], está provocando fuertes tensiones en el mercado energético mundial, generando un encarecimiento de los precios del suministro de energía difícilmente asumible por una gran parte de la población.

A ello hay que añadir los graves problemas medioambientales asociados a la emisión de CO<sub>2</sub> y el consiguiente aumento del calentamiento global, motivados por el uso de combustibles fósiles, los cuales en el año 2019 representaron más del 80.2% del mix energético mundial, frente al 8.2% correspondiente a otras fuentes como la energía nuclear o la biomasa tradicional y al 11.2% que alcanzó la suma de las diferentes energías renovables [4]. Todo ello pone de manifiesto la escasa penetración que a nivel global tienen hoy en día las energías renovables.



**Fig. 1.** Consumo energético global en 2019 en función de las diferentes fuentes de energía. Adaptado referencia [4].

A la vista de lo anteriormente expuesto, se hace imprescindible la implantación de un nuevo modelo energético basado en energías renovables, sostenibles y menos dependientes de los grandes productores de petróleo.

De entre las posibles fuentes de energía disponibles, el hidrógeno se ha convertido en los últimos años en una de las más prometedoras. Destaca el hecho de que el hidrógeno no es una fuente primaria de energía, sino un vector energético, una sustancia capaz de transportar y almacenar energía. Por tanto, se le considera un combustible limpio, libre de emisiones de CO<sub>2</sub> siempre que se obtenga mediante una fuente de energía renovable. En este punto reside una de las claves de su importancia en este nuevo paradigma de la energía, ya que puede ser generado a través de los excedentes producidos mediante las fuentes de energía renovables, como la energía eólica o solar, cuya producción adolece de problemas de falta de continuidad al estar sometida a las diferentes condiciones ambientales. Así, la energía sobrante producida en momentos en los que las condiciones atmosféricas son favorables puede ser almacenada en forma de hidrógeno para posteriormente ser utilizada, mediante dispositivos tales como las pilas de combustible, cuando el suministro de energía es insuficiente para mantener la demanda energética requerida.

Uno de los principales problemas que presenta el hidrógeno es su baja densidad energética por unidad de volumen, que es casi un tercio de la correspondiente a la gasolina [5]. Esto supone que debe ser comprimido para su aplicación, requiriendo cierta cantidad de energía en este proceso [6]. Esta limitación afecta directamente a su implantación en el mercado energético al condicionar de manera considerable las operaciones de transporte y distribución del mismo.

Sin embargo, la utilización de hidrógeno como combustible presenta también ciertas ventajas que compensan los inconvenientes comentados previamente.

La eficiencia energética de las pilas de combustible es muy superior a la de los motores de combustión interna debido a que no se encuentran sometidas al ciclo de Carnot, al no requerir éstas la combustión de los reactantes [7]. Esto hace que el hidrógeno utilizado para la obtención de energía en pilas de combustible sea mucho más eficiente y por tanto, más sostenible de lo que son los motores de combustión interna alimentados por combustibles derivados del petróleo o directamente por hidrógeno. Por otro lado, el hidrógeno es una fuente de energía inagotable y accesible, lo que hace posible la eliminación de la dependencia energética actual de los países que carecen de recursos energéticos propios hacia unos países productores cuyos recursos a su vez son cada vez más escasos y tienden indefectiblemente a su agotamiento [8]. Además, las pilas de combustible de hidrógeno al generar electricidad únicamente producen agua y calor, con lo que presentan una importante ventaja medioambiental sobre los motores de combustión interna tradicionales al evitar la emisión de CO<sub>2</sub>.

De esta forma dentro de las diferentes clases de pilas de combustible existentes, las pilas de combustible de membrana polimérica (PEMFC) alimentadas con hidrógeno son una de las tecnologías más prometedoras y con más posibilidades de desarrollo para aplicaciones móviles que existen en la actualidad.

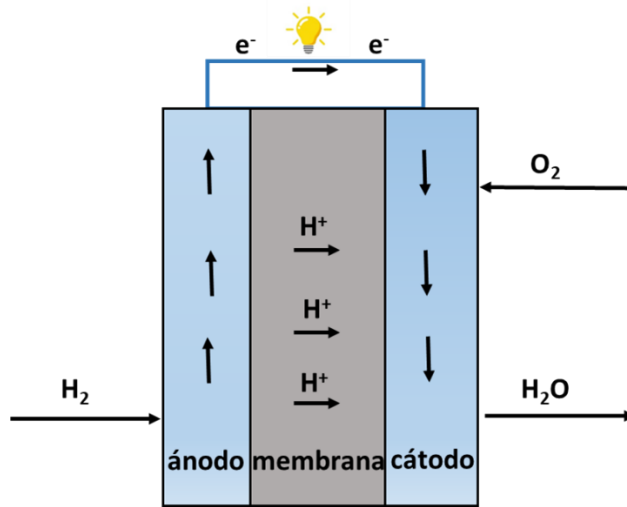
## **1.2. PILAS DE COMBUSTIBLE DE MEMBRANA POLIMÉRICA.**

### **1.2.1. Generalidades**

Las pilas de combustible son dispositivos electroquímicos capaces de transformar la energía química contenida en un combustible directamente en energía eléctrica. Diferenciándose de las baterías convencionales en que aquí los reactantes deben ser suministrados continuamente al dispositivo y los productos generados también deben ser eliminados de la misma forma.

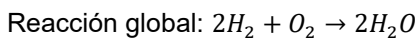
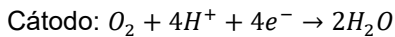
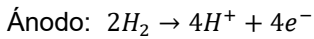
La primera pila de combustible de electrolito polimérico fue desarrollada por la empresa General Electric hacia el año 1959. Esta pila se utilizó en el proyecto espacial Gemini por parte de la NASA, incluyendo una membrana de intercambio protónico basada en poliestireno sulfonado. Desde entonces se ha producido una continua mejora de las prestaciones de todos los componentes originales de este tipo de pilas, alcanzando en este momento la madurez tecnológica suficiente para poder ser competitivas en multitud de aplicaciones.

El funcionamiento de las pilas de membrana polimérica alimentadas con  $H_2$  como combustible y  $O_2$  como oxidante, sigue el esquema general representado en la figura [2]. El hidrógeno es suministrado en el ánodo donde se oxida generando electrones que son conducidos por el circuito externo y protones que se mueven a través de la membrana hasta el cátodo. El oxígeno es suministrado en el compartimento catódico donde es reducido a través de los electrones aportados por el  $H_2$  generando iones que se combinan con los protones que han atravesado la membrana para formar agua, generando a su vez energía eléctrica y calor.



**Fig. 2.** Esquema de funcionamiento de una pila de combustible tipo PEM

Las reacciones que se producen durante el funcionamiento de la pila son las siguientes:



El trabajo útil obtenido de esta pila será la parte de la energía suministrada que podrá ser convertida en energía eléctrica en una pila de combustible, la cual se corresponde con la Energía libre de Gibbs,

$$W_{el} = -\Delta G \quad (1)$$

La expresión del trabajo eléctrico es:

$$W_{el} = qE \quad (2)$$

Donde  $q = nF$ , siendo  $n$  el número de moles de electrones que intervienen en la reacción y  $F$  la constante de Faraday cuyo valor es igual a 96500 C/mol. De esta forma, tenemos una expresión (ecuación 3) que relaciona la variación de energía libre con el potencial de la pila

$$\Delta G = -nFE \quad (3)$$

El número de moles de electrones intercambiados en esta reacción es igual a 2, por lo que aplicando la ecuación 3, el valor para el potencial teórico de la pila a 25 °C y 1 atmósfera de presión será:

$$E = 1,23V$$

Cuando la pila no trabaja en condiciones estándar el potencial variará con respecto al obtenido en condiciones estándar, no siendo entonces igual al teórico calculado anteriormente. En este caso para obtener el potencial de equilibrio de la pila se utiliza la ecuación de Nernst:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{P_{H_2} P_{O_2}^{1/2}}{P_{H_2O}} \right) \quad (4)$$

Donde  $E_0$  es el potencial de equilibrio calculado en condiciones estándar y  $P_i$  la presión parcial de cada uno de los elementos que intervienen en la reacción electroquímica.

### **1.2.2. Sobrepotenciales**

Teóricamente una pila de combustible debería ser capaz de operar a cualquier densidad de corriente manteniendo un potencial constante que vendría determinado por la ecuación de Nernst. Sin embargo, cuando se construye una pila de combustible se puede apreciar una caída de voltaje respecto al potencial termodinámico ideal. Esta diferencia de voltaje se suele denominar sobrepotencial ( $\eta$ ) y puede observarse incluso cuando el dispositivo se encuentra a circuito abierto

sin alimentar ninguna carga, aunque aumenta con la densidad de corriente que se le demanda a la pila.

Las fuentes que originan esta disminución de voltaje en la celda son fundamentalmente:

1. Polarización de activación
2. Polarización óhmica
3. Polarización de concentración

Las **pérdidas de voltaje por activación** están relacionadas con la cinética de las reacciones electroquímicas. Son más importantes a bajas densidades de corriente y están relacionadas con diferentes factores como presión, temperatura y accesibilidad de los reactivos al catalizador situado sobre la superficie del electrodo [9].

Desde el punto de vista cinético la velocidad de la reacción depende directamente del sobrepotencial aplicado. La ecuación de Butler-Volmer (ecuación 5):

$$i = i_0 \left[ \exp\left(\frac{\alpha_a F \eta}{RT}\right) - \exp\left(\frac{-\alpha_c F \eta}{RT}\right) \right] \quad (5)$$

constituye la ecuación fundamental de la cinética electroquímica y ofrece la relación entre la intensidad de corriente y el sobrepotencial.

Los parámetros que aparecen en esta ecuación son:

$i$  = intensidad de corriente

$i_0$  = intensidad de corriente de intercambio

$\alpha_a, \alpha_c$  = coeficiente de transferencia de carga para ánodo y cátodo

$F$  = constante de Faraday

$R$ =constante universal de los gases

$T$ =temperatura

La mayor influencia en la polarización de activación viene ejercida por la corriente de intercambio. Esta representa la corriente que se produce cuando el sistema se encuentra en el equilibrio, en ese estado las velocidades de la corriente directa e inversa son iguales, la reacción se está produciendo continuamente en ambos sentidos. Esta corriente de intercambio proporciona una medida de la disponibilidad del electrodo para que se produzca la reacción electroquímica, por lo que a mayor densidad de corriente de intercambio menor será la polarización de activación.

Las pérdidas de activación suceden tanto en el ánodo como en el cátodo, sin embargo, la reacción catódica en una pila de combustible  $H_2/O_2$  tiene una cinética mucho más lenta que la anódica [10]. Por lo que este tipo de polarización suele tratarse habitualmente con una simplificación de la ecuación de Butler-Volmer conocida como ecuación de Tafel (ecuación 6), aplicada en el cátodo de la pila.

$$\eta = b \cdot \ln\left(\frac{i}{i_0}\right) \quad (6)$$

Donde el parámetro  $b$  conocido como pendiente de Tafel es:

$$b = \frac{RT}{nF\alpha} \quad (7)$$

Siendo  $\alpha$  el coeficiente de transferencia de carga el cual representa la parte de la energía eléctrica aplicada que se emplea en cambiar la velocidad de la

reacción electroquímica y  $n$  los moles de electrones que participan en la reacción electroquímica.



Las **pérdidas Óhmicas** pueden ser de dos tipos, electrónicas e iónicas. Las electrónicas se deben a la resistencia al paso de electrones producida en los electrodos, capas de difusión, placas bipolares y otros elementos de la celda. Mientras que las iónicas son debidas a la resistencia al transporte protónico a través de la membrana.

Estas segundas provocadas por el electrolito son mucho más importantes que las electrónicas o las generadas por los contactos entre los diferentes elementos de la celda, siendo las que gobiernan este tipo de polarización [7]. Por tanto, la elección de la membrana, su espesor, el grado de hidratación de la misma o su geometría tendrán una gran influencia en la magnitud de la polarización originada.

El sobrepotencial óhmico es proporcional a la densidad de corriente aplicada, siguiendo un comportamiento que obedece a la ley de Ohm (ecuación 8).

$$\eta = iR \quad (8)$$

La **polarización de concentración** o por transporte de masa se debe a que el consumo de los gases reactantes en los electrodos genera gradientes de concentración a lo largo de la capa de difusión. Estos gradientes de concentración cambian las presiones parciales de los gases provocando una caída en el voltaje de la celda.

Las pérdidas por concentración dependen de la estructura de los electrodos, la presión, el suministro de los gases a través de la capa de difusión de gases, de la temperatura de operación y de la densidad de corriente [7,9].

Al aumentar la densidad de corriente demandada a la pila, disminuye la concentración de los gases reactantes en la capa catalítica, llegando a ser cero cuando se alcanza el valor de la corriente límite ( $i_L$ ). Esta

corriente límite representa la corriente obtenida cuando el combustible es consumido en los centros catalíticos a una velocidad correspondiente a la máxima velocidad a la que es capaz de ser suministrado, siendo por tanto su concentración en la superficie electródica, como señalaba anteriormente, igual a cero. La corriente límite no puede ser superada ya que el combustible no es capaz de atravesar la capa de difusión del electrodo a una velocidad mayor, generando por tanto un sobrepotencial debido al insuficiente transporte de masa hacia la superficie del electrodo.

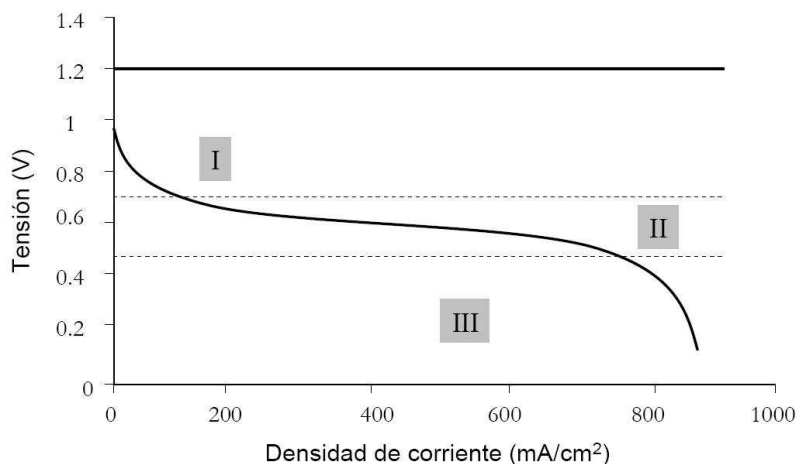
La expresión para las pérdidas debidas al transporte de masa o sobrepotencial de concentración será:

$$\eta_{conc} = -\frac{RT}{nF} \left(1 - \frac{i}{i_L}\right) \quad (9)$$

### **1.2.3. Curvas de polarización**

El efecto de los diferentes sobrepotenciales en el desempeño de una celda de combustible se muestra gráficamente en la Figura 3, este tipo de representación se denomina curva de polarización, y en ella se grafica el potencial de la pila frente a la densidad de corriente.

El potencial disminuye a medida que aumenta la densidad de corriente, apreciándose tres zonas bien diferenciadas donde los efectos de los diferentes sobrepotenciales tienen lugar.



**Fig. 3.** Curva de polarización para una pila de combustible [11].

En primer lugar, se observa que a circuito abierto cuando la densidad de corriente es cero, el potencial de la pila se encuentra por debajo del potencial termodinámico teórico cuyo valor para esta reacción es de 1,23V. Este descenso en el OCV se debe a las corrientes electrónicas internas y de forma más significativa al fenómeno conocido como crossover, debido a que parte del combustible permea a través de la membrana llegando hasta el cátodo donde puede reaccionar con el oxidante sin que exista un paso de electrones por el circuito externo.

La zona I a bajas densidades de corriente muestra una caída de potencial debida a la polarización de activación. Estas pérdidas son fundamentalmente debidas a la cinética de las reacciones en los electrodos, principalmente en el cátodo de la pila y están por tanto fuertemente relacionadas con la actividad del catalizador. La ecuación de Tafel se emplea para realizar el ajuste de esta zona de la curva de polarización.

En la zona II se producen las pérdidas óhmicas relacionadas con las diferentes resistencias introducidas en el sistema, tanto electrónicas como iónicas. Este descenso en el potencial con la densidad de corriente tiene un comportamiento prácticamente lineal que se ajusta mediante la ley de Ohm.

La zona III representa el sobrepotencial de concentración que se origina debido al transporte de masa. Cuando la velocidad de difusión del combustible en el electrodo es inferior a la velocidad a la que este se consume en el catalizador. Esta caída de potencial se produce de manera brusca a altas densidades de corriente. La ecuación 9, modela este tipo de pérdidas, aunque no siempre se ajusta bien a los datos experimentales siendo habitualmente preferida la ecuación 10, para ajustar las pérdidas debidas al transporte de masa [12].

$$\eta_{conc} = m \cdot \exp(n \cdot i) \quad (10)$$

donde  $m$  y  $n$  son parámetros empíricos e  $i$  sería la densidad de corriente.

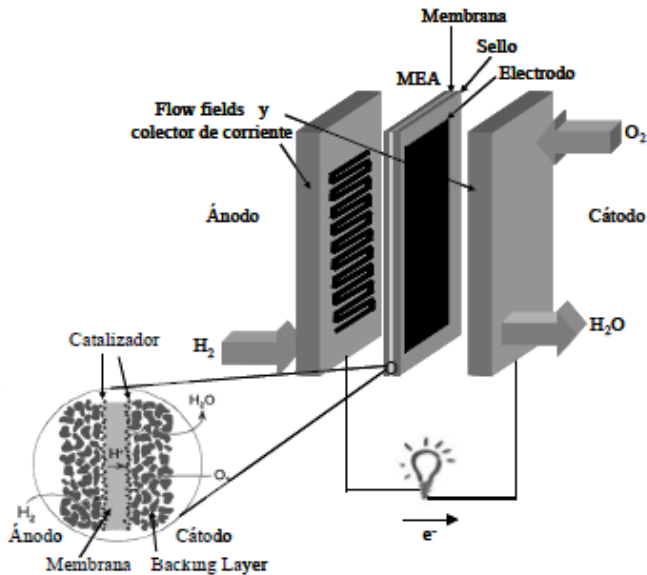
Finalmente, mediante la combinación de las diferentes irreversibilidades expuestas, se llega a la ecuación 11 que permite modelar el voltaje de una PEMFC [13-15].

$$V = V_{oc} - b \cdot \ln\left(\frac{i}{i_0}\right) - R \cdot i - m \cdot \exp(n \cdot i) \quad (11)$$

Donde  $V$  es el voltaje de la celda,  $V_{oc}$  el potencial a circuito abierto,  $i$  la densidad de corriente,  $i_0$  la densidad de corriente de intercambio,  $R$  es la resistencia protónica de la membrana por unidad de área,  $m$  y  $n$  son parámetros empíricos asociados a limitaciones en el transporte de masa y  $b$  es la pendiente de Tafel.

### 1.2.4. Componentes de una PEMF

Los principales componentes que forman parte de la pila de combustible son: Las placas bipolares, la capa de difusión de gases, la capa catalítica y el electrolito (Figura 4).



**Fig. 4.** Esquema de los componentes de una pila de combustible tipo PEMFC [16].

Las **placas bipolares** se encargan de transmitir al circuito externo la corriente eléctrica que se origina en los electrodos. Suelen tener una estructura en forma de canales por los que se produce el suministro de gases a los respectivos electrodos.

Las principales características que presentan son: elevada conductividad eléctrica, evitando introducir resistencias adicionales y una buena conductividad térmica para poder disipar el calor que se origina durante el funcionamiento de la pila.

En este sentido, algunos diseños cuentan con sistemas de refrigeración interna con agua líquida. Además, se requiere una alta resistencia a la corrosión. Tradicionalmente, los materiales que más se han utilizado en su fabricación han sido metales como el titanio o el acero inoxidable y el grafito, aunque este último presenta inconvenientes para su viabilidad industrial como son su alto coste y fragilidad.

La **capa de difusión** de gases se sitúa a continuación de las placas bipolares y está constituida por un material poroso generalmente papel o tela de carbón, que permite que los gases lleguen de manera uniforme hasta la capa catalítica. Debe tener una porosidad adecuada para permitir el tránsito de los gases, conductividad electrónica para permitir el transporte de los electrones y una elevada estabilidad química. La correcta gestión del agua dentro del sistema es también una cuestión muy importante para el funcionamiento de una pila de combustible de electrolito polimérico. Por este motivo, la capa de difusión debe a su vez presentar un carácter hidrófobo, que en muchas ocasiones se consigue adicionando PTFE (Teflón®) en la cantidad adecuada, ya que un exceso del mismo podría interferir en el paso de los gases reactantes a través de la capa de difusión.

La **capa catalítica** es un elemento clave dentro de los componentes de una pila de combustible tipo PEM, se encuentra situada entre la membrana polimérica que actúa como electrolito y la capa difusora de gases, en contacto con ambas.

En la capa catalítica es donde se producen las reacciones electroquímicas, que son imprescindibles para que la pila sea capaz de producir energía eléctrica. Esta capa debe permitir la transferencia de protones y electrones por lo que se fabrica mediante la aplicación de una tinta catalítica a base de un electrocatalizador y un polímero con

buenas propiedades de conductividad protónica junto a un material poroso de naturaleza carbonosa, generando lo que se denomina punto de equilibrio ternario -sólido /líquido/gas- (*three phases boundary*, TPB), que mantiene en contacto al catalizador con las partículas de carbón para asegurar el transporte de los electrones y con el polímero intercambiador de iones lo que asegura el transporte de los protones. A efectos prácticos el electrocatalizador debe presentar áreas superficiales lo más grandes posible para maximizar su actividad. Por lo que generalmente suele consistir en nanopartículas de platino para el cátodo que es el electrodo que presenta una reacción con una cinética más lenta y aleaciones de nanopartículas de platino para el ánodo que ofrece una cinética más favorable. El polímero a utilizar para realizar la tinta catálitica es el Nafion® que a su vez constituye la membrana sólida de la mayoría de las pilas de electrolito polimérico. Por último, el soporte poroso suele ser la propia tela de carbón utilizada como capa de difusión de gases.

El platino constituye un excelente catalizador para las reacciones producidas en los electrodos de una celda de combustible. Sin embargo, la capacidad de adsorción del CO sobre la superficie del mismo a las temperaturas de operación de las pilas tipo PEM, (alrededor de 80 °C) es muy alta. Esta adsorción de CO sobre el platino provoca una caída drástica en el desempeño de la celda, obligando al uso de combustible de muy alta pureza. El uso de aleaciones de platino y sobre todo, la posibilidad de poder trabajar a temperaturas superiores aumenta la tolerancia del catalizador al CO permitiendo la utilización de H<sub>2</sub> de menor calidad [17].

La principal característica de la **membrana de intercambio iónico** que actúa como electrolito polimérico en una pila tipo PEM alimentada por hidrógeno es su conductividad protónica. A mayor conductividad iónica de la membrana menor será la resistencia óhmica introducida en el

sistema debido a la misma. Su función es el transporte de los protones generados mediante la oxidación del combustible hacia el cátodo donde se encontrarán con el oxidante, cerrando así el circuito eléctrico. También debe ser un buen aislante electrónico e impermeable a los gases reactantes, forzando a los electrones a circular por el circuito externo y no a través de la membrana y evitando también la permeación de los gases reactantes a través de ella. Este efecto conocido como efecto *crossover* tiene un resultado directo en la eficiencia de la celda al consumir combustible que no es aprovechado para generar electricidad, ya que los electrones producidos no circulan por el circuito externo, sino que atraviesan la membrana para reaccionar en el cátodo con las moléculas de oxidante, provocando una caída del potencial a circuito abierto de la celda.

Por otro lado, las condiciones de trabajo de la pila son fuertemente ácidas, lo que obliga a que las membranas posean una elevada estabilidad química y mecánica que les permita operar durante un largo periodo de tiempo en esas condiciones.

### **1.3 MEMBRANAS POLIMÉRICAS PARA PEMFC**

Desde su aparición hace casi cinco décadas y hasta la actualidad, las membranas más utilizadas en pilas de combustible de electrolito polimérico han sido las membranas perfluorosulfonadas, como la membrana desarrollada por la empresa Dupont, bajo el nombre comercial de Nafion® cuya estructura se representa en la Figura 5.



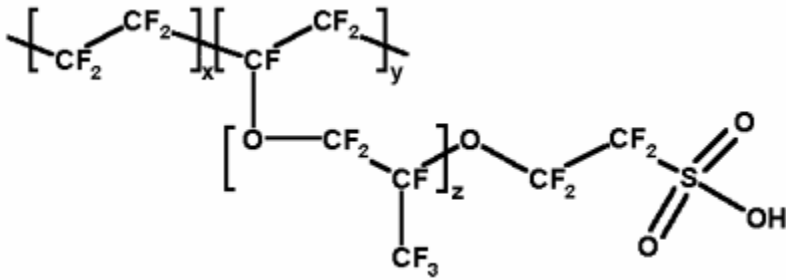
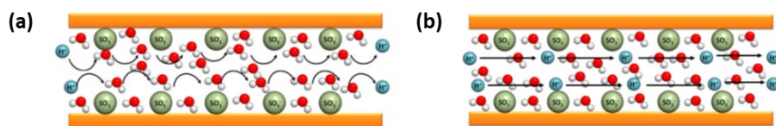


Fig. 5. Estructura química del Nafion

Los polímeros perfluorosulfonados constan de una cadena principal fluorocarbonada tipo PTFE que le confiere carácter hidrofóbico, aportándole su estabilidad química y mecánica, combinada con cadenas laterales unidas por enlace éter a la cadena principal y que acaban con grupos sulfónicos, los cuales le otorgan carácter hidrofílico y permiten al polímero actuar como conductor protónico. La coexistencia de ambos dominios dentro de la membrana, uno hidrofóbico y otro hidrofílico, es responsable de que este tipo de membranas precisen de una total hidratación para poder actuar como conductores protónicos eficientes.

El agua permite la interconexión de los dominios hidrofílicos, a través de los cuales se produce el transporte de protones mediante dos posibles mecanismos representados en la Figura 6. El *mecanismo de Gröthuss o Hopping*, donde las moléculas de agua se mantienen unidas entre sí y con los grupos sulfónicos de las cadenas laterales por puentes de hidrógeno, de forma que el protón va trasladándose de unas posiciones a otras a través de la red de enlaces de hidrógeno así creada y el *mecanismo llamado vehicular* donde el protón unido a moléculas de agua difunde a través de la membrana [18].



**Fig. 6.** Representación del transporte protónico a través de un mecanismo de Gröttus (a) y de un mecanismo vehicular (b) [18].

A pesar de sus excelentes características, las membranas perfluorosulfonadas en general y las de Nafion® en particular, presentan sin embargo algunos inconvenientes importantes, que dificultan la introducción de las pilas de combustible tipo PEM en el mercado. Uno de ellos es su alto precio, que encarece mucho la producción de energía con estos dispositivos. Otro es que su excelente conductividad protónica se ve fuertemente condicionada por la necesidad de mantenerlas completamente hidratadas, haciendo que su utilización no sea posible a temperaturas superiores a 100 °C, sufriendo problemas de degradación y pérdida de conductividad [19,20].

Esta posibilidad de trabajar a temperaturas por encima de 100 °C en el rango considerado como de temperaturas intermedias (120-140 °C), o incluso superiores, aporta considerables ventajas en la eficacia de la celda y constituye uno de los principales desafíos de la investigación y desarrollo en el campo de las pilas de combustible.

La cinética de los electrodos mejora considerablemente al aumentar la temperatura, incrementando la velocidad de las reacciones electroquímicas que se dan en la celda. La conductividad protónica de la membrana podría aumentar al aumentar la movilidad de las cadenas poliméricas de la misma. Y como se ha comentado previamente el envenenamiento del catalizador de platino por monóxido de carbono

se reduce de manera significativa cuando se aumenta la temperatura del sistema. La tolerancia del catalizador a CO a la temperatura de 80 °C es de 10 ppm mientras que a 130 °C pasa a ser de 1000 ppm y a 200 °C asciende hasta 30000 ppm [21]. Este aumento de temperatura permite utilizar hidrógeno de menor pureza, eliminando procesos de purificación que incrementan significativamente su precio.

El agua presente en la pila, debido a la humidificación de los gases, a la hidratación de la membrana o la propia agua generada en el cátodo durante su funcionamiento, debe ser gestionada adecuadamente para optimizar el funcionamiento de la celda, evitando los habituales problemas de encharcamiento que taponan los poros de la capa de difusión de gases y ocupan posiciones en la capa catalítica, entorpeciendo la reacción del oxidante.

En este sentido el aumento de la temperatura permite trabajar con agua únicamente en fase vapor ayudando a evitar este problema. Por otro lado, una temperatura más elevada consigue generar un mayor gradiente térmico con el ambiente facilitando la disipación de calor para mantener la temperatura de la celda constante, además de permitir la cogeneración de energía ayudando a rentabilizar la instalación del sistema de pila de combustible.

La membrana polimérica se ha convertido actualmente en el principal obstáculo para poder trabajar a temperaturas por encima de 100 °C, haciéndose necesario el desarrollo de nuevos electrolitos poliméricos que sean capaces de operar a estas temperaturas en una pila de combustible.

## **1.4. MEMBRANAS POLIMÉRICAS PARA PEMFC DE ALTA TEMPERATURA (HT-PEMFC)**

Se han seguido diferentes estrategias para sintetizar electrolitos poliméricos susceptibles de ser utilizados en pilas tipo HT-PEMFC (*High Temperature Polymeric Electrolyte Fuel Cell*), pudiendo ser clasificados en diferentes grupos [22]:

- Membranas perfluorosulfonadas modificadas
- Membranas poliaromáticas sulfonadas
- Membranas poliméricas ácido-base
- Membranas poliméricas con líquidos iónicos

### **1.4.1. Membranas perfluorosulfonadas modificadas**

Las estrategias seguidas para conseguir que las membranas perfluorosulfonadas presenten las propiedades adecuadas para trabajar en HT-PEMFC, se han basado generalmente en mantener la estabilidad de la matriz polimérica a temperaturas elevadas y asegurar un grado de hidratación suficiente en la membrana que le permita conservar la conductividad protónica. Partículas higroscópicas como el SiO<sub>2</sub> o el TiO<sub>2</sub> han sido empleadas para formar nanocompuestos capaces de retener agua a temperaturas elevadas. La incorporación de nanopartículas de sílice de 10 nm de diámetro aumentó la capacidad de adsorción de agua de las membranas de Nafion® gracias a su hidrofiliidad. De esta forma, la conductividad de las membranas compuestas superó a las de las membranas sin cargas ofreciendo mejores prestaciones en ensayos de monocelda a 110 °C donde las membranas de Nafion® puras no pueden operar [23].

Aprovechando la hidrofiliidad de las nanopartículas de sílice, en otro trabajo se han sintetizado partículas mesoporosas de sílice funcionalizada con imidazol [24]. La molécula de imidazol presenta hidrógenos capaces de ofrecer sitios activos en el proceso de conductividad protónica a través de la membrana. Ofreciendo valores de conductividad en torno a  $10^{-2}$  S/cm a la temperatura de 130 °C demostrando su potencial para trabajar a temperaturas intermedias.

La presencia de  $\text{TiO}_2$  o de  $\text{WO}_3$  aporta similares características a la membrana compuesta basada en Nafion® a las ofrecidas por el  $\text{SiO}_2$ , si bien en estos casos la conductividad de la membrana a temperaturas elevadas es ligeramente inferior a la obtenida con las membranas basadas en  $\text{SiO}_2$  [25].

También se ha explorado la posibilidad de incorporar heteropoliácidos como el ácido fosfotungsténico (PWA), los cuales son capaces de aportar protones y mantener la humedad a temperaturas elevadas. Las membranas compuestas formadas por una combinación de  $\text{SiO}_2$  y PWA mostraron un excelente comportamiento a 100 °C, siendo sus valores de adsorción de agua y conductividad protónica superiores a los de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  y  $\text{WO}_3$ . En ensayos en monocelda se obtuvo una densidad de corriente a 0,4 V de 540 mA/cm<sup>2</sup> frente a los 95 mA/cm<sup>2</sup> de las membranas de Nafion® puro [25].

Otros compuestos inorgánicos como el fosfato de circonio han sido incorporados a la matriz de Nafion® demostrando que si bien la conductividad de la membrana se reduce respecto a la de la membrana de Nafion® sin modificar, la presencia de fosfato de circonio permite extender el rango de estabilidad de la misma a temperaturas superiores a 100 °C [26].

Una opción alternativa a la incorporación de óxidos inorgánicos consistió en sintetizar una membrana compuesta mediante la combinación de Nafion® con óxido de grafeno (GO). El óxido de grafeno gracias a las funcionalidades oxigenadas presentes en su superficie mejora la adsorción de agua y las propiedades mecánicas de las membranas ofreciendo una mejora en la máxima densidad de potencia de un 20% con respecto a las membranas de Nafion® puras [27].

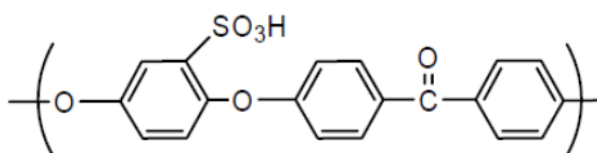
Los líquidos iónicos también son buenos candidatos para ser adicionados en electrolitos poliméricos. El líquido iónico prótico [dema][TfO] (triflato de dietilmetilamonio) pudo ser utilizado junto a esferas huecas meso-porosas de sílice para obtener polielectrolitos basados en Nafion® capaces de ofrecer conductividades de  $1,47 \times 10^{-2}$  S/cm a la temperatura de 140 °C, superando en casi dos órdenes de magnitud la conductividad de las membranas de Nafion® sin cargas a la misma temperatura [28].

Si bien en todos estos casos se consigue mantener buenas conductividades en las membranas a temperaturas elevadas, estas suelen presentar problemas de pérdida del agente dopante (leaching), provocando una caída en la conductividad, y no pudiendo mantener valores estables de la misma durante largos periodos de tiempo. Por otro lado, las condiciones de trabajo son demasiado agresivas para la matriz polimérica y sufren generalmente un deterioro de sus propiedades mecánicas.

### **1.4.2. Membranas poliaromáticas sulfonadas**

La sulfonación de polímeros con anillos aromáticos en su estructura persigue aprovechar la alta estabilidad térmica de este tipo de materiales [29], aportándole el carácter hidrofílico, y por tanto, sus

características conductoras a través de la incorporación de los grupos sulfónicos. Dentro de este grupo estarían las polisulfonas (PSF), poliimidaz (PI) o como ejemplo más representativo las poli-éter-éter-cetonas sulfonadas (SPEEK), cuya estructura se representa en la Figura 7. La conductividad iónica de este tipo de materiales está fuertemente condicionada por su grado de sulfonación, el cual a su vez condiciona directamente su capacidad de adsorción de agua [30]



**Fig. 7.** Estructura química del polímero SPEEK

A mayor grado de sulfonación mayor adsorción de agua y mayor conductividad, aunque un excesivo hinchamiento de la membrana empeora sus propiedades mecánicas hasta el punto de llegar a disolverla [31].

Una forma de controlar el grado de hinchamiento es mediante el entrecruzamiento del polímero a través de sus grupos sulfónicos [32,33]. Este entrecruzamiento permite mantener la integridad de la membrana, a cambio de empeorar la conductividad debido al consumo de una cierta cantidad de los grupos sulfónicos presentes en la misma. Por tanto, se trata de encontrar una solución de compromiso entre ambas opciones. Las mismas modificaciones comentadas previamente para las membranas perfluorosulfonadas pueden ser empleadas en el caso de las membranas tipo SPEEK consiguiendo mejorar los valores de conductividad a temperaturas elevadas y ofreciendo mejoradas

prestaciones mecánicas en relación con el Nafion® en el rango de temperaturas intermedias [34].

En este sentido, láminas de óxido de grafeno fueron funcionalizadas con (3-aminopropil) trietoxisilano (APTES) y posteriormente incorporadas en membranas de base SPEEK. La capacidad de retención de agua aumentó gracias a la presencia de las cargas hidrofílicas, lográndose que con únicamente un 2% de agente dopante la membrana mostrase a 120 °C un valor de conductividad 1,13 S/cm, equivalente a 2,45 veces el valor de la membrana de SPEEK puro en las mismas condiciones [35].

La encapsulación del líquido iónico [IM<sub>2</sub>][H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>] 4-fenil imidazol fosfato en SPEEK permitió trabajar en condiciones anhidras con valores de conductividad del orden de  $2,5 \times 10^{-2}$  S/cm al nivel de dopaje del 30% de líquido iónico, demostrando que las membranas compuestas [IM<sub>2</sub>][H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>]/SPEEK presentan cualidades aceptables para trabajar en PEMFC en el rango de temperaturas intermedias [36].

Mediante un proceso de síntesis en molino de bolas se procesaron membranas ternarias compuestas incorporando a una matriz de SPEEK, pentahidrógeno difosfato de cesio y fosfosilicato (CsH<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>/fosfosilicato/SPEEK), las cuales aprovecharon la capacidad como conductor protónico del CsH<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> para obtener valores de  $1,46 \times 10^{-2}$  S/cm a la temperatura de 250 °C [37].

La combinación de partículas de fosfato de circonio con SPEEK fue comparada en otro trabajo con la incorporación de nanoláminas de fosfato de circonio hidratado (Zr(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O) en la misma matriz. Los resultados obtenidos demostraron que las nanoláminas ofrecían mejores resultados de conductividad a alta temperatura que las partículas sintetizadas, alcanzándose un valor de  $7,9 \times 10^{-2}$  S/cm para



las membranas compuestas  $Zr(HPO_4)_2 \cdot nH_2O$  /SPEEK a la temperatura de 150 °C [38].

### 1.4.3. Membranas poliméricas ácido-base

Las membranas poliméricas ácido-base son otra de las alternativas utilizadas para HT-PEMFC. En su caso más habitual están compuestas de una cadena polimérica con centros básicos a la que se incorpora un elemento ácido que promueve la conductividad protónica. El ejemplo más representativo de este tipo de membranas sería el de las membranas basadas en polibencimidazol (PBI) (Figura 8), dopadas con ácido fosfórico (PBI- $H_3PO_4$ ), las cuales han ofrecido buenos rendimientos operando a temperaturas de hasta 200 °C a presión ambiental [39]. En este tipo de membranas la conductividad depende totalmente del nivel de dopado ácido de la membrana, por lo que presentan el problema señalado anteriormente referente al *leaching* del mismo, además de comprometer la integridad de la membrana debido a los problemas de estabilidad oxidativa que pueden surgir a niveles elevados de dopaje [40,41]. Resultados interesantes se han obtenido con las membranas ácido-base preparadas a partir de la interacción de un polímero ácido con otro con características básicas, donde se promueve la interacción electrostática entre ambos, produciendo una especie de entrecruzamiento en la membrana el cual mejora significativamente su estabilidad.

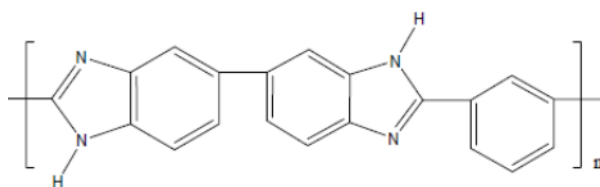


Fig. 8. Estructura química del polímero PBI

Membranas a base de polímeros ácidos sulfonados como las polifalazinonas sulfonadas SPPENK, SPPEK o el SPPBEK, y un polímero básico como el poli-éter-imida (PEI) han sido preparadas y han ofrecido resultados muy prometedores [42].

Se han obtenido membranas basadas en PBI entrecruzadas con polianilina (PANI) con el objetivo de evitar el empobrecimiento en las propiedades mecánicas que se produce en las membranas de PBI a altos niveles de dopaje con ácido fosfórico y de controlar la pérdida del ácido (leaching) durante el tiempo de operación de la celda. Las membranas sintetizadas mostraron buena estabilidad y retención de ácido incluso a niveles de dopado del 20%, alcanzando a 160 °C una densidad de potencia de 447 mW/cm<sup>2</sup>, más del doble del valor alcanzado por la membrana de PBI sin entrecruzar [43].

La mezcla de PBI con fosfosilicatos también ha sido explorada obteniendo resultados prometedores [44]. La capacidad de conducción protónica del fosfosilicato y la posibilidad de atrapar y retener moléculas de ácido fosfórico en su red tridimensional de Si-O-Si le convierte en un excelente candidato para evaluar en una celda tipo PEM de alta temperatura. El compuesto formado con estos dos componentes con una carga del 10% de fosfosilicato alcanzó una densidad de potencia de 726 mW/cm<sup>2</sup> a 170 °C, superando ampliamente los desempeños ofrecidos por la membrana de PBI pura en las mismas condiciones de trabajo.

Se han sintetizado también membranas compuestas de PBI con nitruro de boro, basándose en la estabilidad térmica del nitruro de boro y el efecto plastificante que produce al ser incorporado en la matriz polimérica [45]. Con un 2,5% de partículas de nitruro de boro en la membrana la conductividad aumentó junto con la retención y adsorción de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ofreciendo una densidad de potencia de 151 mW/cm<sub>2</sub> a

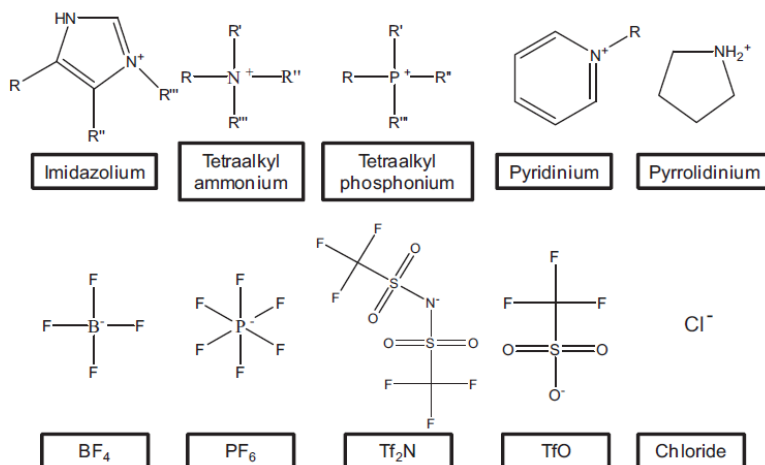
180 °C utilizando H<sub>2</sub>/aire para alimentar el ánodo y el cátodo respectivamente de la monocelda.

Debido a las propiedades previamente comentadas del óxido de grafeno. De forma similar a como se ha visto para otros sistemas poliméricos, se han preparado membranas basadas en combinaciones de PBI con óxido de grafeno (PBI//GO) dopadas con ácido fosfórico. Con una carga únicamente del 2% las membranas sintetizadas alcanzaron una densidad de potencia a 165 °C de 378 mW/cm<sup>2</sup>, mejorando en un 17% a las membranas sin cargas. Esta mejora fue atribuida al papel de los grupos funcionales oxigenados presentes en la superficie del GO los cuales aumentaron la conducción protónica [46].

Conseguir un adecuado camino para el transporte protónico a través de la membrana es un objetivo fundamental en el desarrollo de este tipo de materiales. La incorporación de MOF puede facilitar ese camino y reducir la dependencia de las membranas basadas en PBI de su dopaje con ácido fosfórico. Sin embargo, la presencia de una cantidad elevada de MOF puede reducir las propiedades mecánicas de la membrana. En ese sentido la combinación de un elemento plastificante puede paliar ese efecto indeseado. Membranas basadas en PBI combinadas con MOF y un líquido iónico como elemento plastificante, han sido sintetizadas ofreciendo valores que demuestran el gran potencial de este tipo de sistemas. Así, las membranas formadas con un 50% del MOF de circonio UIO-66, y el líquido iónico [BMIM][TFSI] (1-Butyl-3-metilimidazolio bistrifluorometilsulfonilimida) dopadas con ácido fosfórico alcanzaron una densidad de potencia de 736 mW/cm<sup>2</sup> a 160 °C. Además, se pudo comprobar que la inclusión del líquido iónico contribuyó adicionalmente aumentando la conductividad protónica [47].

### 1.4.4. Membranas poliméricas con líquidos iónicos

Los líquidos iónicos se han utilizado ampliamente como solventes debido a sus especiales características. Están compuestos por sales formadas por un catión orgánico y un anión que suele ser inorgánico (Figura 9), aunque también puede tener naturaleza orgánica, las cuales presentan puntos de fusión generalmente por debajo de la temperatura ambiente. Su presión de vapor es nula, ofrecen una alta conductividad iónica incluso en condiciones anhidras y su estabilidad térmica y química es bastante alta, pudiendo ser usados en pilas de combustible [48-51].



**Fig. 9.** Especies iónicas de uso habitual para la síntesis de líquidos iónicos [52].

Una de las ventajas que ofrecen los líquidos iónicos es que al estar formados por iones sus propiedades pueden ser adaptadas con facilidad a la aplicación deseada.

En principio, los líquidos iónicos poseen los requerimientos necesarios para ser implementados como electrolito en pilas de combustible, ya

que son capaces de alcanzar altas conductividades a temperaturas elevadas, incluso en ausencia de agua. Sin embargo, para poder ser empleados en estos dispositivos es necesario que se puedan incorporar como electrolitos sólidos.

La obtención de electrolitos poliméricos con líquidos iónicos incorporados es la forma preferida para poder aprovechar las ventajas ofrecidas por estas sustancias dentro de la tecnología de las pilas de combustible de electrolito polimérico de alta temperatura.

Las estrategias seguidas para obtener este tipo de membranas híbridas han sido variadas, entre las que destacan la síntesis del polímero a partir de los monómeros correspondientes en presencia del líquido iónico, el mezclado del polímero disuelto en un disolvente adecuado con la cantidad deseada de líquido iónico y la evaporación del disolvente, o la preparación primero de la membrana con el polímero elegido y la adsorción posterior del líquido iónico seleccionado. [53]

La impregnación en líquidos iónicos es una de las opciones para trabajar a temperaturas altas que más se ha estudiado en los últimos tiempos. De esta forma, se han reportado membranas de Nafion impregnadas con líquidos iónicos como el 1-butyl-3-(4-sulphobutyl) imidazoliumtrifluoromethane sulphonate ( $[\text{HSO}_3\text{-BBIIm}][\text{TfO}]$ ) y 1-methyl-3-(4-sulphobutyl) imidazolium bis (tri-fluoromethylsulphonyl) imide ( $[\text{HSO}_3\text{-BMIIm}][\text{Tf}_2\text{N}]$ ) [54]. Otro polímero sulfonado como el SPEEK también ha ofrecido resultados mejorados a altas temperaturas al ser dopado con líquidos iónicos [55].

En el caso del PBI, el cual ofrece excelentes propiedades térmicas y mecánicas, pero que presenta valores de aislante iónico cuando se encuentra en estado puro [56], alcanzó conductividades de  $1.86 \times 10^{-3}$  S/cm a la temperatura de 190°C, al ser dopado con  $[\text{hmim}][\text{Ntf}_2]$

(1-hexil-3-metilimidazolio bis(trifluorometilsulfonil)imida) [57]. Otros trabajos basados en PBI-IL inciden en la significativa mejora en la conductividad que se obtiene a alta temperatura mediante la incorporación de líquidos iónicos en membranas poliméricas [58,59].

Esta mejora en la conductividad aportada por los líquidos iónicos se debe a tres razones principales [60]:

- La participación del líquido iónico en la red de enlaces de hidrógeno que permite el transporte protónico.
- El efecto plastificante con reducción de la temperatura de transición vítrea del polímero que se consigue con la incorporación del líquido iónico, y que aumenta la movilidad de las cadenas poliméricas.
- La posibilidad de retener cierta cantidad de agua a temperaturas superiores.

A pesar de la evidente mejora que la presencia de líquidos iónicos aporta a las propiedades de las membranas poliméricas, sobre todo en lo referente a su conductividad, los rendimientos obtenidos cuando este tipo de membrana ha sido testada en ensayos en monocelda todavía no han mostrado valores satisfactorios, siendo necesario un mayor esfuerzo para seguir desarrollando estos prometedores materiales [52].

## 1.5. CONDUCTIVIDAD IÓNICA EN ELECTROLITOS POLIMÉRICOS

El parámetro fundamental en la caracterización de una membrana polimérica destinada a actuar como electrolito en una pila de combustible es la conductividad iónica a través de la membrana. La conductividad-dc de un electrolito polimérico puede ser determinada fiablemente mediante espectroscopia de impedancia. Sin embargo, la caracterización completa del transporte de carga en este tipo de sistemas requiere la evaluación de otros parámetros adicionales como la movilidad iónica, la densidad de portadores de carga o el coeficiente de difusión de la membrana. Los cuales pueden ser obtenidos, en principio a partir de la conductividad hallada mediante el análisis de los datos de impedancia.

La conductividad iónica puede ser expresada despreciando las interacciones entre los iones como:

$$\sigma = \sum_i n_i e \mu_i \quad (12)$$

Siendo  $n_i$  la concentración total de iones,  $e$  la carga elemental del electrón y  $\mu_i$  la movilidad de los iones.

Si tenemos en cuenta la relación de Einstein entre la movilidad y el coeficiente de difusión (ecuación 13)

$$D = \frac{kT\mu}{e} \quad (13)$$

Donde  $D$  es el coeficiente de difusión,  $k$  la constante de Boltzman y  $T$  la temperatura.

Podemos obtener combinando las dos ecuaciones anteriores una expresión para la densidad de portadores (ecuación 14):

$$n = \frac{\sigma kT}{De^2} \quad (14)$$

Con estas ecuaciones sería posible estudiar el mecanismo de transporte de carga a través de la membrana en profundidad. No obstante, la obtención de valores fiables para la densidad de portadores, la movilidad y el coeficiente de difusión a partir de medidas de conductividad no es una tarea sencilla. Siendo diferentes los métodos que se han aplicado en el intento de obtener estos parámetros sin ambigüedad. Métodos basados en la técnica de impedancia compleja, se han utilizado para determinar la movilidad y la densidad de portadores de carga [61,62].

Watanabe et al. utilizaron una aproximación basada en el estudio de transitorios de corriente [63,64], donde se aplica un voltaje directo a la muestra hasta alcanzar un estado estacionario para luego aplicar el voltaje inverso y medir la corriente en función del tiempo y de esta forma determinar la movilidad.

La resonancia magnética nuclear (NMR) también ha sido empleada por otros autores en este sentido, aunque este método tiene el inconveniente de estar limitado sólo a ciertas especies iónicas [65].

Las aproximaciones basadas en el estudio del fenómeno de la polarización de electrodos se han venido empleando desde hace varias décadas [66-68]. Sin embargo, a pesar de los esfuerzos realizados ninguno de estos métodos ha ofrecido una clara comprensión de los mecanismos de la conducción iónica, siendo necesaria una mayor profundización en el estudio de este fenómeno.



## 1.6. IMPEDANCIA COMPLEJA

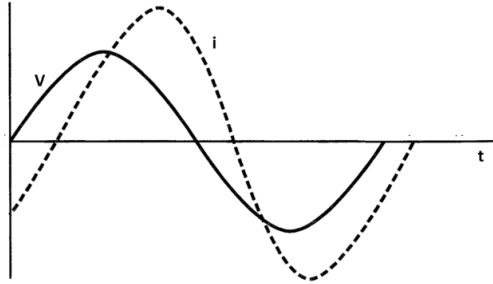
La impedancia electroquímica ofrece una perspectiva de los procesos que tienen lugar en el interior de un material a nivel molecular. Constituye una herramienta muy útil para el estudio de la conductividad de electrolitos poliméricos, siendo posible obtener valores de conductividad protónica, propiedades dieléctricas, densidad y movilidad de portadores de carga o coeficientes de difusión entre otros. Todos ellos de gran interés en el estudio de las propiedades de transporte de carga de una membrana polimérica destinada a ser utilizada como electrolito en una pila de combustible.

En los métodos potencioestáticos en general la relación entre la perturbación a la que se somete al sistema electroquímico, una función del potencial eléctrico  $E=E(t)$  y su respuesta una señal de intensidad de corriente  $i=i(t)$  se relaciona a través de una función de transferencia ( $H$ ). La cual contiene información referente a las características del sistema.

En los ensayos de impedancia electroquímica la perturbación que se aplica sobre el sistema es una perturbación sinusoidal y la respuesta obtenida siempre que se trate de un sistema lineal será también de tipo sinusoidal. Con la misma frecuencia que la perturbación original, pero con distinta amplitud y desfase. La función de transferencia en este sistema será  $H = 1/Z(\omega)$  la cual si el desfase entre el voltaje y la corriente es cero se convierte en  $H = 1/R$ .

El conocimiento de esta función  $Z(\omega) = \frac{E(t)}{i(t)}$  conocida como impedancia nos caracteriza la relación entre el potencial y la intensidad de corriente.

No obstante, esta relación suele ser complicada de resolver en el dominio del tiempo para la mayoría de los sistemas siendo conveniente expresarla en el dominio de la frecuencia.



**Fig. 10.** Representación de la relación entre perturbación y respuesta en función del tiempo.

Para ello es conveniente definir la impedancia compleja haciendo uso de las transformadas de Laplace para el voltaje  $V(j\omega)$  y la corriente  $I(j\omega)$

$$Z(\omega) = \frac{E(j\omega)}{I(j\omega)} = Z' + jZ''$$

Siendo  $j = (-1)^{1/2}$  y  $\omega$  la frecuencia angular.

La impedancia obtenida  $Z(\omega) = Z' + jZ''$  representa un vector en el que  $Z'$  es la parte real y  $Z''$  la parte imaginaria y  $\theta$  el ángulo de fase (figura 11).

Este vector puede ser definido por sus coordenadas cartesianas

$$Z' = |Z| \cdot \cos(\theta) \qquad Z'' = |Z| \cdot \text{sen}(\theta)$$

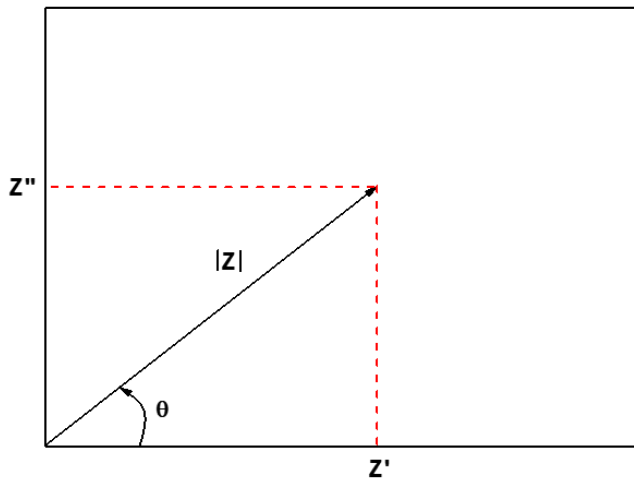
$$\theta = \text{arc tan} \frac{Z''}{Z'} \qquad |Z| = [(Z')^2 + (Z'')^2]^{1/2}$$

O en forma polar como

$$Z(\omega) = |Z| \cdot \exp(j\theta)$$

que se puede transformar en coordenadas cartesianas mediante la relación de Euler:

$$\exp(j\theta) = \cos(\theta) + j\sin(\theta).$$



**Fig. 11.** Representación del módulo de la impedancia

Los sistemas electroquímicos se comportan en general como sistemas no lineales, por lo que para caracterizar totalmente el sistema se aplica una perturbación de pequeña amplitud  $\Delta E = E_m \cdot \text{sen}(\omega t)$  que se superpone a la perturbación de voltaje  $E_0$ . Lo que origina una señal de pequeña amplitud  $\Delta I = I_m \cdot \text{sen}(\omega t + \theta)$  superpuesta a la señal de corriente  $I_0$ .

La medida del espectro de impedancia para los diferentes estados de polarización ( $E_0, I_0$ ) en un rango determinado de valores nos permite caracterizar completamente el sistema.

La inversa de la impedancia denominada admitancia ( $Y$ ) es otra de las funciones de transferencia relacionadas con la impedancia que se utiliza habitualmente para describir el comportamiento de sistemas electroquímicos.

Estas funciones complejas se engloban bajo el término de inmitancias y además de la admitancia ya comentada son relevantes en el estudio de la conductividad iónica en electrolitos poliméricos, la permitividad ( $\epsilon$ ) y el módulo eléctrico ( $M$ ).

La relación existente entre estas cuatro principales funciones de inmitancia se refleja en la tabla 1.

**Tabla 1.** Relación entre las principales inmitancias. (Adaptado referencia [69]).

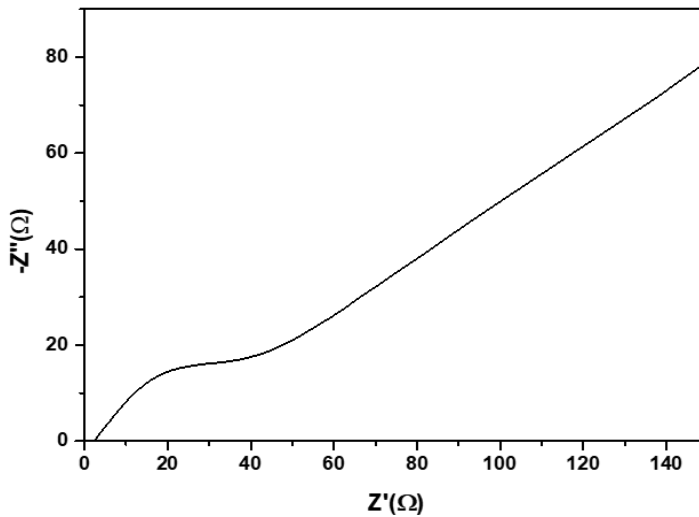
	<b>M</b>	<b>Z</b>	<b>Y</b>	<b><math>\epsilon</math></b>
<b>M</b>	M	$\mu Z$	$\mu/Y$	$1/\epsilon$
<b>Z</b>	$M/\mu$	Z	$1/Y$	$1/\mu\epsilon$
<b>Y</b>	$\mu/M$	$1/Z$	Y	$\mu\epsilon$
<b><math>\epsilon</math></b>	$1/M$	$1/\mu Z$	$Y/\mu$	$\epsilon$

Siendo  $\mu = j\omega C$  donde C se corresponde con la capacitancia de la celda vacía

Las dos formas más comunes de representación de los datos experimentales obtenidos mediante la técnica de impedancia son a través de los llamados diagramas de Nyquist y de Bode.

Los diagramas de Nyquist (figura 12) representan la parte imaginaria de la impedancia frente a la parte real permitiendo obtener de forma

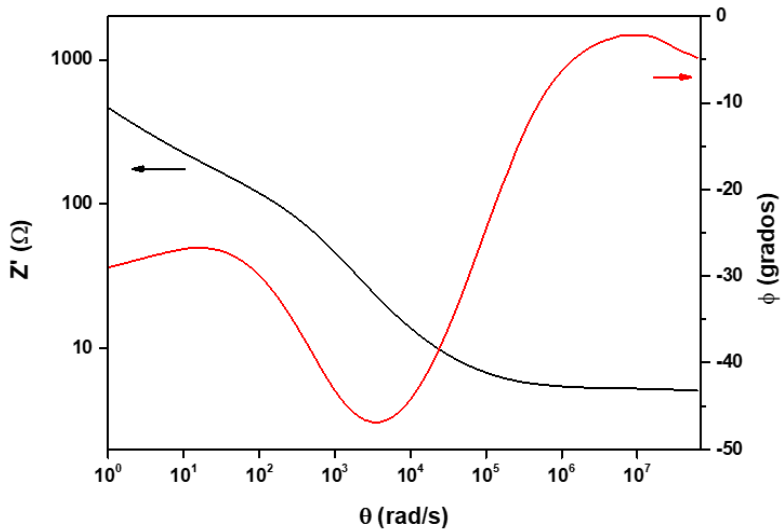
rápida información relevante al respecto del sistema electroquímico en estudio.



**Fig. 12.** Diagrama de Nyquist representando la impedancia imaginaria cambiada de signo frente a la parte real de la misma.

En los diagramas de Bode (figura 13) se representa generalmente el logaritmo de la impedancia o del ángulo de fase frente al logaritmo de la frecuencia. Igualmente se pueden representar mediante estos diagramas el resto de las immitancias.

Las representaciones de este tipo tanto del módulo eléctrico como de la permitividad dieléctrica resultan de mucha utilidad en el estudio microscópico de multitud de sistemas.



**Fig 13.** Diagrama de Bode para el logaritmo de la impedancia real y para el ángulo de fase frente al logaritmo de la frecuencia.

La impedancia compleja puede ser representada a través de circuitos equivalentes mediante asociaciones de resistencias, condensadores y bobinas

Para una resistencia la corriente que la atraviesa se encuentra siempre en fase con la tensión ( $\phi=0$ ) contando únicamente con parte real, siendo independiente de la frecuencia ( $Z' = |Z| = R$ ).

Los condensadores y bobinas en cambio presentan tan solo parte imaginaria al tener desfases de -90 y +90 respectivamente.

La impedancia para un condensador será:

$$Z = \frac{1}{j\omega C}$$

y para una bobina tendremos:

$$Z = j\omega L.$$

Sin embargo, en muchas ocasiones el sistema en estudio no presenta un único tiempo de relajación, siendo necesario en estos casos la utilización de elementos distribuidos como los elementos de fase constante (CPE) para poder interpretar adecuadamente los datos obtenidos.

Los elementos de fase constante responden a una función de distribución matemática en la que el tiempo de relajación obtenido constituye el tiempo central de la distribución.

La admitancia correspondiente a este tipo de elementos es de la forma

$$Y = A_0(j\omega\tau)^n \text{ con } 0 \leq n \leq 1 \quad (15) .$$

La distribución de los tiempos de relajación será más ancha a medida que el exponente  $n$  del CPE se aleja del valor 1, correspondiente a la representación de Debye. Observando detenidamente la ecuación 15, se deduce que:

Para este valor de  $n=1$  el CPE se comporta como un condensador ideal con una única constante de tiempo.

Para  $n=0$  en cambio únicamente tendría componente óhmica y se comportaría como una resistencia pura.

Siendo para un valor de  $n=0,5$  su impedancia la correspondiente a un elemento de Warburg relacionado con procesos de difusión.

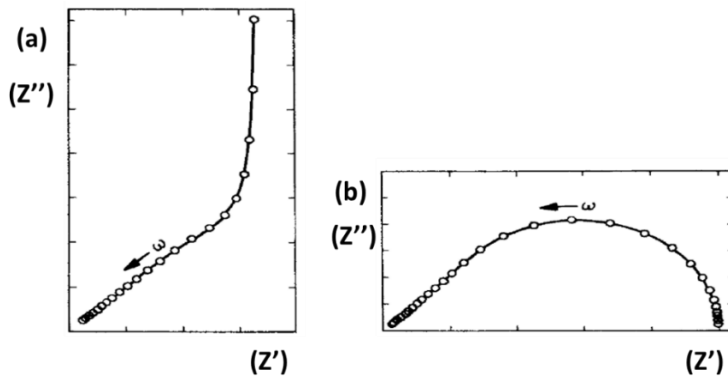
La expresión para la impedancia de Warburg en la zona de difusión, para una zona de anchura infinita viene dada por:

$$Z(\omega) = \frac{\sigma(1-j)}{(\omega)^{1/2}}$$

Habitualmente la capa de difusión no es infinita con lo que, para multitud de sistemas, la expresión para la impedancia es:

$$Z(\omega) = \frac{\sigma(1-j)}{(\omega)^{1/2}} \tanh \left[ d \frac{j\omega}{D} \right]$$

donde  $d$  es la anchura de la zona de difusión y  $D$  un valor promedio de los coeficientes de difusión de las especies que se difunden. La impedancia Warburg para una difusión infinita se aprecia en el diagrama de Nyquist como una recta que responde a un ángulo de  $45^\circ$ , mientras que para una capa de difusión finita esta recta se curva observándose un semicírculo en la zona de bajas frecuencias (figura 14).



**Fig. 14.** Diagramas de Nyquist para zonas de difusión infinita (a) y difusión finita (b). (Adaptado referencia [69])

La impedancia equivalente del circuito formado se obtendrá combinando estos elementos siguiendo las leyes de asociación.

La impedancia equivalente para una asociación en serie es:

$$Z_e = \sum_i Z_i$$



Y para una asociación en paralelo es:

$$\frac{1}{Z_e} = \sum_i \frac{1}{Z_i}$$

Los diferentes elementos presentes en los circuitos equivalentes utilizados para modelizar los resultados obtenidos mediante un experimento de impedancia responden a procesos físicos que suceden en el sistema electroquímico bajo estudio.

Así una resistencia representa procesos de conducción y transferencia de carga ya sea en el bulk o en los electrodos.

Los condensadores se utilizan para describir fenómenos de polarización de diferentes tipos que pueden suceder en los materiales como formación de doble capa eléctrica en la interfase electrodo-electrolito, polarización interfacial entre diferentes fases de un material heterogéneo, descripción de los macrodipolos originados por el fenómeno de polarización de electrodos, etc...

Además, no siempre estos procesos responden a una única constante de tiempo, sino que en ocasiones deben ser explicados en base a una distribución de constantes tiempo. Los procesos de difusión o la rugosidad de los electrodos por ejemplo son situaciones en las que la impedancia medida constituye un valor promedio para todo el material o electrodo, siendo necesario el uso de elementos distributivos como los elementos de fase constante (CPE) para su interpretación.

Los fenómenos de adsorción y cristalización en los electrodos pueden ser racionalizados mediante el uso de inductancias si bien este elemento no es tan habitual como los anteriores.

De acuerdo con las ecuaciones (12-14), si se conoce el valor de la conductividad de la membrana, se puede determinar el valor de la

movilidad iónica, el coeficiente de difusión de los protones y la densidad de portadores de carga.

La resistencia óhmica de la membrana se puede determinar mediante los datos de impedancia a partir de las representaciones de Bode o de Nyquist como se ha detallado anteriormente.

En base a esto y teniendo en cuenta la ecuación 16:

$$\sigma_0 = \frac{L}{R_0 A} \quad (16)$$

Donde L corresponde al espesor y A al área de la membrana. Podemos a partir del valor de resistencia obtenido del análisis de los datos de impedancia calcular el valor de la conductividad de la muestra.

El análisis mediante circuitos equivalentes de los datos de impedancia electroquímica de sistemas complejos es una tarea extremadamente delicada donde además de los elementos básicos comentados aquí, se requiere la utilización de otros elementos que conformen circuitos equivalentes más sofisticados.

En muchas ocasiones los datos obtenidos responden a diferentes procesos los cuales pueden quedar solapados al estar concentrados en un mismo rango de frecuencias. De esta forma, el ajuste no lineal en base a circuitos equivalentes con multitud de parámetros en este tipo de sistemas puede ser obtenido de diferentes formas no respondiendo todas ellas a procesos físicos reales.

### **1.7. PERMITIVIDAD COMPLEJA**

La aplicación de un campo eléctrico sobre un material dieléctrico produce en el mismo una polarización detectable a nivel macroscópico.

Existen tres mecanismos básicos de polarización molecular: iónico, electrónico y orientacional.

Los dos primeros son extremadamente rápidos apareciendo a frecuencias superiores al rango habitual utilizado en las medidas electroquímicas. La permitividad debida a estas polarizaciones se refleja en el valor de la permitividad instantánea  $\varepsilon_\infty$ .

La polarización de orientación en cambio la cual se debe a la orientación de los dipolos permanentes del material con el campo externo aplicado es un proceso más lento y su contribución a la permitividad total se conoce como permitividad estática  $\varepsilon_s$ .

El valor total de la permitividad del material se obtiene gracias al principio de superposición (ecuación 17) a partir de la contribución de las diferentes polarizaciones.

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \sum_n [\varepsilon'_n(\omega) - i\varepsilon''_n(\omega)] \quad (17)$$

Donde  $\varepsilon^*$ ,  $\varepsilon'$  y  $\varepsilon''$  se refieren a la permitividad compleja, real e imaginaria respectivamente.

Cuando se suprime el campo eléctrico que provocaba la polarización el material vuelve a la posición de equilibrio originando el fenómeno denominado relajación. Este proceso no es instantáneo, sino que requiere de un cierto tiempo conocido como tiempo de relajación. Las diferentes relajaciones observadas en las representaciones de la permitividad frente a la frecuencia. Pueden ser modeladas en base a diferentes aproximaciones empíricas. Las principales de ellas se exponen a continuación y son frecuentemente utilizadas para estudiar las relajaciones debidas a la orientación dipolar y la polarización de electrodos.

La permitividad dieléctrica compleja se define como [70]:

$$\varepsilon^* = \frac{\varepsilon(\omega)}{\varepsilon_0} - j \frac{\sigma(\omega)}{\omega \varepsilon_0} = \varepsilon' - j\varepsilon'' \quad (18)$$

El *modelo Debye* [71] considera que los dipolos permanentes del material no interactúan entre sí y responden con un único tiempo de relajación  $\tau_0$ . Siendo la conductividad del material despreciable.

El valor para la permitividad compleja en este caso será igual a

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_S - \varepsilon_\infty}{1 + j\omega\tau} \quad (19)$$

Separando las partes real e imaginaria

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_S - \varepsilon_\infty}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (20)$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{(\varepsilon_S - \varepsilon_\infty)\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (21)$$

Frecuentemente debido a las interacciones entre las moléculas del material existen desviaciones del modelo de Debye. Para corregir estas desviaciones se aplican otros modelos empíricos que consideran una distribución de los tiempos de relajación en lugar de un único tiempo de relajación.

Entre estos modelos tenemos:

- el modelo Cole-Cole [72]:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_S - \varepsilon_\infty}{1 + (j\omega\tau)^{1-n}} \quad (22)$$

Donde  $0 \leq n \leq 1$

- El modelo de Cole-Davidson [73,74] el cual responde a la siguiente fórmula

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_S - \varepsilon_\infty}{1 + (j\omega\tau)^n} \quad (23)$$

Donde  $0 \leq n \leq 1$ .

- El modelo de Havriliak-Negami [75] más general y que engloba a los anteriores, también es ampliamente utilizado para la interpretación de los datos de permitividad en el plano complejo

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{[1 + (j\omega\tau)^{1-n}]^m} \quad (24)$$

Estando los valores de  $n$  y  $m$  comprendidos entre 0 y 1.

La conductividad presente en la muestra suele aparecer en las representaciones de la permitividad imaginaria como un aumento de esta a bajas frecuencias que en ocasiones puede llegar a ocultar otro tipo de relajaciones.

Para intentar separar esa contribución y poder discriminar los diferentes procesos presentes en la muestra, se incorpora un término resistivo en las ecuaciones obtenidas anteriormente.

En el caso del modelo de Debye, la expresión de la permitividad compleja teniendo en cuenta la conductividad observable a bajas frecuencias sería de esta forma [60]:

$$\varepsilon^*(\omega) = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + j\omega\tau} + \frac{\sigma}{j\varepsilon_0\omega^n} \quad (25)$$

Donde el exponente  $n$  puede estar comprendido entre 0 y 1.

Por otra parte, a altas frecuencias, superiores a la frecuencia de corte donde ni los dipolos moleculares ni el macrodipolo debido a la polarización de electrodos son capaces de seguir al campo aplicado. El material presenta un comportamiento puramente resistivo que se refleja en el gráfico de la permitividad imaginaria frente a la frecuencia como una recta de pendiente -1. En ese rango de frecuencia es posible

obtener el valor de la conductividad protónica mediante el ajuste de los datos con la ecuación 26.

$$\varepsilon'' = \frac{\sigma_{dc}}{\varepsilon_0 \omega} \quad (26)$$

Donde  $\sigma_{dc}$  representa la conductividad iónica de la membrana.

### **1.8. POLARIZACIÓN DE ELECTRODOS**

La polarización de electrodos (EP) es un fenómeno que se produce en todos los conductores iónicos. El fenómeno consiste en el movimiento de cargas libres hacia los electrodos cuando se aplica un campo eléctrico a la muestra. Este movimiento de cargas genera una acumulación de estas en la interfase electrodo-electrolito provocando la formación de dobles capas iónicas en las cercanías de los electrodos. Se genera de esta forma una polarización del material que se comporta como un macro-dipolo provocando un aumento de la permitividad a bajas frecuencias.

La polarización de electrodos oculta en ocasiones otros procesos observables en las mediciones dieléctricas, por este motivo se ha considerado tradicionalmente como un ruido en la medida.

No fue hasta la década de 1950 con los trabajos iniciales de Chung y Jaffé [76] generalizados por Macdonald [77] que se adoptara el enfoque actual de la polarización de electrodos. Muchos otros trabajos contribuyeron posteriormente al desarrollo de estas teorías [78-80]. Destaca por su difusión la aportación del modelo de Trukham [81] y sus posteriores refinamientos llevados a cabo por Sorensen-Compañ [82], el cual será tratado más en detalle posteriormente.

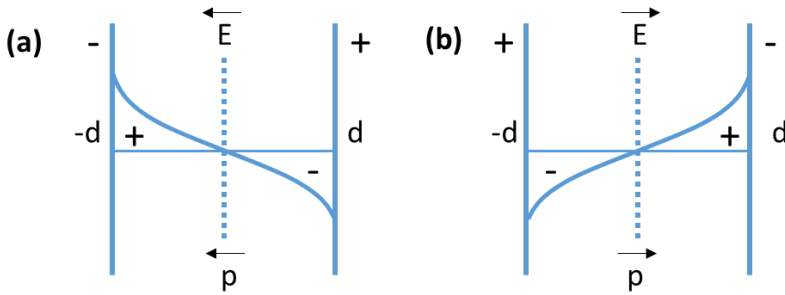
Estas aproximaciones estaban basadas en las ecuaciones de Nernst-Planck para el movimiento de los portadores de carga, combinadas con la ecuación de Poisson y linealizadas con respecto al campo eléctrico.

En esta línea el modelo de Coelho [66] es el modelo sobre el que se apoyan la mayoría de las nuevas ideas surgidas en este campo actualmente. En base a este modelo se han construido nuevas modificaciones como los modelos de Klein et al [83] o de Bandara-Mellander [84] los cuales se han aplicado con cierto éxito en el estudio de electrolitos.

Los modelos iniciales de Macdonald y Coelho se construyen en base a ciertas premisas:

1. La muestra contiene iones y cargas libres que en ausencia de campo eléctrico mantienen la condición de electroneutralidad.
2. Los electrodos son totalmente bloqueantes.

En el *modelo de Coelho* la relajación de la carga espacial se explica considerando a la matriz en principio eléctricamente neutra. Cuando esta se ve sometida a la acción de un campo eléctrico las cargas libres sienten la acción combinada de la fuerza eléctrica y la difusión, lo que genera una distribución de la densidad de carga representada en la figura 15 (a), donde las cargas tienden a acumularse en los electrodos bloqueantes y el campo eléctrico efectivo en el interior de la muestra es nulo. Si el sentido del voltaje es cambiado el dipolo macroscópico presenta una polarización opuesta a la anterior, como se representa en la figura 15 (b).



**Fig. 15.** Inversión del dipolo macroscópico al cambiar el sentido del campo eléctrico aplicado. [66]

Esta situación se asemeja a una relajación dipolar tipo Debye, donde la muestra inicialmente homogénea se polariza por la aplicación de un campo eléctrico.

Si se aplica a la muestra un campo eléctrico alterno de frecuencia angular  $\omega$  y de una amplitud lo suficientemente pequeña como para que la respuesta del sistema sea lineal.

En estas condiciones, cuando la frecuencia es suficientemente baja las cargas tienden a acumularse cerca de los electrodos decreciendo el campo eléctrico en el interior de la muestra. La formación de este macrodipolo conlleva un aumento de la permitividad en esa región del espectro, apareciendo un pico asociado a la relajación de la conductividad en la representación de la permitividad imaginaria a muy bajas frecuencias.

La permitividad dieléctrica compleja para la contribución de la conductividad en base a este modelo será [66]:

$$\varepsilon^* = \varepsilon_R \frac{1+i\omega\tau}{i\omega\tau + \tanh Y/Y} \quad (27)$$



Donde  $\varepsilon_R$  es la permitividad dieléctrica sin el efecto de la polarización de electrodos,  $i = \sqrt{-1}$  es la unidad imaginaria,  $\tau = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_R}{\sigma}$  es el tiempo de relajación,  $\varepsilon_0$  la constante dieléctrica en el vacío, siendo  $Y = \frac{d}{\lambda} \sqrt{1 + i\omega\tau}$ , donde  $d = \frac{L}{2}$  representa la mitad del espesor de la muestra y  $\lambda = \sqrt{D\tau}$  es la longitud de Debye.

En el caso de materiales con una conductividad considerable como pueden ser las membranas de intercambio iónico utilizadas como electrolito polimérico en pilas de combustible. La longitud de Debye puede ser de una dimensión muy pequeña de manera que

$$M = L/2\lambda \gg 1 \text{ [66].}$$

Con lo que la relación 27, se puede expresar como [66]:

$$\varepsilon^* = \varepsilon_R \left( 1 + \frac{M}{1 + i\omega\tau M} \right) \text{ (28)}$$

Separando las partes real e imaginaria tendríamos:

$$\varepsilon' = \varepsilon_R \left( 1 + \frac{M}{1 + (\omega\tau M)^2} \right) \text{ (29)}$$

$$\varepsilon'' = \varepsilon_R \left( \frac{\omega\tau M^2}{1 + (\omega\tau M)^2} \right) \text{ (30)}$$

Siendo la tangente de pérdidas ( $\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}$ ) (Anexo 1.1):

$$\tan \delta \approx \frac{\omega\tau M}{1 + (\omega\tau)^2 M} \text{ (31)}$$

En las condiciones indicadas con  $M \gg 1$  a la frecuencia correspondiente al máximo de la disipación, se considera que la polarización de electrodos está totalmente construida. Siendo el tiempo de relajación de la polarización de electrodos el obtenido como la inversa de la frecuencia a la que aparece dicho máximo en la parte imaginaria de la permitividad. (Anexo 1.2)

$$\tau_c = \tau M. \quad (32)$$

Este tiempo de relajación nos indica el tiempo que tarda una carga en viajar a través de la muestra para desplazarse al electrodo.

La frecuencia a la que se observa el máximo en la representación de la tangente de delta en cambio constituye el inicio de la polarización de los electrodos. En este sentido a frecuencias mayores a la frecuencia del máximo en tangente de delta, los tiempos de relajación serían menores a los necesarios para la polarización de la carga espacial y el efecto de la polarización de electrodos deja de observarse en la muestra. En ese rango de frecuencia sería posible por tanto determinar la conductividad-dc de la muestra.

Debido a que el máximo asociado al proceso conductivo en  $\epsilon''$  se observa generalmente a frecuencias excesivamente bajas para ser detectado en las medidas de la permitividad imaginaria frente a la frecuencia.

Suele ser más conveniente representar los valores de la  $\tan \delta$  frente a la frecuencia, donde este pico relacionado con la conductividad se desplaza a frecuencias más altas y es más fácil de observar [78].

En este sentido, derivando la expresión obtenida en función de M para la tangente de delta e igualando a cero tenemos la relación del tiempo de relajación del inicio de la polarización de electrodos ( $\tau_m$ ) con el tiempo de relajación de la conductividad ( $\tau$ ) (Anexo 1.3).

$$\tau_m = \tau M^{1/2} \quad (33)$$

Y el valor de la tangente de pérdidas en el máximo quedará entonces como:

$$\tan \delta_{max} = \frac{M^{1/2}}{2} \quad (34)$$

Con estas consideraciones se puede definir una expresión para el coeficiente de difusión combinando las expresiones para la longitud de Debye  $\lambda = \sqrt{D\tau}$  y para  $M = \frac{d}{\lambda}$  con  $d = L/2$  siendo L el espesor de la muestra.

$$D = \frac{L^2}{4M^2\tau} \quad (35)$$

Que expresado en términos del tiempo característico de polarización de electrodos sería:

$$D = \frac{L^2}{4M\tau_c} \quad (36)$$

También se puede obtener la expresión para el coeficiente de difusión utilizando el tiempo de relajación en el máximo de la tangente de delta  $\tau_m$ .

$$D = \frac{L^2}{4M^{3/2}\tau_m} \quad (37)$$

Las expresiones para la movilidad y la densidad de portadores de carga se pueden obtener a partir de las correspondientes al coeficiente de difusión mediante las ecuaciones 13 y 14.

Estas serían las principales características extraídas del modelo de polarización de electrodos desarrollado por Coelho el cual aporta como idea principal la interpretación de la relajación de la carga espacial o del macro-dipolo originado por la polarización de electrodos como una relajación de tipo Debye, con una única constante de tiempo.

El tratamiento de la polarización de electrodos desarrollado por *Klein* [83] utiliza directamente la expresión de la permitividad compleja de Debye para modelar la relajación debida al macrodipolo sustituyendo el tiempo de relajación ( $\tau$ ) por el tiempo de relajación correspondiente a la polarización de electrodos ( $\tau_c$ ), el cual se corresponde con el

máximo que aparece a baja frecuencia en las representaciones de la permitividad imaginaria frente a la frecuencia.

La expresión para la permitividad compleja sería:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_R + \frac{\varepsilon_S - \varepsilon_R}{1 + j\omega\tau_c} \quad (38)$$

separando las partes real e imaginaria

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_R + \frac{\varepsilon_S - \varepsilon_R}{1 + (\omega\tau_c)^2} \quad (39)$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{(\varepsilon_S - \varepsilon_R)\omega\tau_c}{1 + (\omega\tau_c)^2} \quad (40)$$

siendo la tangente de delta en función de los parámetros M y  $\tau_c$ :

$$\tan \delta = \frac{\omega\tau_c}{1 + \frac{(\omega\tau_c)^2}{M}} \quad (41)$$

Teniendo en cuenta conductividades inferiores a  $10^{-5}$  S cm<sup>-1</sup>,  $M \gg 1$  y  $\tau_c = \tau M$ . El parámetro M se ha definido como  $M = \varepsilon_S / \varepsilon_R$  siendo  $\varepsilon_R$  la permitividad a alta frecuencia donde los efectos de la polarización de electrodos no son apreciables y  $\varepsilon_S$  el valor de la permitividad a bajas frecuencias cuando la polarización de electrodos se encuentra totalmente construida.

Con la ecuación 41, representando la tangente de delta frente a la frecuencia, se consiguen minimizar los efectos de la conductividad en las representaciones de la permitividad imaginaria frente a la frecuencia que impiden resolver adecuadamente la polarización del macrodipolo.

De esta forma derivando la expresión para la tangente de delta en función de  $\omega$  e igualándola a cero (anexo 1.4), tenemos la relación

$$\tau_c = \tau_m M^{1/2} \quad (42)$$

la cual nos indica que la frecuencia a la que aparece el máximo en la tangente de pérdidas se encuentra desplazada en un factor  $M^{1/2}$  con respecto a la frecuencia a la que se aprecia el pico correspondiente al máximo en la representación de la permitividad imaginaria. Los valores del tiempo de relajación correspondiente a la polarización de electrodos y del parámetro M se obtienen de los ajustes de los gráficos de la tangente de pérdidas frente a la frecuencia.

Las ecuaciones para el coeficiente de difusión, movilidad y densidad de portadores. Serían las ya deducidas anteriormente cuando se usa el tiempo de relajación correspondiente a la inversa de la frecuencia característica de la polarización de electrodos.

El modelo elaborado por *Bandara-Mellander*, [84] considera también una relajación para el macrodipolo tipo Debye donde sustituye en la ecuación expresada en función de M del modelo de Coelho, el tiempo de relajación de la conductividad ( $\tau$ ) por el correspondiente al máximo en tangente de delta  $\tau_m = \tau M^{1/2}$ .

Procediendo de esta forma la parte real e imaginaria de la permitividad compleja son las siguientes:

$$\varepsilon' = \varepsilon_R \left( 1 + \frac{M}{1+(\omega\tau_m)^2 M} \right) \quad (43)$$

$$\varepsilon'' = \varepsilon_R \left( \frac{\omega\tau_m M^{3/2}}{1+(\omega\tau_m)^2 M} \right) \quad (44)$$

siendo la tangente de delta:

$$\tan \delta = \frac{\omega\tau_m M^{1/2}}{1+(\omega\tau_m)^2} \quad (45)$$

En este modelo Bandara-Mellander consideran para el cálculo de la longitud de Debye el tiempo de relajación correspondiente al máximo en la tangente de delta. Ese tiempo de relajación se corresponde con

la frecuencia a la que el fenómeno de polarización de electrodos comienza a construirse.

Las ecuaciones necesarias para el estudio del transporte de carga iónica con este modelo serían las ecuaciones ya deducidas previamente, pero considerando que  $\tau = \tau_m$  siendo:

$$D = \frac{L^2}{4M^2\tau_m} \quad (46)$$

La asimilación del tiempo de relajación del máximo en la tangente de pérdidas con el tiempo de relajación correspondiente a la conductividad hecha en este modelo. Difiere de lo establecido previamente por otros autores [69, 77, 83, 85, 86] que consideran el tiempo de relajación de la conductividad

$$\tau = \frac{\epsilon_0 \epsilon_R}{\sigma} \quad (47)$$

como el observado en el pico a bajas frecuencias en las representaciones de la parte imaginaria del módulo eléctrico frente a la frecuencia.

El modelo de *Trukham* también se desarrolla en el marco de la polarización de electrodos. Con este modelo es posible obtener el coeficiente de difusión y la densidad de portadores de la muestra a partir de los valores del máximo de la tangente de delta y de la frecuencia a la que aparece dicho máximo [70, 87, 88].

En el caso de sistemas poliméricos con uno de los iones fijo en la estructura del polímero y el contraión de carga opuesta con libertad para moverse a través de la membrana, es posible aplicar este modelo. Para ello se asume una estequiometría 1:1 para el electrolito, con coeficientes de difusión iguales para catión y anión. Y se considera un valor elevado para el espesor de la membrana en relación con la longitud de Debye.

En estas condiciones la ecuación 48, puede ser utilizada para estimar el coeficiente de difusión de la muestra.

$$D = \frac{2\pi f_{max}^2 L^2}{32(\tan^2 \delta_{max}^2)} \quad (48)$$

Siendo  $L$  el espesor de la muestra,  $f_{max}$  el valor de la frecuencia correspondiente al máximo y  $\tan \delta_{max}$  el valor de la tangente de pérdidas en el máximo.

Los modelos expuestos anteriormente se basan en considerar la relajación del macro-dipolo formado por la polarización de electrodos como una relajación tipo Debye, es decir con un único tiempo de relajación.

Los sistemas reales no presentan habitualmente este tipo de comportamiento, sino que por lo general suelen presentar una distribución de tiempos de relajación debido a las interacciones presentes en el material.

Para tener en cuenta esta característica de los medios materiales se pueden aplicar otras ecuaciones diferentes a las obtenidas al utilizar el modelo de Debye para modelar los espectros correspondientes a la relajación debida a la polarización de electrodos.

El modelo de Cole-Cole, el cual utiliza una distribución simétrica de tiempos de relajación es susceptible de ser utilizado para estudiar el fenómeno de la polarización de electrodos en electrolito poliméricos.

En este caso basándonos en el modelo de Klein, tenemos la siguiente expresión para la permitividad compleja.

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_S - \varepsilon_R}{1 + (j\omega\tau_c)^\alpha} \quad (49)$$

Separando las partes real e imaginaria quedaría:

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_R + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_R (1 + (\omega\tau_c)^\alpha \cos \frac{\pi\alpha}{2})}{1 + 2(\omega\tau_c)^\alpha \cos \frac{\pi\alpha}{2} + (\omega\tau_c)^{2\alpha}} \quad (50)$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_R (\omega\tau_c)^\alpha \sin \frac{\pi\alpha}{2}}{1 + 2(\omega\tau_c)^\alpha \cos \frac{\pi\alpha}{2} + (\omega\tau_c)^{2\alpha}} \quad (51)$$

Asumiendo conductividades inferiores a  $10^{-5}$  S  $\text{cm}^{-1}$  y valores de  $M \gg 1$  se puede obtener a partir de estas ecuaciones, una expresión con la que modelar el pico de la tangente del ángulo de fase en la zona de baja frecuencia (Anexo 1.5):

$$\tan \delta = \frac{(\omega\tau_c)^\alpha \sin \frac{\pi\alpha}{2}}{1 + (\omega\tau_c)^\alpha \cos \frac{\pi\alpha}{2} + \frac{(\omega\tau_c)^{2\alpha}}{M}} \quad (52)$$

La relación entre el tiempo de relajación del máximo en la tangente de delta y el tiempo de relajación de la polarización de electrodos se puede obtener desde la expresión 52 (Anexo 1.6).

$$\tau_c = \tau_m M^{1/2\alpha} \quad (53)$$

Siendo el valor de la tangente de pérdidas en el máximo.

$$\tan \delta_{max} = \frac{(\omega\tau_m)^\alpha \sin (\pi\alpha/2) M^{1/2}}{1 + (\omega\tau_m)^\alpha \cos (\pi\alpha/2) M^{1/2} + (\omega\tau_m)^{2\alpha}} \quad (54)$$

El ajuste de la representación de la tangente de delta frente a la frecuencia a través de la ecuación 52. Permite obtener los valores de  $M$  y de  $\tau_c$ . Con estos valores utilizando la ecuación 36 deducida previamente para el coeficiente de difusión y su relación con la movilidad y la densidad de portadores de carga. Podemos obtener los parámetros fundamentales del transporte de carga en base a este modelo.



## **REFERENCIAS**

- [1] Statistical Review of World Energy 2021 | 70th edition
- [2] Energía y Geoestrategia 2019. Ministerio de Defensa. ISBN: 978-84-9091-414-4
- [3] World Energy Outlook 2021. International Energy Agency. IEA Publications Octubre (2021)
- [4] Renewables 2021 Global Status Report (Paris: REN21 Secretariat). ISBN 978-3-948393-03-8
- [5] J.R. Morante, T. Andreu, G. García, J. Guilera, A. Tarancón, M. Torrell, *Hidrógeno Vector energético de una economía descarbonizada*, Fundación Naturgy (2020), ISBN: 978-84-09-22546-0
- [6] D. J. Durbin, C. Malardier-Jugroot, *Int. J. Hydrogen Energy*, (2013) vol. 38, no. 34, pp. 14595–14617.
- [7] J. Larminie, A. Dicks, *Fuel Cell System Explained*, John Wiley & Sons, (2003)
- [8] J. Rifkin, *La economía del hidrógeno*, Barcelona, Paidós, (2002)
- [9] G. Hoogers, *Fuel cell technology HandBook*, CRC press. Florida (2003)
- [10] A.J. Fernández-Romero, J. García-Antón, M.A. Rodrigo, I. Sirés, *Aplicaciones medioambientales y energéticas de la tecnología electroquímica*, Editorial Reverté. Barcelona, (2021)
- [11] J.A. López-Sastre, J.I. Díaz-García, C. Romero-Ávila, *La pila de Combustible*, Secretariado de Publicaciones e Intercambio Editorial, Universidad de Valladolid. (2004)

- [12] K. Junbom, L. Seong-Min, S. Srinivasan, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 142, No. 8, (1995)
- [13] M. Mamlouk, K. Scott, N. Hidayati, *J. Fuel Cell Sci. Tech.* 8 (2011) 061009-061009-8.
- [14] L. Gubler, D. Kramer, J. Belack, Ö. Ünsal, T.J. Schmidt, G.G. Scherer, *J. Electrochem. Soc.* 154 (2007) B981-B987.
- [15] A.A. Argun, J.N. Ashcraft, P.T. Hammond., *Adv. Mater.*, 20 (2008) 1539-1543.
- [16] J.A. Asensio, J. Peña, D. Pérez-Coll, J. C. Ruiz-Morales, D. Marrero-López, P. Nuñez, B. Ballesteros, J. Canales-Vázquez, S. Borros, P Gómez-Romero, *Afinidad LXVIII*, 554, (2011) p. 246-258.
- [17] J. L. Reyes-Rodríguez, A. Velázquez-Osorio, D. Bahena-Uribe, A. B. Soto-Guzmán, M. A. Leyva, A. Rodríguez-Castellanos, S. Citalán-Cigarroa, O. Solorza-Feria, *Catal. Sci. Technol.*, (2019), 9, 2630
- [18] J. Escorihuela, J. Olvera-Mancilla, L. Alexandrova, L. F. del Castillo, V. Compañ, *Polymers* (2020), 12, 1861
- [19] A.V. Anantaraman, C.L. Gardner, *J. Electroanal. Chem.* 414 (1996), 115–120
- [20] S. Mollá, V. Compañ, *International Journal of Hydrogen Energy* (2014), 39(10):5121–5136
- [21] Q.F. Li, R.H. He, J. O. Jensen, N.J. Bjerrum, *Chem. Mater.* (2003), 15, 4896–4915.
- [22] J. Zhang, X. Zhong, J. Zhang, Y. Tang, C. Song, T. Navessin, Z. Shi, D. Song, H. Wang, D.P. Wilkinson, Z.S. Liu, S. Holdcroft, *Journal of Power Sources* 160 (2006) 872–891

- [23] H. Wang, B.A. Holmberg, L. Huang, Z. Wang, A. Mitra, J.M. Norbeck, Y. Yan, *J. Mater. Chem.* 12 (2002) 834–837
- [24] I-S. Amiinu, W. Li, G. Wang, Z. Tu, H. Tang, M. Pan, H. Zhang, *Electrochimica Acta* 160 (2015) 185–194
- [25] Z.G. Shao, P. Joghee, I.M. Hsing, *J Membr Sci*, (2004), 229(1-2), 43-51.
- [26] G.Alberti, M.Casciola, Capitani, A.Donnadio, R.Narducci, M.Pica, M.Sganappa, *Electrochimica Acta*, 52-28, (2007), 8125-8132
- [27] A. Ibrahim, O. Hossain, J. Chaggar, R. Steinberger-Wilckens, A. El-Kharouf, *International journal of hydrogen energy* 45 (2020) 5526-5534
- [28] Y. Zhang, R. Xue, Y. Zhong, F. Jiang, M. Hu, Q. Yu, *Fuel Cells* 18, 2018, 4, 389–396
- [29] A. Carbone, R. Pedicini, G. Portale, A. Longo, L. D’Ilario, E. Passalacqua, *J Power Sources* (2006), 163, 18-26
- [30] S. Kaliaguine, S.D. Mikhailenko, K.P. Wang, P. Xing, G. Robertson, M. Guiver, *Catal Today* (2003), 82, 213-22.
- [31] R. Jiang, H.R. Kunz, J.M. Fenton, *J Power Sources*, (2005), 150, 120-8
- [32] C. Zhao, Z. Wang, D. Bi, H. Lin, K. Shao, T. Fu, S. Zhong, H.I. Na, *Polymer* (2007), 48, 3090-7.
- [33] H.L. Wu, C.C.M. Ma, C.H. Li, T.M. Lee, C.Y. Chen, C.L. Chiang, C. Wu, *J Membr. Sci.*, (2006), 280, 501-8
- [34] K.N.T. Do, D. Kim, *J Power Sources*, (2008), 185, 63-9

- [35] S. Qu, C. Zhang, M. li, Y. Zhang, L. Chen, Y. Yang, B. Kang, Y. Wang, J. Duan, W. Wang, *Korean J. Chem. Eng.*, (2019), 36(12), 2125-2132
- [36] L. Sun, S. Qu, X. Lu, J. Duan, W. Wang, *J Appl Polym Sci.* (2023)140-53384.
- [37] X. Chen, W. Wen, J. Hu, H. Su, H. Li, X. Kong, M. Boaventura, *Journal of The Electrochemical Society*, (2016), 163 (13) F1309-F1316
- [38] Y. Kozawa, S. Suzuki a, M. Miyayama, T. Okumiya, E. Traversa, *Solid State Ionics* 181 (2010) 348–353
- [39] L. Qingfeng, O. Jens, F.S. Robert, J.B. Niels, *Prog Polym Sci*, (2009), 34, 449-77
- [40] L. Qingfeng, H.A. Hjuler, N.J. Bjerrum, *J. Appl. Electrochem*, (2001), 31, 773–779
- [41] S.R. Samms, S. Wasmus, R.F. Savinell, *J. Electrochem. Soc.* (1996), 143, 1225–1232
- [42] Y.F. Liang, H.Y. Pan, X.L. Zhu, Y.X. Zhang, X.G. Jian, *Chin. Chem. Lett.* (2007), 18, 609-12
- [43] Y. Xiao, Q. Ma, X. Shen, S. Wang, J. Xiang, L. Zhang, P. Cheng, X. Du, Z. Yin, N. Tang, *Journal of Power Sources* 528 (2022) 231218
- [44] P. Ghosh, S. Ganguly, K. Kargupta, *International journal of hydrogen energy*, 47 (2022) 32287e32302
- [45] D-E. Hussin, Y. Budak, Y. Devrim, *Int J Energy Res.* 2022, 46, 4174–4186.
- [46] N. Üregen, K. Pehlivanoglu, Y. Özdemir, Y. Devrim, *international journal of hydrogen energy* 42 (2017) 2636e2647

- [47] P. Wang, J. Lin, Y. Wu, L. Wang, *Journal of Power Sources* 560 (2023) 232665
- [48] Y. Zheng, Q. Mo, *Computers and Applied Chemistry* 27 (2010) 699–702.
- [49] P. Bonhote, A.P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, M. Gratzel, *Inorg. Chem.* 35 (1996) 1168
- [50] J. Fuller, A.C. Breda, R.T. Carlin, *J. Electroanal. Chem.* 459 (1998), 29
- [51] D.R. MacFarlane, P. Meakin, J. Sun, N. Amini, M. Forsyth, *J. Phys. Chem.*, B 103 (1999) 4164
- [52] M. Díaz, A. Ortiz, I. Ortiz, *Journal of Membrane Science*, 469, (2014), 379–396
- [53] H. Nakajima, H. Ohno, *Polymer*, 46-25, (2005), 11499-11504
- [54] M. Díaz, A. Ortiz, M. Vilas, E. Tojo, I. Ortiz, *Int. J. Hydrog. Energy*, 39, (2014), 3970
- [55] P.R. Jothi, S. Dharmalingam, *J. Membr. Sci.*, 450, (2014), 389
- [56] J. Escorihuela, A. García-Bernabé, V. Compañ, *Polymers*, (2020), 12, 1374
- [57] E. van de Ven, A. Chairuna, G. Merle, S. Pacheco-Benito, Z. Borneman, K. Nijmeijer, *Journal of Power Sources*, (2013), 222, 202-209
- [58] K. Hooshyari, M. Javanbakht, M. Adibi, *Int. J. Hydrogen Energy*, (2016), 41, 10870–10883
- [59] B. Niu, S. Luo, C. Lu, W. Yi, J. Liang, S. Guo, D. Wang, F. Zeng, S. Duan, Y. Liu, L. Zhang, B. Xu, *Solid State Ionics*, (2021), 361, 11556.

- [60] S. Liu, L. Zhou, P. Wang, F. Zhang, S. Yu, Z. Shao, B. Yi, *Appl. Mater. Interfaces*, 6, (2014), 3195
- [61] M. Jönsson, K. Welch, S. Hamp, M Stromme, *J. Phys. Chem. B*, 110 (2006) 10165 -10169.
- [62] G.A. Niklasson, A.K. Jonsson, M. Stromme, *Impedance Response of Electrochromic Materials and Devices. In Impedance Spectroscopy*, 2nd ed., Y. Barsoukov, J.R. Macdonald, Eds., Wiley: New York, (2005), 302-326.
- [63] M. Watanabe, S. Nagano, K. Sanui, N. Ogata, *Solid State Ionics*, 911 (1988) 28.
- [64] M. Watanabe, S. Nagano, K. Sanui, N. Ogata, *Solid State Ionics*, 338 (1986) 18–19.
- [65] K. Hayamizu, E. Akiba, T. Bando, Y. Aihara, *J. Chem. Phys.*, (2002) 117-12, 5929-5939
- [66] R. Coelho, *Rev. Phys. Appl.*, 18, 137-146 (1983)
- [67] R. Coelho, *J. Non-Cryst. Solids*, (1991), 131, 1136–1139
- [68] J. R. MacDonald, L. R. Evangelista, E. K. Lenzi, G. Barbero, *J. Phys. Chem. C*, (2011), 115, 7648–7655.
- [69] E. Barsoukov, J.R. Macdonald, *Impedance spectroscopy. Theory, experiment, and applications*, John Wiley & sons, Inc. New Jersey (2005).
- [70] A. Munar, A. Andrio, R. Iserete, V. Compañ, *J. Non–Cryst. Solids* 357 (2011) 3064– 3069.
- [71] P. Debye: “*Polar Molecules*”. Dover, 1929.
- [72] K.S. Cole, R.H. Cole, *J. Chem. Phys.* 9 (1941) 341.

- [73] D.W. Davidson, R.H. Cole, *J. Chem. Phys.* 18 (1950) 1417.
- [74] D.W. Davidson, R.H. Cole, *J. Chem. Phys.* 19 (1951) 1484.
- [75] S.Havriliak, S. Negami, *J. Polymer Sci.* C14 (1966) 99
- [76] H. Chung, G. Jaffé, *J. Chem. Phys.*, 20, (1952), 1071-1952
- [77] J. R. MacDonald, *Phys. Rev.*, 92, 4, (1953)
- [78] T.S. Sorensen, V. Compañ, R. Diaz-Calleja, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 92 (1996) 1947.
- [79] V. Compañ, T.S. Sorensen, R. Diaz-Calleja, E. Riande, *J. Appl. Phys.*, 79 (1996) 403.
- [80] T.S. Sorensen, R. Diaz-Calleja, E. Riande, J. Guzmán, A. Andrio, *J. Chem Soc. Faraday Trans.* 93 (1997) 2399.
- [81] E. M. Trukhan, *Sov. Phys. Solid State* (Engl. Transl.) 4, 2560, (1963).
- [82] T.S. Sorensen, V. Compañ, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 91 (1995) 4235.
- [83] R.J. Klein, S. Zhang, S. Dou, B.H. Jones, R.H. Colby, J. Runt, *J. Chem. Phys.* 124, (2006), 144903
- [84] T.M.W.J. Bandara, M.A.K.L. Dissanayake, I. Albinsson, B.E. Mellander, *Solid State Ionics*, 189, (2011), 63.
- [85] R. Díaz-Calleja, A. García-Bernabé, E. Sánchez-Martínez, A. Hormazábal, L. Gargallo, D. Radic, *Polym Int*, 51, 1448–1458, (2002)
- [86] M. Wübbenhorst, J. van Turnhout, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 305 (2002) 40–49

[87] Y. Wang, C-N. Su, F. Fan, J.R. Sangoro, M.B. Berman, S.G. Grenbaum, T.A. Zawodzinski, A.P. Sokolov, *Physical Review E*, 87 (2013) 042308.

[88] Y. Wang, F. Fan, A.L. Agapov, T. Sait, J. Yang, X. Yu, K. Hong, J. Mays, A.P. Sokolov, *Polymer*, 55 (2014) 4067.



## **2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES**



## 2.1 CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA

### 2.1.1 Absorción de agua (*water uptake*)

La determinación de la absorción de agua (*water uptake*) ofrece una medida de la cantidad de agua que la membrana es capaz de absorber.

Se calculó como la diferencia entre el peso de las membranas húmedas en saturación hasta que alcanzaron el equilibrio en peso, después de estar sumergidas en agua a temperatura ambiente, frente al peso de estas completamente secas. De acuerdo a la siguiente expresión:

$$W_{uptake}(\%) = \frac{m_{wet} - m_{dry}}{m_{dry}} \times 100$$

Donde  $m_{wet}$  se refiere a la membrana húmeda y  $m_{dry}$  a la membrana una vez seca.

### 2.1.2. Grado de hinchamiento

El grado de hinchamiento (SD) nos ofrece información acerca de la estabilidad dimensional de la muestra tras la absorción de agua.

Se calcula teniendo en cuenta la variación en el área de muestras cuadradas de área inicial igual  $l_0 \times l_0 = A_0$  y área final igual  $l_f \times l_f = A_f$  según la siguiente fórmula:

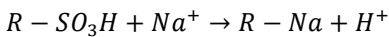
$$SD(\%) = \frac{A_f - A_0}{A_0} \times 100$$

Los valores de  $l_f$  se tomaron tras mantener las muestras en agua hasta que alcanzaron el equilibrio en peso a temperatura ambiente y los de  $l_0$  se tomaron de las muestras totalmente secas. Las muestras ensayadas mantuvieron la misma forma inicial, aunque con valores mayores.

### **2.1.3. Índice de intercambio iónico (IEC)**

El índice de intercambio iónico indica la cantidad relativa de grupos capaces de intercambiar iones presentes en la membrana. Este parámetro está relacionado directamente con la capacidad de absorción de agua y el grado de hinchamiento de la membrana, siendo fundamental para evaluar la conductividad de la misma.

Para calcular la capacidad de intercambio iónico las membranas hinchadas en su forma ácida son sumergidas en una disolución 2M de NaCl. Los protones liberados durante la reacción de intercambio



son valorados con una disolución 0,01M de NaOH utilizando unas gotas de fenolftaleína como indicador.

$$IEC_{meq/g} = \frac{V_{NaOH} \times 0.01}{m_{dry}}$$

donde  $V_{NaOH}$  es el volumen en mililitros de NaOH usado en la valoración de los protones intercambiados y  $m_{dry}$  es la masa en gramos de membrana seca.

### **2.1.4. Ensayo Fenton**

Para evaluar de manera aislada ex-situ la degradación de la membrana debido a procesos químicos, se utiliza el denominado Ensayo Fenton, el cual evalúa de una manera efectiva la estabilidad oxidativa de la membrana. Para ello se introduce el material en una disolución acuosa conteniendo un 3% de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%) y 3 ppm de Fe<sup>2+</sup> a 80 °C. Posteriormente se controla la pérdida de peso de la membrana en función del tiempo.

### **2.1.5. Espectroscopía de Infrarrojos de Transformada de Fourier (FTIR)**

La espectrometría infrarroja de absorción se basa en el estudio de las transiciones entre los diferentes niveles de energía vibracionales de las moléculas al absorber estas una cierta cantidad de energía. Existen dos tipos básicos de vibraciones para los enlaces presentes en las moléculas. Las vibraciones de tensión y las de flexión. Las vibraciones de tensión se deben a variaciones en la distancia interatómica en el eje de enlace. Las de flexión en cambio responden a un cambio en el ángulo entre dos enlaces. También pueden producirse acoplamientos entre las diferentes vibraciones. Generalmente las vibraciones moleculares se tratan aproximándolas al modelo del oscilador armónico. Cada enlace presenta la absorción de radiación a un número de onda determinado, el cual es función de las masas de los átomos y de la constante de fuerza del enlace. Aunque estas frecuencias características de absorción de los enlaces varían un poco en base a los diferentes entornos en los que se encuentre el enlace, permiten identificar cualitativamente la presencia de diferentes grupos funcionales en las muestras, siendo la base para la correcta interpretación de los espectros de absorción de infrarrojo.

La espectroscopia de reflexión total atenuada (ATR) es una técnica muy útil para el estudio de membranas poliméricas. En este caso se hace incidir un haz de radiación sobre la muestra, provocando una reflexión del mismo que es función del ángulo de incidencia. La absorción de radiación por parte de la muestra se debe a que durante el proceso de reflexión el haz penetra a una cierta distancia en la muestra permitiendo obtener el espectro de infrarrojo.

Los espectros de infrarrojo de las diferentes membranas se realizaron con un equipo FT/IR-6200 (Jasco, Madrid, España) en el rango de

números de onda de 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  con el modo de reflectancia total atenuada (ATR), con una resolución de 4  $\text{cm}^{-1}$  y 32 barridos.

### **2.1.6. Difracción de Rayos X (DRX)**

Esta técnica aporta información muy relevante acerca de la cristalinidad de la muestra objeto de estudio. Mediante el análisis de los espectros de difracción se puede caracterizar el tamaño del cristal, la separación entre los planos cristalinos o la composición química de la muestra.

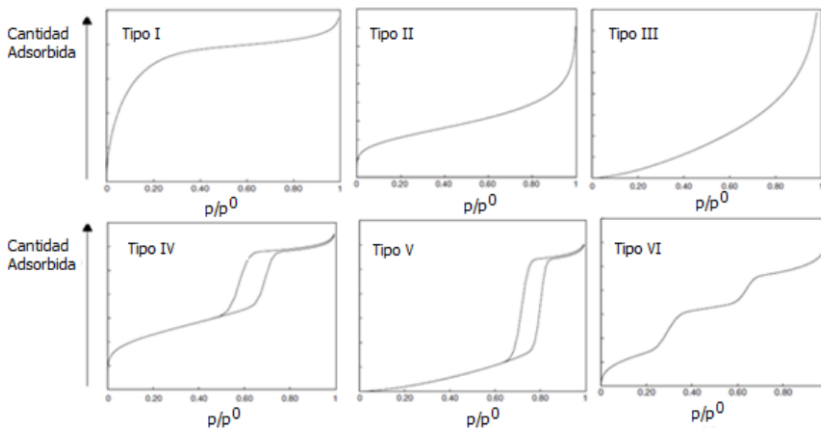
El fundamento de esta técnica se basa en la dispersión que sufren los rayos X al interactuar con la estructura ordenada de un cristal. Si la longitud de onda de la radiación incidente es del mismo orden que las distancias entre los centros de dispersión se produce la difracción de esta radiación generándose interferencias constructivas y destructivas.

Las medidas de difracción de rayos X se llevaron a cabo con un 2D Phaser equipment (Bruker, Madrid, España) con radiación Cu-K $\alpha$  operando a 30 kV y 10 mA c

### **2.1.7. Isotermas de adsorción. Porosidad**

Para obtener datos respecto del área superficial y la porosidad del material, es útil la caracterización del mismo mediante su isoterma de adsorción. La isoterma se puede obtener gravimétrica o volumétricamente. El método gravimétrico mide la variación en peso experimentada por la muestra a cada presión relativa debida a la adsorción del gas. En el método volumétrico en cambio se calcula el volumen adsorbido a la presión y volumen de adsorbato antes y después de la adsorción. La adsorción de un gas en la superficie de un sólido puede ser por un proceso de fisisorción, mediante fuerzas de Van der Waals o por quimisorción a través de un enlace químico entre el adsorbente y el adsorbato. Manteniendo la temperatura constante y

mediendo la adsorción en función de la presión se obtiene la isoterma de adsorción del material. Estas isotermas se clasifican en seis tipos fundamentales según las características texturales que presente el material en estudio (figura 16).



**Fig. 16.** Clasificación de las principales isotermas de adsorción propuesta por la IUPAC [79].

La isoterma tipo I es típica de materiales microporosos, la II corresponde a sólidos con macroporos o no porosos, la isoterma tipo III se produce en sólidos macroporosos con adsorción en capas múltiples. La tipo IV y V se corresponde con sólidos mesoporosos y la tipo VI muy poco habitual se produce capa a capa siendo cada uno de los escalones la adsorción debida a cada una de las capas. En los sólidos mesoporosos se observa el fenómeno de histéresis donde la curva de adsorción y la de desorción no coinciden. Este fenómeno suele estar debido a la condensación capilar en los mesoporos.

Para poder obtener los parámetros de interés de las isotermas de equilibrio se utilizan diferentes modelos. Dos de los más empleados

habitualmente han sido el modelo de Langmuir y el de Brunauer-Emmett-Teller (BET). El modelo de Langmuir se basa en suponer que la superficie del material es homogénea, que las moléculas adsorbidas no interaccionan entre sí y que sólo se adsorbe una monocapa. El modelo BET modifica el de Langmuir considerando que las moléculas se adsorben en capas sucesivas, en equilibrio dinámico entre ellas y las moléculas del gas.

El área superficial y el tipo de porosidad de las muestras se obtuvieron por el método BET, mediante medidas de adsorción de nitrógeno a 77K con un equipo micromeritics Tristar II (Micromeritics, Norcross, GA, USA), después de haber activado las muestras a 100 °C durante dos horas a vacío.

#### ***2.1.8. Microscopia electrónica de barrido de emisión de campo (FE-SEM)***

El funcionamiento del SEM se basa en el barrido sobre una área seleccionada de la muestra, cuyo tamaño se elige en función de los aumentos deseados de un haz concentrado de electrones. Los electrones dispersados son detectados con los diferentes detectores que el microscopio tenga disponibles. La imagen más común y también la de mayor resolución se debe a la detección de los electrones secundarios. La detección de electrones retrodispersados ofrece peor resolución, aunque tiene la ventaja de ser sensible a las variaciones en el número atómico de los elementos que se encuentren en la muestra. Siendo posible de esta forma diferenciar entre fases con diferente composición presentes en el material.

Otro de los posibles detectores con los que puede contar el equipo, es el detector de los rayos X procedentes de los puntos de la muestra en los que incide el haz de electrones. Esto permite obtener información cualitativa y cuantitativa de la composición elemental de la muestra.



El microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FE-SEM) también ha sido utilizado en este trabajo. Su funcionamiento es igual al del SEM, pero con mejor resolución y con un rango de energía mayor. Su principal diferencia estriba en el sistema de generación de electrones que en este caso provienen de un cañón de emisión de campo, capaz de proporcionar electrones de alta y baja energía. Esto permite potenciales de trabajo muy bajos, evitando deteriorar las muestras, minimizando el efecto de carga y ofreciendo mejor resolución.

El microscopio electrónico de barrido se ha utilizado para estudiar la morfología superficial tanto de los ZIFs como de las propias membranas poliméricas individualmente. También ha sido de utilidad para analizar la incorporación de los ZIFs y los líquidos iónicos en las membranas de SPEEK y PBI respectivamente.

Las diferentes membranas fueron crio-fracturadas obteniendo mediante el microscopio electrónico las imágenes de la superficie de la fractura. Por su parte los ZIFs se montaron en polvo sobre una cinta de carbono para su evaluación.

El equipo utilizado en esta tesis fue el microscopio (FESEM, Zeiss, Ultra 55, Jena, Germany) equipado con un espectrómetro de rayos X (EDS, Oxford Instruments, Bristol, U.K) para evaluar la composición elemental de las membranas.

### **2.1.9. Análisis termogravimétrico (TGA)**

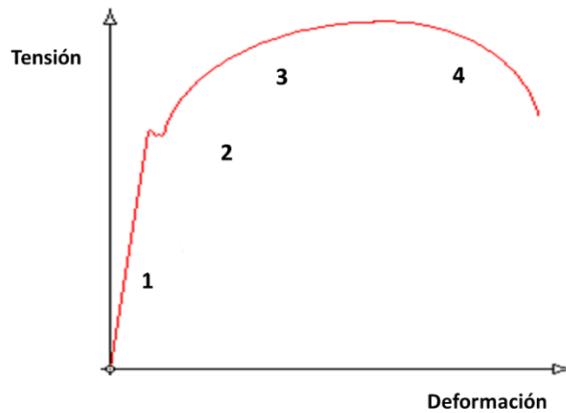
El análisis termogravimétrico (TGA) permite evaluar la estabilidad térmica de un material. En esta técnica se somete a la muestra a una rampa de calentamiento progresiva en una atmósfera controlada que generalmente suele ser de nitrógeno en el caso de registrar la medida en atmósfera inerte. El equipo de medida registra los cambios en peso

que sufre la muestra al aplicar el calentamiento programado. En la mayoría de los casos estos cambios se deben a pérdidas de peso, que nos informan sobre los diferentes procesos físicos (evaporación, sublimación...) o químicos (descomposición, oxidación...) que suceden en la muestra en función de la temperatura.

Los análisis termogravimétricos (TGA) se realizaron con un analizador termogravimétrico TGA Q50 (Waters Cromatografía, S.A., Division TA Instruments, Cerdanyola del Valles, Spain). Las muestras pesadas en crisoles de zirconio (5–10 mg) se calentaron en atmósfera de nitrógeno desde 25 °C a 800 °C con una velocidad de calentamiento de 10 °C·min<sup>-1</sup>.

### **2.1.10. Microtracción**

Para evaluar las propiedades mecánicas de las membranas se llevaron a cabo ensayos de tracción, consistente en someter a la muestra a un esfuerzo uniaxial de tracción hasta alcanzar su rotura. Como resultado se obtiene una curva de tensión-deformación de la que se pueden extraer parámetros muy importantes en la evaluación de las propiedades mecánicas del material, como el límite elástico, módulo elástico, la resistencia a la tracción y la ductilidad del material. En la figura 17 se puede apreciar una curva típica de tensión-deformación. En este tipo de curvas se distinguen cuatro zonas diferentes, señaladas en la propia figura.



**Fig. 17.** Curva representando la deformación producida en un material en función de la tensión aplicada.

La zona 1, denominada zona elástica es aquella donde se observa una relación lineal entre el esfuerzo aplicado y la deformación generada en la probeta. Las deformaciones generadas en esta zona son de carácter elástico, en las que el material recupera su forma inicial al eliminar la carga aplicada. La pendiente de la recta en esta zona lineal está relacionada con el parámetro módulo de elasticidad o módulo de Young, el valor del cual nos ofrece una estimación de la rigidez del material. A mayor pendiente y módulo de Young, mayor rigidez presentará el material. El valor de tensión donde la curva deja de ser lineal es el punto conocido como límite elástico. A partir de ese punto la muestra deja de tener un comportamiento elástico y su deformación tiene carácter plástico; es decir las deformaciones que se producen en el material a tensiones superiores a las del límite elástico serán permanentes y el material ya no podrá recuperar su forma una vez eliminada la tensión aplicada. En el máximo de la curva de deformación plástica en la zona 2, tenemos el valor de tensión correspondiente a la resistencia a la tracción señalando la máxima tensión que puede soportar el material. Después de ese punto la curva comienza a

descender debido al fenómeno de estricción por el cual la probeta comienza a reducir su área generándose una concentración de tensiones hasta que se produce la rotura de la misma. Por último, evaluando el área bajo la curva de tensión-deformación es posible tener una medida de la tenacidad del material.

Los ensayos de microtracción fueron llevados a cabo a una velocidad de  $5 \text{ mm min}^{-1}$ , con un equipo Shimadzu AGX-S Universal testing machine (Isaza Scientific, Madrid, España). Los parámetros mecánicos se obtuvieron como promedio de cinco muestras rectangulares de  $8 \times 40 \text{ mm}$  de lado.

## **2.2. TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS**

### ***2.2.1. Impedancia electroquímica***

La conductividad protónica de las membranas se ha medido en corriente alterna mediante la técnica conocida como espectroscopia de impedancia electroquímica cuyos fundamentos han sido comentados previamente, utilizando un equipo Novocontrol broadband dielectric spectrometer (Hundsangen, Germany) con analizador Alpha y control de temperatura Quatro (figura 18). Para simular las condiciones de completa hidratación, se ha empleado la celda para muestras líquidas BDS 1308 introduciendo las membranas hidratadas. Se han efectuado barridos de frecuencia desde  $10^{-2}$  hasta  $10^7 \text{ Hz}$  en condiciones isotermas con una señal de  $0,1 \text{ V}$  de amplitud.



**Fig. 18.** Equipo Novocontrol utilizado en las medidas de impedancia.

### **2.2.2 ENSAYOS EN MONOCELDA**

Para efectuar los ensayos en monocelda de las membranas poliméricas preparadas. Se utilizaron nanopartículas comerciales de 20% Pt/C Etek, como material catalítico para el ánodo mientras que para el cátodo se utilizaron nanopartículas poliédricas de Ni-Pt/C (60% wt Pt). Las tintas electrocatalíticas se prepararon utilizando Nafion como ligante e Isopropanol como solvente. Posteriormente estas fueron dispersadas sobre tela de carbón (GDL), mediante la técnica de sprayado, alcanzando una carga final de Pt sobre ánodo y cátodo de 0.02 y 0.1 mg/cm<sup>2</sup>.

Las membranas colocadas entre ánodo y cátodo se situaron en una prensa caliente a 120 °C a una presión de 40 kg/cm<sup>2</sup> para formar la MEA. El ensayo de las MEAs con un área de 5 cm<sup>2</sup> se realizó con un Fuel Cell Test System modelo 890e, acoplado a un sistema de

humidificación Compucell GT a la presión de 30 psi y con un flujo de 0.08 L/min de H<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> para ánodo y cátodo respectivamente (figura 19).



**Fig. 19.** Equipo utilizado para los ensayos en monocelda.

**PAPER 1**

Nanomaterials **2018**, 8, 1042

(adaptado a la tesis)





## **Enhanced Conductivity of Composite Membranes Based on Sulfonated Poly(Ether Ether Ketone) (SPEEK) with Zeolitic Imidazolate Frameworks (ZIFs)**

Arturo Barjola <sup>1</sup>, Jorge Escorihuela <sup>1</sup>, Andreu Andrio <sup>2</sup>, Enrique Giménez <sup>3</sup> and Vicente Compañ <sup>1</sup>

<sup>1</sup>Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales, Departamento de Termodinámica Aplicada, Universitat Politècnica de València, Camino de Vera s/n, 46020 Valencia, Spain.

<sup>2</sup>Departamento de Física Aplicada, Universitat Jaume I, Avda. Sos Baynat, s/n, 12080, Castelló de la Plana, Spain.

<sup>3</sup>Instituto de Tecnología de Materiales, Universitat Politècnica de València, Camino de Vera s/n, 46020 Valencia, Spain.

### **Abstract**

The zeolitic imidazolate frameworks (ZIFs) ZIF-8, ZIF-67, and a Zn/Co bimetallic mixture (ZMix) were synthesized and used as fillers in the preparation of composite sulfonated poly(ether ether ketone) (SPEEK) membranes. The presence of the ZIFs in the polymeric matrix enhanced proton transport relative to that observed for SPEEK or ZIFs alone. The real and imaginary parts of the complex conductivity were obtained by electrochemical impedance spectroscopy (EIS), and the temperature and frequency dependence of the real part of the conductivity were analyzed. The results at different temperatures show that the direct current (dc) conductivity was three orders of magnitude higher for composite membranes than for SPEEK, and that of the SPEEK/ZMix membrane was higher than those of SPEEK/Z8 and SPEEK/Z67, respectively. This behavior turns out to be more evident as the temperature increases: the conductivity of the SPEEK/ZMix was

$8.5 \times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , while for the SPEEK/Z8 and SPEEK/Z67 membranes, the values were  $2.5 \times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  and  $1.6 \times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  respectively at 120 °C. Similarly, the real and imaginary parts of the complex dielectric constant were obtained, and an analysis of  $\tan \delta$  was carried out for all of the membranes under study. Using this value, the diffusion coefficient and the charge carrier density were obtained using the analysis of electrode polarization (EP).

**Keywords:** proton exchange membrane; sulfonated poly(ether ether ketone); zeolitic imidazolate framework; proton conduction

## 1. Introduction

The current environmental problems generated by the use of fossil fuels along the last century has driven the scientific community attention toward the search for more sustainable energy systems. In this regard, hydrogen appears as a potential alternative to traditional fuels; its use in fuel cells, which are electrochemical devices that are capable of transforming chemical energy into electrical energy, has significantly increased in the past decade [1,2].

In a typical proton exchange membrane fuel cell (PEMFC), the polymeric electrolyte membrane is the fundamental component of the electrochemical device [3,4]. According to its range of operating temperature, PEMFCs can be classified into three main categories: (a) low-temperature PEMFCs (LT-PEMFCs), which operate around 60–80 °C [5]; (b) intermediate temperature (IT-PEMFCs), with an operating temperature in the 80–140 °C range [6], and (c) high temperature (HT-PEMFCs), which operate above 140 °C up to 220 °C [7,8].

Among the different variety of electrolyte membranes [9], those based on perfluorosulfonic acid (PFSA) polymers, such as Nafion<sup>®</sup>, have been efficiently used as LT-PEMFCs, due to their excellent chemical and mechanical stability and high conductivity (values higher than 0.1 S/cm) at temperatures around 80 °C and high relative humidity conditions [10].

The main problems associated with the use of Nafion-based membranes are their high cost and the loss of conductivity performance at temperatures higher than 80 °C [11].

In this regard, IT-PEMFCs have emerged as an alternative to Nafion for their application to automobiles, as operating at this temperature allows an improved stability and durability due to the presence of less liquid water inside the membrane [12], the reduction of catalyst poisoning by CO on the fuel cell anode [13] and increases in the oxidation of electrode kinetics [14].

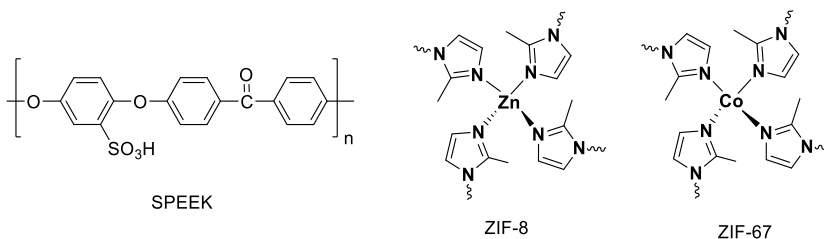
Among the various types of IT-PEMFC membranes, those based on sulfonated poly(ether ether ketone) (SPEEK) have been widely studied due to its simple preparation procedures and low cost, good thermal and mechanical stability, good proton conductivity, and fuel barrier properties [15,16].

Poly(ether ether ketone) (PEEK) is a linear polymer with an aromatic backbone, in which 1,4-disubstituted phenyl groups are separated by ether (–O–) and carbonyl (–C=O–) linkages (Figure 1) [17]. This polymer is insoluble in organic solvents, which is a serious drawback for several applications, including membrane preparation. However, when sulfonated, PEEK loses its crystallinity and becomes soluble in a wide range of organic solvents depending on the degree of sulfonation (DS) [18].

Membranes based on SPEEK have a conductivity close to Nafion [19] and a Tg of around to 180 °C, making them candidates to be used above 100 °C, which would substantially improve the efficiency of the system.

Different approaches have been developed in order to improve the proton conductivity of SPEEK membranes. One of them is based in developing mixed-matrix membranes (MMMs), which are composite membranes made by combining an inorganic-organic hybrid material and a polymer matrix [20]. Many fillers have been used such as graphene [21], carbon nanotubes and nanohorns [22,23], silica [24], zeolites [25], metallacarboranes [26], etc.

In recent years, the use of metal organic frameworks (MOFs) as fillers in polymeric electrolyte membranes has attracted a growing interest due to their high conductivity, which is mainly attributed to their high porosity [27–29].



**Fig. 1.** Chemical structure of sulfonated poly(ether-ether-ketone) (SPEEK) polymer repeating unit and zeolitic imidazolate framework (ZIF)-8 and ZIF-67.

MOFs are a subclass of coordination polymers consisting of transition metal ions coordinated to multidentate organic ligands to form three-dimensional crystalline structures [30,31]. MOFs have shown to be promising materials for various applications such as gas storage [32], gas separation [33], heterogeneous catalysis [34,35], chemical sensors [36,37], biomedicine [38], and drug delivery [39,40].

The incorporation of MOFs into polymeric SPEEK membranes has shown a significant improvement of the performance in fuel cell applications [41–43]. Among the reported MOF-containing PEMs, proton conductivities of  $268 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$  and  $306 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$  have been reported for SPEEK membranes containing sulfonated UiO-66 and MIL-101, respectively with under 100% relative humidity (RH) conditions and temperatures below  $70 \text{ }^\circ\text{C}$ . However, these values decrease at temperatures higher than  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  in anhydrous or low-humidity conditions.

One family of MOFs are zeolitic imidazolate frameworks (ZIFs), which are neutral porous framework structures with high chemical and thermal stability based on imidazolate rings coordinated to a tetrahedral divalent metal cation (Figure 1) [44,45]. The use of this subclass of MOFs has also been demonstrated in the preparation of PEMs, reaching proton conductivities up to  $24 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ , and  $50 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$  at  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  and 30% RH for SPEEK membranes with ZIF-8 and ZIF-8/CNT hybrid cross-linked networks, respectively [46].

Herein, we report on the preparation and characterization of proton conductivity of composite SPEEK membranes containing ZIF particles into the polymeric matrix. ZIF-8, ZIF-67, and a Zn/Co bimetallic mixture (1:1 w:w) were as synthesized, and used as fillers in SPEEK mixed matrix membranes. Proton conduction measurements showed that these composite membranes can reach conductivities of up to  $30 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$  at  $120 \text{ }^\circ\text{C}$ , which make them suitable for its application in IT-PEMFCs. A deep study of the conductivity allowed us to obtain the real and imaginary parts of the complex dielectric constant, and an analysis of  $\tan \delta$  was carried out for all of the membranes under study. Using this value, the diffusion coefficient and the charge carrier density were obtained using the analysis of electrode polarization (EP).

## 2. Materials and Methods

### 2.1. Materials

Granulated SPEEK (FUMION E ionomers) with an ion-exchange capacity (IEC) of 1.75 mmol/g were acquired from Fumatech GmbH (St. Ingbert, Germany). *N,N*-Dimethylacetamide (DMAc) 99.8% solvent, methanol, 2-methylimidazole (2-MIm, 99%), zinc chloride ( $\text{ZnCl}_2$ ,  $\geq 97\%$ ), cobalt chloride ( $\text{CoCl}_2$ ,  $\geq 99.8\%$ ) and sodium formate ( $\text{HCO}_2\text{Na}$ ,  $\geq 99\%$ ) were purchased from Sigma-Aldrich (Sigma-Aldrich Química SL, Madrid, Spain).

### 2.2. Experimental Procedures

#### 2.2.1. Synthesis of ZIF-8

ZIF-8 was synthesized according to the reported procedure [47]. In brief, 0.82 g (10 mmol) of 2-MIm and 0.76 g (11 mmol) of sodium formate were dissolved in 30 mL of methanol and then mixed with a 0.26-M  $\text{ZnCl}_2$  methanolic solution. The obtained product was washed, centrifuged, and dried under vacuum at 80 °C for 12 h.

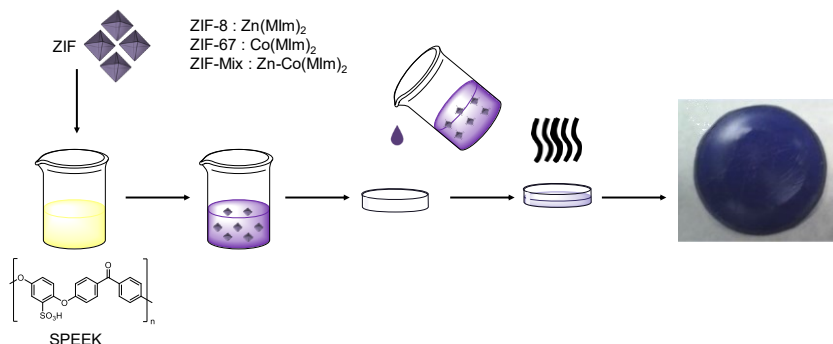
#### 2.2.2. Synthesis of ZIF-67

Z67 was synthesized following a similar procedure as described for ZIF-8. Briefly, 0.82 g (10 mmol) of 2-MIm and 0.76 g (11 mmol) of sodium formate were dissolved in 30 mL of methanol and then mixed with a 0.26-M  $\text{CoCl}_2$  methanolic solution. The obtained product was washed, centrifuged, and dried under vacuum at 80 °C for 12 h.

#### 2.2.3. Membrane Preparation

SPEEK was dried at 100 °C for 24 h in vacuum atmosphere and stored in a sealed container to avoid water absorption before the preparation of membranes. A SPEEK polymer with an IEC value of around

1.75 meq·g<sup>-1</sup> (10 wt. %) was dissolved in DMAc, cast on a Petri dish, and the solvent was evaporated at 80 °C overnight followed by a treatment at 140 °C for two hours (Figure 2). Membranes with a thickness of about 150 μm were obtained.



**Fig 2.** Schematic representation of casting method for membrane preparation.

### 2.3. Characterization

Powder X-ray diffraction (XRD) was acquired using a D/Max-2500PC diffractometer (Rigaku Europe SE, Neu-Isenburg, Germany) with Cu K radiation ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ) in the  $2\theta$  range between 10–50, and a scanning rate and step size of  $0.02 \text{ min}^{-1}$ , respectively. Thermogravimetric analysis (TGA) was performed on a thermogravimetric analyzer TGA Q50 (Waters Cromatografia, S.A., Division TA Instruments, Cerdanyola del Valles, Spain). Samples (5–10 mg) were weighed in zirconia crucibles and heated under nitrogen atmosphere from 25 °C to 800 °C at a heating rate of  $10 \text{ °C} \cdot \text{min}^{-1}$ . For surface area and porosity analysis, the solid or membrane was dried in a vacuum oven at 100 °C for five hours and activated at 100 °C for 12 hours on a SmartVacPrep instrument (Micromeritics Instrument Corporation, Norcross, GA, USA). All of the N<sub>2</sub> isotherms were measured on a Micromeritics Tristar II (Micromeritics, Norcross, GA, USA) at room temperature. Consistency criteria were adapted to choose the pressure range selection for

Brunauer–Emmett–Teller (BET) calculation. The tensile tests from each thin-film composite membrane were performed using a Shimadzu AGS-X Universal Testing Machine (Izasa Scientific, Madrid, Spain). The mechanical parameters were determined from average of five samples. For all of the tests, a tensile speed of five mm·min<sup>-1</sup> and a load cell of 500 N was used. Proton conductivity measurements of the membranes in the transversal direction were performed in the temperature range between 20–120 °C by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) in the frequency interval of 10<sup>-1</sup> < f < 10<sup>7</sup> Hz, applying a 0.1-V signal amplitude. A Novocontrol broadband dielectric spectrometer (Novocontrol Technologies, Hundsangen, Germany) integrated with an SR 830 lock-in amplifier with an Alpha dielectric interface was used.

Samples were initially dried under vacuum at 100 °C for 24 h. Next, 1.5 × 1.5 cm membranes were immersed in deionized water at room temperature for two days, and then wiped with absorbent paper to remove the surface water.

Water uptake was calculated from the difference between the wet and dry weight of the membranes, according to the following expression:

$$\text{Water Uptake (\%)} = \frac{W_{wet} - W_{dry}}{W_{dry}} \times 100 \quad (1)$$

where  $w_{wet}$  and  $w_{dry}$  refer to the membrane's weight after its immersion in deionized water for at least 48 h at room temperature, and the membrane's weight after drying at 120 °C for at least 24 h, respectively.

The swelling degree was measured by the change of area of squared membranes given by:

$$\text{Swelling degree (\%)} = \frac{A_{wet} - A_{dry}}{A_{dry}} \times 100 \quad (2)$$



where  $A_{wet}$  and  $A_{dry}$  refer to the membrane's area after its immersion in deionized water for at least 48 h at room temperature, and the membrane's area after drying at 120 °C for at least 24 h, respectively.

The ion-exchange capacity ( $IEC$ ) was obtained by immersing the swollen membranes in the acid form into a 2M NaCl solution. The protons liberated during the exchange reaction were titrated with a 0.01M NaOH solution and phenolphthalein. The  $IEC$  was calculated as:

$$IEC (meq/g) = \frac{V_{NaOH} \times 0.01}{w_{dry}} \times 100 \quad (3)$$

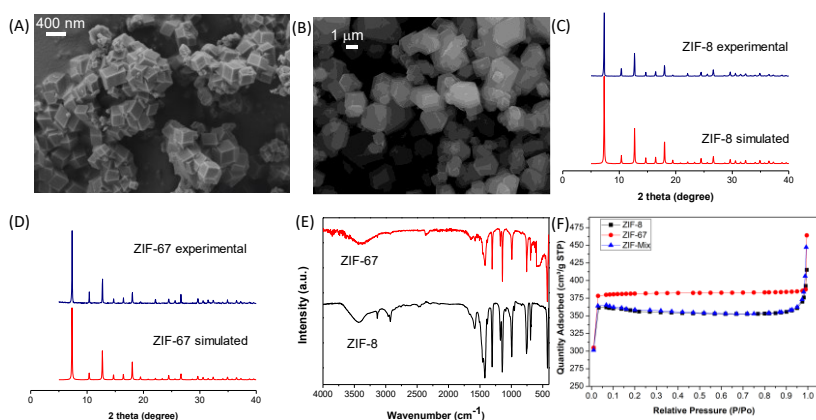
where  $V_{NaOH}$  and  $w_{dry}$  are the volume of the NaOH solution (in mL) used in the titration of the protons released and grams of dry membrane, respectively. The values of  $w_{dry}$  were measured after drying the samples immersed within the NaCl solution at 120 °C for 24 h.

### 3. Results and Discussion

#### 3.1. Characterization of Mixed Matrix Membranes

Field emission scanning electron microscopy (FE-SEM) was used to characterize the particle size of the synthesized ZIF-8 and ZIF-67 materials. As shown in Figure 3A, B, ZIF-8 and ZIF-67 were obtained with an average diameter around 400 nm and 1250 nm, respectively. Powder X-ray diffraction (PXRD) measurements were carried out for synthesized ZIF-8 and ZIF-67, and the obtained diffraction peaks were correctly attributed with the known XRD pattern for both porous materials (Figure 3C,D) [48]. Attenuated total reflection (ATR) FT-IR was also used to characterize the synthesized materials (Figure 3E). In the FT-IR spectra, the peaks at 2962  $\text{cm}^{-1}$  and 2927  $\text{cm}^{-1}$  can be assigned to (C-H) stretching, whereas the peak at 1584  $\text{cm}^{-1}$

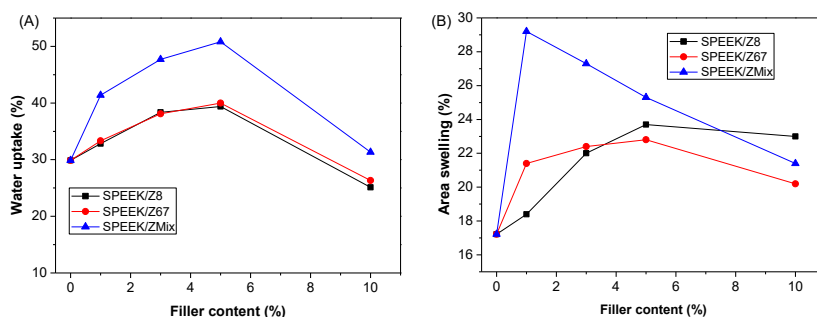
corresponds to the C=N stretching. Finally, the peaks at  $763\text{ cm}^{-1}$ ,  $68\text{ cm}^{-1}$ ,  $4\text{ cm}^{-1}$ , and  $421\text{ cm}^{-1}$  are attributed to (Zn–O), (Zn–N), and (Zn–C) stretching, respectively [49]. The porosity of the synthesized ZIF particles was determined via  $\text{N}_2$  isotherm measurements at 77 K (Figure 3F). The specific surface areas (BET areas) for ZIF-8, ZIF-67, and ZIF-Mix were found to be 1150, 1375 and 1175, respectively, in accordance with the literature data [50]. Finally, a thermogravimetric analysis (TGA) under a  $\text{N}_2$  atmosphere was carried out in order to evaluate the materials thermal stability at the operational range  $90\text{--}120\text{ }^\circ\text{C}$ . According to the TGA analysis, ZIF-8 and ZIF-67 were stable up to  $350\text{ }^\circ\text{C}$ , which make them good candidates to be used as fillers in IT-PEMFCs.



**Fig 3.** Field emission scanning electron microscopy (FE-SEM) images of (A) ZIF-8 and (B) ZIF-67. (C) XRD patterns of simulated ZIF-8 (red) and ZIF-8 as synthesized (blue). (D) XRD patterns of simulated ZIF-67 (red) and ZIF-67 as synthesized (blue). (E) FT-IR spectra of ZIF-8 and ZIF-67. (F)  $\text{N}_2$  adsorption-desorption isotherms at 77 K for ZIF-8, ZIF-67 and ZIF-Mix.

Next, we prepared composite SPEEK membranes containing both the aforementioned ZIFs, and a 1:1 w:w mixture (ZMix), as described in the

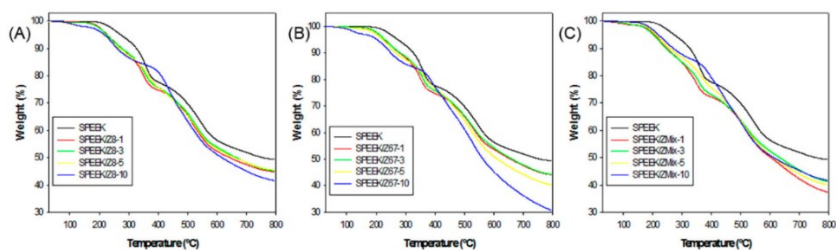
Experimental Section. Water molecules are essential in the proton transfer mechanism of PEMs [51]. The water uptake and swelling ratio of composite membranes is shown in Figure 4. The water uptake of a pristine SPEEK membrane was 30%, which increased upon the addition of ZIF, reaching a maximum at 5 wt. % of filler content for all of the ZIFs under study. The highest water uptake was obtained for the SPEEK/ZMix membrane with a value of 51%. For higher ZIF contents (10%), the water uptake of the mixed membranes decreased to values closer than that for the pristine SPEEK membrane. The increase of water uptake at a lower filler content might be caused by the increase of the free volume in the polymeric matrix, which was caused by the addition of ZIFs. On the other hand, the formation of aggregates is favored at higher contents, which hampers an efficient adsorption of water molecules, as observed in mixed matrix membranes with ZIFs and polybenzimidazole (PBI) [52].



**Fig 4.** (A) Water uptake and (B) swelling degree of the pristine SPEEK membrane and ZIF-composite membranes with different filler content (wt. %).

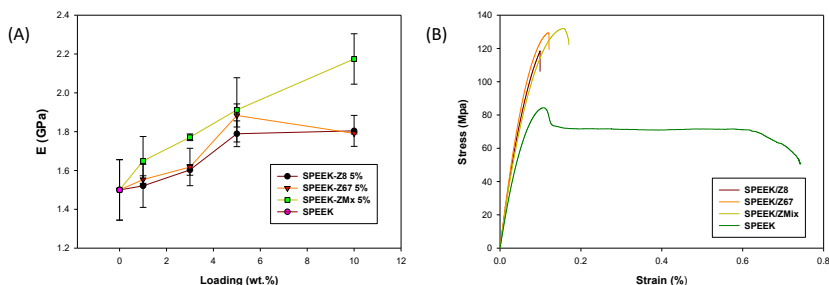
TGA was carried out to study the thermal properties of SPEEK-based membranes with ZIFs, as shown in Figure 5. The thermogram of the different SPEEK/ZIF membranes (SPEEK/Z8, SPEEK/Z67, and

SPEEK/ZMix, at ZIF concentrations of 1 wt. %, 3 wt. %, 5 wt. %, and 10 wt. %) display the three thermal stages of membrane decomposition that these polymer-based materials undergo, which is consistent with previous works [53]. The first stage corresponds to the evaporation of the water and residual solvent (DMAc) at the temperature range from 100 °C to 200 °C [54]. The next stage corresponds to the thermal desulfonation of SPEEK at 220–380 °C. Finally, composite membranes show a decomposition stage above 450 °C, which is attributed to polymer backbone degradation [55]. ZIF-8 and ZIF-67 are stable until temperatures up to 350 °C, and decompose in the temperature range from 400–700 °C. However, the MOF degradation is not well defined in the thermogram, as it is masked by the final polymer backbone decomposition stage. In general, the weight loss of composite membranes was higher than that of the pristine membrane, and the total weight loss increased with the increasing content of MOF. It should be noted that although SPEEK composite membranes showed a slightly lower thermal stability than the pure SPEEK membrane, there is not a significant worsening in the operational temperature range (100–140 °C). Therefore, we can conclude that composite membranes possess high thermal stability in the operational range for IT-PEMFC membranes.



**Figure 5.** Thermogravimetric analysis (TGA) of the ZIF-composite membranes with different filler content (wt. %): **(A)** SPEEK/Z8, **(B)** SPEEK/Z67 and **(C)** SPEEK/ZMix.

The stress–strain curves of the prepared SPEEK/ZIF composite membranes at 5 wt. % ZIF loading are shown in Figure 6. As expected, ZIF compounds act as effective reinforcers, increasing the mechanical stability of composite membranes. For example, the Young’s modulus increased from 1.5 GPa for the recast SPEEK membrane up to 2.2 GPa for the SPEEK/ZMix-10, which was in combination with an increase of the tensile strength from 95 MPa to 123 MPa, respectively (Figure 6A). This enhancement in the mechanical properties can be attributed to the interfacial interactions between ZIFs and the SPEEK polymeric matrix, which may inhibit the mobility of the SPEEK chains, as observed in other SPEEK membranes [56]. In this regard, the good dispersion of ZIFs will play a critical role in improving the mechanical performances, as observed for SPEEK/Z8 and SPEEK/Z67. In both cases, membranes with a filler loading above 5 wt. % yielded a worsening of the mechanical properties. However, in the case of SPEEK/ZMix membranes, the reinforcement is observed above 10 wt. % of ZIF, which was due to the synergistic effect both ZIFs. The elongation at the break values of the SPEEK/ZIF composite membranes was lower than that of the recast SPEEK due to the higher stiffness, which was attributed to the presence of ZIF particles in the polymeric matrix (Figure 6B).

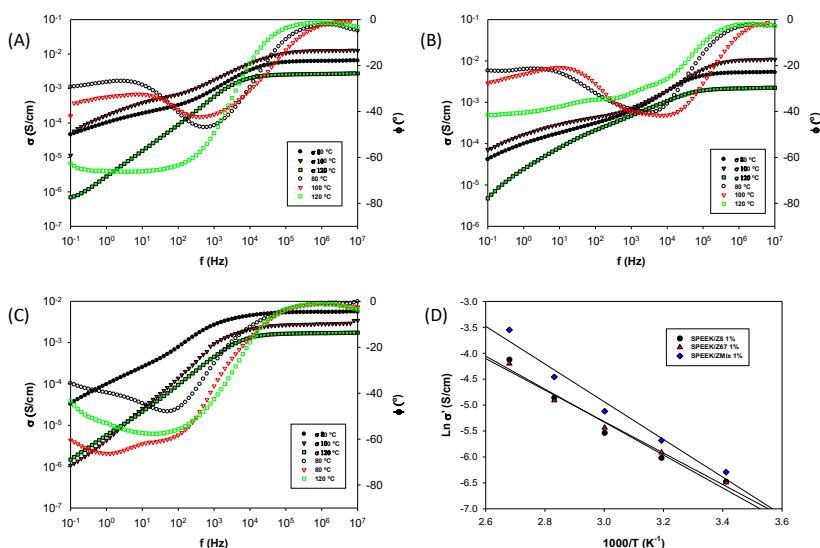


**Fig 6.** (A) Young modulus and (B) stress–strain curves for pure SPEEK membrane and composite membranes containing 5 wt. % of ZIFs.

### 3.2. Proton Conduction of Mixed Matrix Membranes

Proton conductivity is a key parameter for a PEM, determining fuel cell performance [57]. For this purpose, impedance spectroscopy measurements were carried out on the mixed matrix membranes in saturated humidity conditions at several temperatures in order to obtain the conductivity and diffusivity of the ionic charge carriers. The values of the dc-conductivity ( $\sigma_{dc}$ ) were obtained from the Bode plots along the temperature range between 20–120 °C for every composite membrane, namely SPEEK/Z8, SPEEK/Z67, and SPEEK/ZMix, at different ZIF concentrations (1%, 3%, 5%, and 10%). Figure 7 shows the Bode diagram, in which the real part of the conductivity of the SPEEK/Z8, SPEEK/Z67, and SPEEK/ZMix membranes containing a 3 wt. % filler loading is plotted versus the frequency. In this figure, the phase angle ( $\varphi$ ) is also plotted against the frequency to probe that it reached a value close to zero when the real part of the conductivity tends to a plateau, independently of the frequency, which means that this value is the real dc-conductivity of the sample.

A closer inspection of Figure 7 shows that the conductivity increases, with the frequency reaching a plateau in the range of high frequencies for each temperature. The deviation from the plateau, at moderate and low frequencies, can be attributed to the electrode polarization resistance, which results from the blocking of charge carriers at the electrodes [58,59]. On the other hand, the increase of conductivity as a function of temperature can be associated to the thermal activation of proton diffusion. For temperatures higher than 100 °C, the conductivity values dropped as a consequence of the loss of water molecules inside the composite membranes, as observed for measurements at 120 °C. Overall, the prepared SPEEK composite membranes showed a very good conductivity at 100 °C.



**Fig 7.** Bode diagrams for the samples: (A) SPEEK/Z8, (B) SPEEK/Z67, and (C) SPEEK/ZMix 3% at temperatures of 80 °C, 100 °C, and 120 °C, respectively. (D) Arrhenius plot of the SPEEK/ZIFs membranes for 3 wt. % of ZIFs concentration.

From the Bode diagrams, we can observe that thermal activation for the SPEEK/ZMix membrane is stronger than for the SPEEK/Z8 and SPEEK/Z67 composite membranes (Figure 7D). The comparison between the different composite membranes show that SPEEK/ZMix at 1% has a conductivity of  $1.9 \times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  and  $2.9 \times 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  at 20 °C and 100 °C, respectively. These values are higher than the conductivity of SPEEK/Z8 ( $1.5 \times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  and  $1.6 \times 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) and for SPEEK/Z67 membranes at the same filler loading ( $1.5 \times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  and  $1.5 \times 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ). All of these values are greater than pristine SPEEK ( $1.5 \times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  and  $2.0 \times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ). Our composite membranes of SPEEK/ZIFs show better conductivity results than those observed in the composite membranes of PEI/ZIFs, where the same powders were used as fillers [60]. The difference could

be related to the concentrations of mobile carriers and its mobility. As is known, the conductivity is related to protons, as a consequence of the sulfonic acid incorporated upon the PEEK sulfonation. As observed in similar systems [60], the local anisotropic electric field in the ZMix material may explain the increase of concentration of carriers, consequently favoring the conduction process into the composite membranes.

The activation plot for the proton conductivity as a function of temperature for the composite membranes shows clearly an Arrhenius behavior in all of the cases. The apparent activation energy values that were obtained for the three ZIFs materials were similar, with a decrease in the activation energy ( $E_a$ ) values as the amount of ZIF increased. In the case of SPEEK/ZMx, reaching some critical value of concentration required above 10% wt, when the  $E_a$  changed its tendency, increasing its values. The  $E_a$  trend for a 3 wt. % loading is as follows:  $E_a$  (SPEEK/Zmix) =  $(23.1 \pm 1.3)$  kJ/mol ( $0.24 \pm 0.01$ ) eV <  $E_a$  (SPEEK/Z67) =  $(25.9 \pm 1.5)$  kJ/mol ( $0.27 \pm 0.01$ ) eV <  $E_a$  (SPEEK/Z8) =  $(27.2 \pm 1.7)$  kJ/mol ( $0.28 \pm 0.02$ ) eV. These values are lower than those found for the activation energy of the conductivity of other MOFs-based proton membranes [61,62]. The obtained activation energy values lie in the range of  $E_a < 0.4$  eV, which corresponds to the typical Grotthuss mechanism. As the ZIF loading increases, two different effects can be considered. First, less charge carriers are available for ionic transport, since they are participating in intermolecular hydrogen bonds with the nitrogen of the imidazolate linker of ZIF. As a consequence, water uptake increases for the composite membranes at low concentrations of ZIF, which is due to the increase of free volume motivated for the introduction of the ZIF particles among the polymeric chains. This effect has been described in other systems where there is not a phase of protons dispersed to favor the vehicular transport of electrolyte [63,64].



According to the Grotthuss mechanism, the conduction mechanism for a pristine SPEEK membrane can be rationalized through the transfer of protons that are linked to the sulfonic groups from the SPEEK polymeric chain. These protons may combine with water molecules to form the hydronium cation ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ). Next, a proton of the hydronium cation is transferred to another water molecule bonded to a nearby sulfonic acid group. Under anhydrous conditions, the absence of water molecules hampers the proton conduction, as protons cannot move through a hydrogen bond network. In the case of ZIF composite SPEEK membranes, ZIFs can participate in the conduction process, forming a hydrogen bond network along the polymeric matrix, and facilitating the transport, even under anhydrous conditions.

In these composite materials containing ZIF particles, we hypothesized that the ZIF dispersion along a sulfonated polymer such as SPEEK produces an interface layer that can help accumulate water molecules, and therefore facilitate the conductivity of protons by means of the increase of the water uptake and the hydrophilicity of the material. Then, hydrogens have more freedom to participate in the proton transport; furthermore, the activation energy decreases, in combination with a decrease of the conductivity, less charge carriers are present in the system. This behavior is observed up to a critical concentration, when the mobility of protons is too restricted due to the interactions of the protons with the organic linkers. This behavior is also observed for the steric bulk of the ZIF aggregates, which are observed at high loadings and can contribute to a separation of the polymeric membrane in hydrophilic and hydrophobic domains. This phase separation may hamper the proton transport, and therefore cause a decrease in proton conductivity, as observed experimentally.

### 3.3. Determination of Diffusion Coefficient and Ion Concentration

Although different electrode polarization (EP) models have been described to determine the mobility and ionic concentration of charge carriers in polymeric membranes using impedance spectroscopy measurements [65–70], we focused on the method proposed by Bandara et al. [71] to analyze the conduction phenomena in our composite membranes. This model is based on a previous model described by Coelho [72], in which the ionic charge density and the ion mobility are obtained from measurements of  $\tan \delta$  in ionic conductors and polymeric membranes [73]. According to Bandara's model, the dependence of the complex dielectric permittivity ( $\varepsilon^*$ ) with the frequency for a material sandwiched between two blocking electrodes is represented by:

$$\varepsilon^* = \varepsilon'_\infty \left[ \left( 1 + \frac{M}{1 + (\omega\tau_m)^2 M} \right) \right] - j \left( \frac{\omega\tau_m M^{3/2}}{1 + (\omega\tau_m)^2 M} \right) \quad (4)$$

where  $M$  is given by:

$$M = \frac{L}{2(D\tau_m)^{1/2}} = \frac{L}{2\lambda} \quad (5)$$

where  $L$  is the sample thickness,  $\lambda$  is the Debye length,  $\varepsilon'_\infty$  is the real part of the permittivity at high frequencies, and  $\tau_m$  is the time constant, corresponding to the maximum dielectric loss tangent. This time represents the relaxation time associated with the charge diffusion process into the sample [74,75].

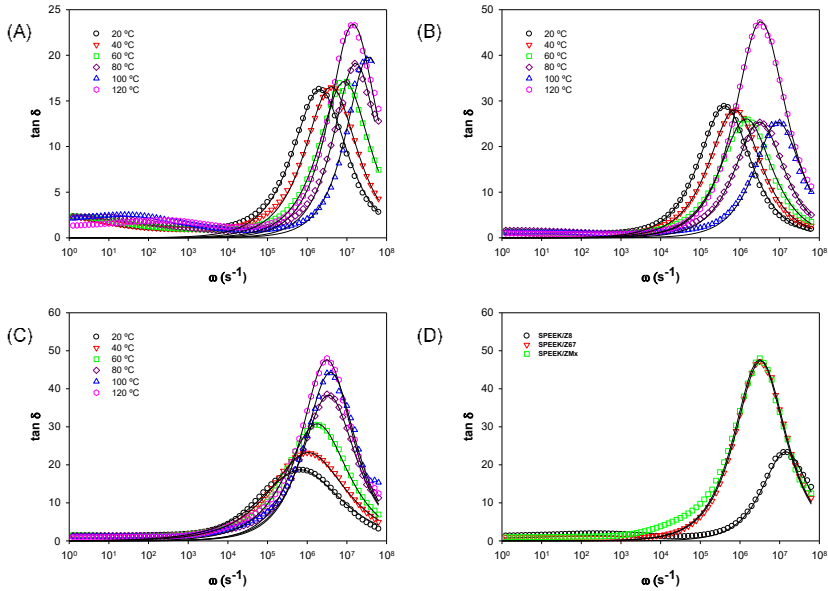
From the real and imaginary part of the complex permittivity ( $\varepsilon$ ), the following expression for Debye type relaxation can be obtained for the loss  $\tan \delta = \varepsilon''/\varepsilon'$ :

$$\tan \delta = \frac{\omega\tau_m M^{3/2}}{1 + (\omega\tau_m)^2 M + M} \cong \frac{\omega\tau_m M^{1/2}}{1 + (\omega\tau_m)^2} \quad (6)$$

However, to take account of the peaks' width, we have fit our curves by means of a Cole-Cole type model [76], and we have introduced the following modification in Equation (6). Therefore,  $\tan \delta$  can be given by the following expression:

$$\tan \delta = \frac{(\omega \tau_m)^{(1-\alpha)} M^{3/2}}{1 + (\omega \tau_m)^{2(1-\alpha)} M + M} \cong \frac{(\omega \tau_m)^{(1-\alpha)} M^{1/2}}{1 + (\omega \tau_m)^{2(1-\alpha)}} \quad (7)$$

Figure 8 shows the plot of  $\tan \delta$  as a function of the frequency for the samples SPEEK/Z8, SPEEK/Z67, and SPEEK/ZMix at 5 wt. % loading along temperature range between 20–120 °C. As observed in Figure 8, a clear maximum in the curves can be observed for each temperature, and this maximum is abruptly shifted to high frequencies, as the temperature increases up to 100 °C. Upon reaching this temperature, the maximum in the  $\tan \delta$  plot is shifted to lower frequencies.



**Fig 8.**  $\tan \delta$  vs. frequency in all the range of temperatures for 5% loading (A) SPEEK/Z8, (B) SPEEK/Z67, (C) SPEEK/ZMix, and (D) the three different ZIFs studied at 120 °C at 5 wt. % loading.

When comparing the intensity of the loss of  $\tan \delta$  for the different composites, several effects are observed. First, the peak of the maximum in  $\tan \delta$  varies from 10 to 20 for the SPEEK/Z8 membrane, and from 20 to 30 in case of the SPEEK/Z67 membrane, when the temperature increases from 20 °C to 120 °C. On the contrary, for the composite SPEEK/ZMix membrane, the peaks of  $\tan \delta$  are wider than those observed for the other two cases. The width frequency at low temperatures changes between four or five orders of magnitude, and its intensity is lower than those for the SPEEK/Z8 and SPEEK/Z67 membranes. This observation suggests that the height and width of the peaks in  $\tan \delta$  are strongly related to the structure of the membranes.

In our case, we have a decrease in the charge carriers when the amount of ZIFs increases due to the interaction between hydrogens from the sulfonic acid groups contained in the polymeric chains and nitrogen atoms from the organic linkers of ZIF compounds. These observations are in agreement with the observed IEC values. On the other hand, the hydrophobicity of ZIFs leads to the build up of aggregates, which get worse with the increase in charge transport. These effects cause a decrease of the amount of available charge carriers, which is reflected in a bigger distribution of relaxation times, producing a decrease in the peaks intensity and an increasing of the peak width. These effects are more evident when the interaction of the charge carriers grows with the increase of the ZIF loading. This phenomenon is very evident in the case of the samples containing ZIF-Mix at 10 wt. % at low temperatures.

When the concentration of ZIFs is above some critical value, we can see two peaks in the plot of Figure 8. It is due to the appearance of two different processes for the conductivity. Firstly, at low frequencies, some amount of dipoles cannot move with the electric field that is applied, due to the restrained mobility of the ions into the Debye length layer as a consequence of the opposite electric force created by the

charges of the same sign. When the frequency increase a second peak appears that is related to the dc-conductivity of the membrane. This effect is dependent on the temperature producing an enhancement of the conductivity, and disappears with an increase in the temperature, since the electric interactions are broken; then only a peak in  $\tan \delta$  at high frequencies is observed, such as that which is observed from Figure 8.

In the present work, Equation (7) has been used to fit the experimental data shown in Figure 8 and obtain an estimation for the parameters  $M$  and  $\tau_m$ , for all of the temperatures. The values of these parameters are given in Table 1.

A closer inspection of Table 1 also permits observing that the relaxation time  $\tau_m$  and the parameter  $M$  strongly depend on the temperature. The relaxation time ( $\tau_m$ ) decreases with the temperature increase, whereas the parameter  $M$  increases. Figure 8 shows the fitting for three composite membranes SPEEK/Z8, SPEEK/Z67, and SPEEK/ZMix for a ZIF loading of 5 wt. % at different temperatures. The solid lines indicate the convolution of Equation (4) in the peak of  $\tan \delta$  at higher frequencies. As can be seen, curves display peaks corresponding to the maxima in  $\tan \delta$ , which are associated with the plateau of the real part of the conductivity observed in the Bode diagrams (Figure 7).

Regardless of the model used, the value of the frequency of the peaks in  $\tan \delta$  corresponding to values in frequency are the same and related with the parameters  $M$  and  $\tau_m$  as:

$$\omega_{max}^{\tan \delta} = \frac{1}{\tau_m} \quad (8)$$

The  $M$  parameter can also be expressed as  $M = L/2LD$ , and the parameters  $\tau_m$  and  $\varepsilon_{EP}$  are related to  $M$  through the expressions

$\tau_m = M^{1/2} \cdot \tau$ , with  $\tau$  being the relaxation time, which is also defined as  $\sigma = \varepsilon_S / \sigma_{dc}$ , where  $\varepsilon_S$  is the dielectric permittivity of the sample [66,68]. The parameter  $L$  is the thickness of the sample (i.e., electrode separation when the sample is sandwiched to take the measurements), and  $L_D$  is the Debye length, which can be defined as:

$$L_D = \sqrt{\frac{\varepsilon_S \varepsilon_0 kT}{q^2 n}} \quad (9)$$

where  $k$  is the Boltzmann constant,  $T$  is the absolute temperature,  $q$  is the ion charge, and  $n$  is the mobile charge density.

**Table 1.** Calculated parameters  $M$  and  $\tau_m$  obtained from fitting experimental data of  $\tan \delta$  for the composite membranes SPEEK/Z8, SPEEK/Z67, and SPEEK/ZMix at 1 wt. % filler loading.

Membrane	T = 40 °C			T = 80 °C			T = 120 °C	
	M	$\tau_m \times 10^7$ (s)	$D \times 10^7$ (cm <sup>2</sup> /s)	M	$\tau_m \times 10^7$ (s)	$D \times 10^7$ (cm <sup>2</sup> /s)	M	$\tau_m \times 10^7$ (s)
SPEEK/Z8	790	2.00	80.1	12580	0.35	1.81	19000	1.30
SPEEK/Z67	990	3.0	76.5	3420	1.00	19.2	5200	2.50
SPEEK/ZMix	1580	7.00	5.16	11460	0.8	0.6	18800	1.18

Considering that cations and anions have approximately the same mobility  $\mu$ , the conductivity  $\sigma_{dc}$  can be expressed in terms of  $n$  and  $\mu$ , according to the following expression.

$$\sigma_{dc} = nq\mu \quad (10)$$

and the ion mobility can be determined as:

$$\mu = \frac{qL^2}{4M^2 \tau_m kT} \quad (11)$$

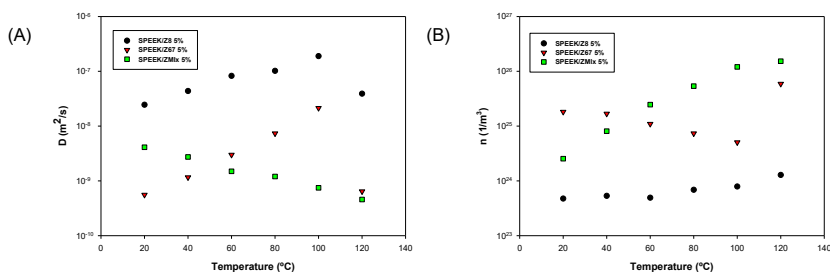
Finally, considering the Einstein relation for ion diffusivity in combination with Equation (10) and Equation (11), the diffusion coefficient of the protons can be expressed as:

$$D = \frac{L^2}{4M^2\tau_m} \quad (12)$$

The use of Equation (12) allows calculating the ion diffusivity in terms of parameters such as  $M$ ,  $\tau_m$  and  $L$ . From equations (10) and (12), the ionic charge density ( $n$ ) is calculated as:

$$n = \frac{\sigma_{dc}kT}{Dq^2} \quad (13)$$

The calculated values for diffusivity  $D$  and charge density  $n$  as a function of the temperature are shown in Figure 9. From Figure 9A, we can observe a similar effect in diffusivity  $D$  to that observed in conductivity. For SPEEK/Z8 and SPEEK/Z67 membranes, the diffusivity rises as the temperature increases; however, an abrupt decrease in the calculated diffusivity happens at 120 °C, which can be attributed to the dehydration of the membrane. Contrarily, for the SPEEK/ZMix membrane, the diffusivity decreases as the temperature increases.



**Figure 9.** (A) Plot of diffusivity vs. temperature and (B) plot of charge density vs. temperature for SPEEK composite membranes with a ZIF loading of 5 wt. %.

Assuming the electrolyte is univalent, we have obtained the values of diffusion coefficients from the previously determined values of  $M$  and  $\tau_m$ , which are in agreement with Equation (12). The values that are found are reasonably similar to those compared with other systems and decrease at higher temperatures.

Finally, the values of free-ion density have been determined through combining the values of dc-conductivity obtained from Bode diagrams and the values of diffusion coefficients calculated according to Equation (12). Our results showed that the calculated charge concentration density increases with temperature for the SPEEK/ZMix sample, which is practically constant for the SPEEK/ZIF8 sample and slightly decrease for the SPEEK/ZIF67 sample. Such results can be related to the different structures and compositions of the fillers, with the cross-linking and solvent. The results that were observed are in agreement with the behavior observed for the composites membranes of PEI/ZIFs [77,78]. From the Arrhenius fit of the free-ion density, we have estimated the dissociation energy. In general, for SPEEK/Z8 and SPEEK/Z67, the value of dissociation energy decreases when the concentration of ZIFs increases, yielding for SPEEK/Z8 1 wt. % and SPEEK/Z8 10 wt. %,  $0.80 \pm 0.01$  eV and  $0.12 \pm 0.01$  eV and  $0.67 \pm 0.08$  eV and  $0.06 \pm 0.02$  eV for SPEEK/Z67 at 1 wt. % and 10 wt. % loading, respectively. The tendency is different for SPEEK/ZMix that has the highest value for 10% concentration of ZIF with a dissociation energy of  $0.70 \pm 0.14$  eV. When we compared the composite membranes at one concentration, the tendency is SPEEK/Z8 > SPEEK/Z67 > SPEEK/ZMix at lower concentrations and shows an opposite behavior at higher concentrations.



## 4. Conclusions

In summary, we have prepared and characterized polymeric composite membranes based on SPEEK containing three MOFs (ZIF-8, ZIF-67, and ZIF-Mix) as fillers at different loadings by means of water uptake, swelling ratio, IEC, TGA, and EIS. The charge transport mechanism has been studied through an electrode polarization model applied over experimental data, according to the methodology followed by Bandara et al., which fit the  $\tan \delta = \varepsilon''/\varepsilon'$  versus frequency. From the analysis of results, we have found that a bit overestimates free ion diffusivity, while underestimating the free-ion number density, although the values are in the same range as those reported in other systems studied with a Trukhan electrode polarization model.

Proton conductivity showed a dependence on the ZIFs content, reaching values as high as  $29 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$  at  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  for a SPEEK/ZMix at 1 wt. %. Interesting values of conductivity were observed for all of the samples. These conductivity values indicate that these composite membranes represent a promising alternative to Nafion for its application in different energy devices. These results, in combination with their thermal stability and good physicochemical properties, make them potential candidates to operate as IT-PEMFCs.

**Author Contributions:** V.C. and E.G. conceived the idea and guided the project. A.B. performed the membrane preparation, characterization and analyzed the data. J.E. and A.A. helped in the experimental measurements and data analyses. All authors discussed the results. A.B., J.E. and V.C. The last wrote the paper and help to A.B in the analysis of impedance spectroscopy measurements. Finally, all authors commented on the manuscript and provided feedback. All authors have given approval to the final version of the manuscript.

**Funding:** This work was funded by The Spanish Ministerio de Economía y Competitividad (MINECO) under the project ENE/2015-69203-R.

**Acknowledgments:** The authors acknowledge Óscar Sahuquillo and Abel García-Bernabé (both from Universitat Politècnica de València) for technical assistance with TGA analysis and with the EIS measurements, respectively.

**Conflicts of Interest:** The authors declare no conflict of interest.

## References

- [1] Veziroglu, A.; Macario, R. Fuel cell vehicles: State of the art with economic and environmental concerns. *Int. J. Hydrogen Energy* **2011**, *36*, 25–43.
- [2] Granovskii, M.; Dincer, I.; Rosen, M.A. Environmental and economic aspects of hydrogen production and utilization in fuel cell vehicles. *J. Power Sources* **2006**, *157*, 411–421.
- [3] Kraytsberg, A.; Ein-Eli, Y. Review of advanced materials for proton exchange membrane fuel cells. *Energy Fuels* **2014**, *28*, 7303–7330.
- [4] Wang, Y.; Chen, K.S.; Mishler, J.; Cho, S.C.; Adroher, X.C. A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: Technology, applications, and needs on fundamental research. *Appl. Energy* **2011**, *88*, 981–1007.

- [5] Álvarez, G.; Alcaide, F.; Cabot, P.L.; Lázaro, M.J.; Pastor, E.; Solla-Gullóne, J. Electrochemical performance of low temperature PEMFC with surface tailored carbon nanofibers as catalyst support. *Int. J. Hydrogen Energy* **2012**, *37*, 393–404.
- [6] Li, Q.F.; He, R.H.; Jensen, J.O.; Bjerrum, N.J. Approaches and recent development of polymer electrolyte membranes for fuel cells operating above 100 °C. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 4896–4915.
- [7] Rasheed, R.K.A.; Liao, Q.; Zhang, C.; Chan, S.H. A review on modelling of high temperature proton exchange membrane fuel cells (HT-PEMFCs). *Int. J. Hydrogen Energy* **2017**, *42*, 3142–3165.
- [8] Quartarone, E.; Angioni, S.; Mustarelli, P. Polymer and composite membranes for proton-conducting, high-temperature fuel cells: A critical review. *Materials* **2017**, *10*, 687; doi:10.3390/ma10070687.
- [9] Steele, B.C.; Heinzel, A. Materials for fuel-cell technologies. *Nature* **2001**, *414*, 345–352.
- [10] Mauritz, K.A.; Moore, R.B. State of understanding of Nafion. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4535–4585.
- [11] Casciola, M.; Alberti, G.; Sganappa, M.; Narducci, R. On the decay of Nafion proton conductivity at high temperature and relative humidity. *J. Power Sources* **2006**, *162*, 141–145.
- [12] Dupuis, A.-C. Proton exchange membranes for fuel cells operated at medium temperatures: Materials and experimental techniques. *Prog. Mater. Sci.* **2011**, *56*, 289–327.
- [13] Li, Q.; He, R.; Gao, J.-A.; Jensen, J.O.; Bjerrum, N.J. The CO poisoning effect in PEMFCs operational at temperatures up to 200 °C. *J. Electrochem. Soc.* **2003**, *150*, A1599–A1605.

- [14] Sun, B.; Song, H.; Qiu, X.; Zhu, W. New anhydrous proton exchange membrane for intermediate temperature proton exchange membrane fuel cells. *ChemPhysChem* **2011**, *12*, 1196–1201.
- [15] Zaidi, S.M.J.; Mikhailenko, S.D.; Robertson, G.P.; Guiver, M.D.; Kaliaguine, S. Proton conducting composite membranes from polyether ether ketone and heteropolyacids for fuel cell applications. *J. Membr. Sci.* **2000**, *173*, 17–34.
- [16] Iulianelli, A.; Basile, A. Sulfonated PEEK-based polymers in PEMFC and DMFC applications: A review. *Int. J. Hydrogen Energy* **2012**, *37*, 15241–15255.
- [17] Nag, S.; Castro, M.; Choudhary, V.; Feller, J.F. Sulfonated poly(ether ether ketone) [SPEEK] nanocomposites based on hybrid nanocarbons for the detection and discrimination of some lung cancer VOC biomarkers. *J. Mater. Chem. B* **2017**, *5*, 348–359.
- [18] Neburchilov, V.; Martin, J.; Wang, H.; Zhang, J. A review of polymer electrolyte membranes for direct methanol fuel cells. *J. Power Sources* **2007**, *169*, 221–238.
- [19] Paddison, S.J. Proton conduction mechanisms at low degrees of hydration in sulfonic acid-based polymer electrolyte membranes. *Annu. Rev. Mater. Res.* **2003**, *33*, 289–319.
- [20] Dechnik, J.; Gascon, J.; Doonan, C.J.; Janiak, C.; Sumbly, C.J. Mixed-matrix membranes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 9292–9310.
- [21] Reyes-Rodriguez, J.L.; Escorihuela, J.; García-Bernabé, A.; Giménez, E.; Solorza-Feria, O.; Compañ, V. Proton conducting

- electrospun sulfonated polyether ether ketone graphene oxide composite membranes. *RSC Adv.* **2017**, *7*, 53481–53491.
- [22] Zhang, Z.; Han, S.; Wang, C.; Li, J.; Xu, G. Single-Walled Carbon Nanohorns for Energy Applications. *Nanomaterials* **2015**, *5*, 1732–1755.
- [23] Wang, Y.; Wei, H.; Lu, Y.; Wei, S.; Wujcik, E.K.; Guo, Z. Multifunctional carbon nanostructures for advanced energy storage applications. *Nanomaterials* **2015**, *5*, 755–777.
- [24] Du, L.; Yan, G.; He, G.; Wu, X.; Hu, Z.; Wang, Y. SPEEK proton exchange membranes modified with silica sulfuric acid nanoparticles. *Int. J. Hydrogen Energy* **2012**, *37*, 11853–11861.
- [25] Venkatesana, P.N.; Dharmalingam, S. Effect of zeolite on SPEEK/zeolite hybrid membrane as electrolyte for microbial fuel cell applications. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 84004–84013.
- [26] Fuentes, I.; Andrio, A.; García-Bernabé, A.; Escorihuela, J.; Viñas, C.; Teixidor, F.; Compañ, V. Structural and dielectric properties of cobaltacarborane composite polybenzimidazole membranes as solid polymer electrolytes at high temperature. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20*, 10173–10184.
- [27] Phang, W.J.; Jo, H.; Lee, W.R.; Song, J.H.; Yoo, K.; Kim, B.; Hong, C.S. Superprotonic conductivity of a UiO-66 framework functionalized with sulfonic acid groups by facile postsynthetic oxidation. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 5142–5146.
- [28] Ramaswamy, P.; Wong, N.E.; Gelfand, B.S.; Shimizu, G.K.H. A water stable magnesium MOF that conducts protons over  $10^{-2}$  S  $\text{cm}^{-1}$ . *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 7640–7643.

- [29] Escorihuela, J.; Narducci, R.; Compañ, V.; Costantino, F. Proton conductivity of mixed membranes with metal-organic frameworks in proton exchange membranes for fuel cell applications. *Adv. Mater. Interfaces* **2019**, *6*, doi:10.1002/admi.201801146.
- [30] Furukawa, H.; Cordova, K.E.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O.M. The chemistry and applications of metal-organic frameworks. *Science* **2013**, *341*, 974.
- [31] James, S.L. Metal-organic frameworks. *Chem. Soc. Rev.* **2003**, *32*, 276–288.
- [32] Wang, B.; Xie, L.-H.; Wang, X.; Liu, X.-M.; Li, J.; Li, J.-R. Applications of metal-organic frameworks for green energy and environment: New advances in adsorptive gas separation, storage and removal. *Green Energy Environ.* **2018**, *3*, 191–228.
- [33] Sumida, K.; Rogow, D.L.; Mason, J.A.; McDonald, T.M.; Bloch, E.D.; Herm, Z.R.; Bae, T.-H.; Long, J.R. Carbon dioxide capture in metal-organic frameworks. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 724–781.
- [34] Yoon, M.; Srirambalaji, R.; Kim, K. Homochiral metal-organic frameworks for asymmetric heterogeneous catalysis. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1196–1231.
- [35] Liu, J.; Chen, L.; Cui, H.; Zhang, J.; Zhang, L.; Su, C.-Y. Applications of metal-organic frameworks in heterogeneous supramolecular catalysis. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 6011–6061.
- [36] Kreno, L.E.; Leong, K.; Farha, O.K.; Allendorf, M.; Van Duyne, R.P.; Hupp, J.T. Metal-organic framework materials as chemical sensors. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1105–1125.

- [37] Hu, Z.; Deibert, B.K.; Li, J. Luminescent metal-organic frameworks for chemical sensing and explosive detection. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5815–5840.
- [38] Horcajada, P.; Gref, R.; Baati, T.; Allan, P.K.; Maurin, G.; Couvreur, P.; Férey, G.; Morris, R.E.; Serre, C. Metal-organic frameworks in biomedicine. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1232–1268.
- [39] Wang, L.; Zheng, M.; Xie, Z. Nanoscale metal-organic frameworks for drug delivery: A conventional platform with new promise. *J. Mater. Chem. B* **2018**, *6*, 707–717.
- [40] Xu, M.; Yuan, S.; Chen, X.-Y.; Chang, Y.-J.; Day, G.; Gu, Z.-Y.; Zhou, H.-C. Two-dimensional metal-organic framework nanosheets as an enzyme inhibitor: Modulation of the  $\alpha$ -Chymotrypsin activity. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 8312–8319.
- [41] Sun, H.; Tang, B.; Wu, P. Rational design of S-UiO-66@GO hybrid nanosheets for proton exchange membranes with significantly enhanced transport performance. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 26077–26087.
- [42] Li, Z.; He, G.; Zhao, Y.; Cao, Y.; Wu, H.; Li, Y.; Jiang, Z. Enhanced proton conductivity of proton exchange membranes by incorporating sulfonated metal-organic frameworks. *J. Power Sources* **2014**, *262*, 372–379.
- [43] Zhang, B.; Cao, Y.; Li, Z.; Wu, H.; Yin, Y.; Cao, L.; He, X.; Jiang, Z. Proton exchange nanohybrid membranes with high phosphotungstic acid loading within metal-organic frameworks for PEMFC applications. *Electrochim. Acta* **2017**, *240*, 186–194.
- [44] Park, K.S.; Ni, Z.; Cote, A.P.; Choi, J.Y.; Huang, R.; Uribe-Romo, F.J.; Chae, H.K.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O.M. Exceptional chemical

- and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2006**, *103*, 10186–10191.
- [45] Phan, A.; Doonan, C.J.; Uribe-Romo, F.J.; Knobler, C.B.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O.M. Synthesis, structure, and carbon dioxide capture properties of zeolitic imidazolate frameworks. *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 58–67.
- [46] Sun, H.; Tang, B.; Wu, P. Two-Dimensional zeolitic imidazolate framework/carbon nanotube hybrid networks modified proton exchange membranes for improving transport properties. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 35075–35085.
- [47] McCarthy, M.C.; Varela-Guerrero, V.; Barnett, G.V.; Jeong, H.-K. Synthesis of zeolitic imidazolate framework films and membranes with controlled microstructures. *Langmuir* **2010**, *26*, 14636–14641.
- [48] Qian, J.; Sun, F.; Qin, L. Hydrothermal synthesis of zeolitic imidazolate framework-67 (ZIF-67) nanocrystals. *Mater. Lett.* **2012**, *82*, 220–223.
- [49] Wu, B.; Pan, J.F.; Ge, L.; Wu, L.; Wang, H.T.; Xu, T.W. Oriented MOF-polymer composite nanofiber membranes for high proton conductivity at high temperature and anhydrous condition. *Sci. Rep.* **2014**, *4*, 4334 doi:10.1038/srep04334.
- [50] Panchariya, D.K.; Rai, R.K.; Kumar, E.A.; Singh, S.K. Core-shell zeolitic imidazolate frameworks for enhanced hydrogen storage. *ACS Omega* **2018**, *3*, 167–175.
- [51] Rangel-Cárdenas, A.L.; Koper, G.J.M. *Materials* **2017**, *10*, 576; doi:10.3390/ma10060576.
- [52] Escorihuela, J.; Sahuquillo, O.; García-Bernabé, A.; Giménez, E.; Compañ, V. phosphoric acid doped polybenzimidazole



(PBI)/zeolitic imidazolate framework composite membranes with significantly enhanced proton conductivity under low humidity conditions. *Nanomaterials* **2018**, *8*, 775, doi:10.3390/nano8100775.

- [53] Wu, H.; Shen, X.H.; Cao, Y.; Li, Z.; Jiang, Z.Y. Composite proton conductive membranes composed of sulfonated poly(ether ether ketone) and phosphotungstic acid-loaded imidazole microcapsules as acid reservoirs. *J. Membr. Sci.* **2014**, *451*, 74–84.
- [54] Nie, L.L.; Wang, J.T.; Xu, T.; Dong, H.; Wu, H.; Jiang, Z.Y. Enhancing proton conduction under low humidity by incorporating core-shell polymeric phosphonic acid submicrospheres into sulfonated poly(ether ether ketone) membrane. *J. Power Sources* **2012**, *213*, 1–9.
- [55] Xing, P.; Robertson, G.P.; Guiver, M.D.; Mikhailenko, S.D.; Wang, K.; Kaliaguine, S. Synthesis and characterization of sulfonated poly(ether ether ketone) for proton exchange membranes. *J. Membr. Sci.* **2004**, *229*, 95–106.
- [56] Ru, C.; Li, Z.; Zhao, C.; Duan, Y.; Zhuang, Z.; Bu, F.; Na, H. Enhanced proton conductivity of sulfonated hybrid poly(aryleneether ketone) membranes by incorporating an amino-sulfobifunctionalized metal-organic framework for direct methanol fuel cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 7963–7973.
- [57] Lee, C.H.; Park, H.B.; Lee, Y.M.; Lee, R.D. Importance of proton conductivity measurement in polymer electrolyte membrane for fuel cell application. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, *44*, 7617–7626.
- [58] Lányi, Š. Polarization in ionic crystals with incompletely blocking electrodes. *J. Phys. Chem. Solids* **1975**, *36*, 775–781.

- [59] Ogihara, N.; Itou, Y.; Sasaki, T.; Takeuchi, Y. Impedance spectroscopy characterization of porous electrodes under different electrode thickness using a symmetric cell for high-performance lithium-ion batteries. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 4612–4619.
- [60] Vega, J.; Andrio, A.; Lemus, A.A.; del Castillo, L.F.; Compañ, V. Conductivity study of zeolitic imidazolate frameworks, tetrabutylammonium hydroxide doped with zeolitic imidazolate frameworks, and mixed matrix membranes of polyetherimide/tetrabutylammonium hydroxide doped with zeolitic imidazolate frameworks for proton conducting applications. *Electrochim. Acta* **2017**, *258*, 153–166.
- [61] Zhang, J.; Bai, H.-J.; Ren, Q.; Luo, H.-B.; Ren, X.-M.; Tian, Z.-F.; Lu, S. Extra water- and acid-stable MOF-801 with high proton conductivity and its composite membrane for proton-exchange membrane. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 28656–28663.
- [62] Zheng, Y.; Zheng, S.; Xue, H.; Pang, H. Metal-organic frameworks/graphene-based materials: Preparations and applications. *Adv. Funct. Mater.* **2018** *28*, 1804950.
- [63] Lux, F.J. Models proposed to explain the electrical conductivity of mixtures made of conductive and insulating materials. *Mater. Sci.* **1993**, *28*, 285–301.
- [64] Nan, C.W.; Smith, D.M. Ac electrical properties of composite solid electrolytes. *Mater. Sci. Eng. B* **1991**, *10*, 99–106.
- [65] Wang, Y.; Sun, C.N.; Fan, F.; Sangoro, J.R.; Berman, M.B.; Greenbaum, S.G.; Zawodzinski, T.A.; Sokolov, A.P. Examination of methods to determine free-ion diffusivity and number density from analysis of electrode polarization. *Phys. Rev. E* **2013**, *87*, 042308.

- [66] Klein, R.J.; Zhang, S.; Dou, S.; Jones, B.H.; Colby, R.H.; Runt, J. Modeling electrode polarization in dielectric spectroscopy: Ion mobility and mobile ion concentration of single-ion polymer electrolytes. *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 144903.
- [67] MacDonald, J.R. Theory of AC space-charge polarization effects in photoconductors, semiconductors, and electrolytes. *Phys. Rev.* **1953**, *92*, 4–17.
- [68] Sørensen, T.S.; Compañ, V.; Diaz-Calleja, R. Complex permittivity of a film of poly [4-(acryloxy)phenyl-(4-chlorophenyl)methanone] containing free ion impurities and the separation of the contributions from interfacial polarization, Maxwell-Wagner-Sillars effects and dielectric relaxations of the polymer chains. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1996**, *92*, 1947–1957.
- [69] Sørensen, T.S.; Compañ, V. Complex permittivity of a conducting, dielectric layer containing arbitrary binary Nernst–Planck electrolytes with applications to polymer films and cellulose acetate membranes. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1995**, *91*, 4235–4250.
- [70] Serghei, A.; Tress, M.; Sangoro, J.R.; Kremer, F. Electrode polarization and charge transport at solid interfaces. *Phys. Rev.* **2009**, *80*, 184301.
- [71] Bandara, T.M.W.J.; Dissanayake, M.A.K.L.; Albinsson, I.; Mellander, B.-E. Mobile charge carrier concentration and mobility of a polymer electrolyte containing PEO and  $\text{Pr}_4\text{N}^+ \text{I}^-$  using electrical and dielectric measurements. *Solid State Ionics* **2011**, *189*, 63–68.
- [72] Coelho, R. Sur la relaxation d'une charge d'espace. *Revue Phys. Appl.* **1983**, *18*, 137.

- [73] Schütt, H.J.; Gerdes, E. Space-charge relaxation in ionically conducting oxide glasses. I. Model and frequency response. *J. Non-Cryst. Solids* **1992**, *144*, 1–13.
- [74] Altava, B.; Compañ, V.; Andrio, A.; del Castillo, L.F.; Mollá, S.; Burguete, M.I.; García-Verdugo, E.; Luis, S.V. Conductive films based on composite polymers containing ionic liquids absorbed on crosslinked polymeric ionic-like liquids (SILLPs). *Polymer* **2015**, *72*, 69–81.
- [75] García-Bernabé, A.; Rivera, A.; Granados, A.; Luis, S.V.; Compañ, V. Ionic transport on composite polymers containing covalently attached and absorbed ionic liquid fragments. *Electrochim. Acta* **2016**, *213*, 887–897.
- [76] Cole, K.S.; Cole, R.H. Dispersion and Absorption in Dielectrics I. Alternating Current Characteristics. *J. Chem. Phys.* **1941**, *9*, 341–351.
- [77] Sangoro, J.R.; Iacob, C.; Agapov, A.L.; Wang, Y.; Berdzinski, S.; Rexhausen, H.; Strehmel, V.; Friedrich, C.; Sokolov, A.P.; Kremer, P. Decoupling of ionic conductivity from structural dynamics in polymerized ionic liquids. *Soft Matter* **2014**, *10*, 3536–3540.
- [78] Krause, C.; Sangoro, J.R.; Iacob, C.; Kremer, F. Charge transport and dipolar relaxations in imidazolium-based ionic liquids. *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 382–386.

## **PAPER 2**

Industrial & Engineering Chemistry Research  
**2021**, 60, 9107-9118

(adaptado a la tesis)



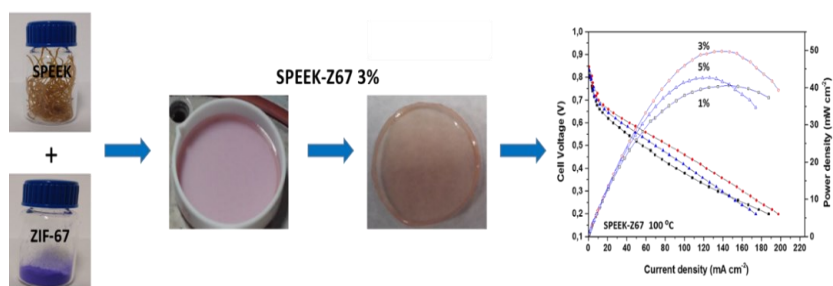
## A Novel SPEEK-ZIF-67 Proton Exchange Nanocomposite Membrane for PEMFC application at Intermediate Temperatures.

Arturo Barjola<sup>a</sup>, José Luis Reyes-Rodríguez<sup>b</sup>, Omar Solorza-Feria<sup>b</sup>, Enrique Giménez<sup>a</sup> and Vicente Compañ<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Instituto de Tecnología de Materiales, Universitat Politècnica de València (UPV), 46022 Valencia, Spain

<sup>b</sup>Departamento de Química, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del I.P.N. (CINVESTAV), C.P. 07360 Ciudad de México, México

<sup>c</sup>Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales, Departamento de Termodinámica Aplicada, Universitat Politècnica de València, 46020 Valencia, Spain



### Abstract

In this study, nanocomposite membranes were prepared by mixing of 1, 3, and 5% wt cobalt-based zeolitic imidazolate framework (ZIF-67) with a sulfonated poly(ether ether ketone) (SPEEK) matrix. The films named SPEEK, SPEEK-Z1, SPEEK-Z3, and SPEEK-Z5 were obtained by the casting method and then characterized by several techniques

such as scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). Ion-exchange capacity (IEC) and water uptake (WU) were also measured. Subsequently, the polymeric nanocomposite membranes were tested in a H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> single cell to evaluate their performance. Our results show that the proton conductivity of nanocomposite membranes increased with the addition of ZIF, obtaining the best value of 0.014 S cm<sup>-1</sup> for the SPEEK-Z1 membrane. Furthermore, the thermal stability of the nanocomposite membranes improved considerably with the ZIF addition. Polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFC) performance experiments showed promising results for these membranes working at intermediate temperatures above 100 °C, although a proper optimization process is still required.

## 1. INTRODUCTION

Polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFC) using hydrogen as an energetic vector are regarded as electro-chemical devices, which efficiently convert chemical energy of hydrogen into electrical energy, producing water and heat [1].

It is known that the performance of a polyelectrolyte membrane fuel cell (PEMFC) strongly depends on its working temperature range. The catalytic activity of the electrodes improves considerably at temperatures above 100 °C due to the enhancement of the electrochemical kinetics for both electrodes. In addition, an increase in the working temperature allows the use of lower-quality hydrogen, since the adsorption of traces of CO on the platinum catalyst surface is not so favored [2].



Currently, the main drawback of operating at higher temperatures is the possible low performance of the membrane to allow the transfer of protons between anode and cathode, avoiding the crossover of gases and electrons [3–6]. Nowadays, Nafion is the most widely used polymer electrolyte material for low-temperature fuel cell (LT-PEMFC) applications due to its excellent mechanical properties, chemical stability, and high proton conductivity [7]. However, Nafion membranes cannot work efficiently above 80 °C since the dehydration of the membrane leads to a sharp decrease in their conductivity, and in addition, the glass-transition temperature ( $T_g$ ) of this polymer, established around 100 °C, limits its working temperature range [8,9]. To overcome this inherent limitation, Nafion has been blended with conducting polymers or inorganic particles [10–14]. Hydrophilic poly(vinyl alcohol)(PVA) polymer has been also incorporated in a Nafion matrix to improve its mechanical stability and reduce fuel crossover [15–20]. However, due to the consumption of sulfonic acid groups present at the Nafion structure by the cross-linking reaction with the hydroxyl groups from the PVA, the proton conductivity decreases with increasing PVA content in the composite.

Fuel cell membranes of sulfonated poly(ether ether ketone)(SPEEK) are good candidates to replace Nafion, due to their lower cost while maintaining good chemical and thermal stabilities [21,22]. Although it is known that these characteristics are critically dependent on the degree of sulfonation, SPEEK membranes with a high sulfonation degree usually show excessive swelling and start to dissolve around 80 °C [20]. Many studies have focused on the stabilization of these membranes at higher temperatures. Water uptake, which is correlated with the ion-exchange capacity (IEC), is the main parameter most influential on the properties such as mechanical stability and proton conductivity. IEC was found to be dependent on the membrane history, which can be related with the peculiar morphology exhibited by the SPEEK film, that

is, narrower and shorter interconnected ionic channels for proton conduction than Nafion when the sulfonation degree is high [23]. To obtain SPEEK membranes with improved properties, the control of water absorption becomes an important parameter. Cross-linking of the polymer chains has been widely used for this purpose. Polyatomic alcohols can promote the cross-linking reaction through the sulfonic acid groups, improving the stability of the membrane and keeping a portion of acid functions available for proton transfer [24,25]. Previously, we have studied the effect of blending SPEEK with poly(vinyl alcohol)(PVA) and poly(vinyl butyral) (PVB), with the aim to promote cross-linking and enhance the mechanical stability of the pristine SPEEK membranes [20]. Additional stabilization can also be observed in SPEEK membranes by a self-cross-linking reaction of the sulfonic acid groups at high temperatures under vacuum [26]. Blends of SPEEK with nonsulfonated poly(ether sulfone) (PES) have allowed a finer control of the IEC and therefore of the swelling of the membranes [27]. Park et al. reported that adding a small amount of a hydrophobic polymer such as poly(vinylidene fluoride) (PVDF) in a SPEEK membrane significantly enhanced their dimensional stability [28].

In addition to the cross-linking stabilization methods, the incorporation of inorganic phases to hybrid membranes based on SPEEK can help retain water at higher temperatures and reduce fuel crossover through the membrane by increasing tortuosity [29,30].

Metal–organic frameworks (MOF) are a new class of materials consisting of transition-metal ions coordinated with organic ligands to form crystalline structures [31, 32]. Due to their outstanding properties, such as large surface area and adjustable porous sizes [33], as well as good chemical and thermal stabilities [34, 35]. MOF materials have been used in organic polymeric structures to produce composite membranes with applications in gas separation and ion transport

[36–39]. The encapsulation of guest molecules into the MOF porous structure that can form a hydrogen-bonding network for enhancing proton conduction has been investigated. Thus, N-(3-aminopropyl)-imidazole (NAPI) was encapsulated in the framework of Fe-MIL-101-NH<sub>2</sub> and then linked to the sulfonated poly(2,6-dimethyl-1,4-phenyleneoxide) (SPPO) for preparing hybrid proton-conducting membranes, where NAPI provided an efficient proton conduction pathway even under anhydrous conditions [40]. The functionalization of the organic ligands present in the MOF structure by functional groups that offers effective proton-conducting sites is another common strategy to increase the conductivity of MOF– polymer composite membranes [41]. It was reported that octahedral MIL-101(Cr) crystals functionalized with sulfonic acid groups and then incorporated into SPEEK matrix improved the proton conductivity of the pristine SPEEK membranes. Therefore, the increase of proton conductivity is mainly related with the sulfonic acid groups and with the hydrogen-bonded network provided by the hydrolysis of metal nodes of MOF [42].

Zeolitic imidazolate frameworks (ZIFs) based on imidazolate rings coordinated to a tetrahedral divalent metal cation have been used as a filler in composite polymer electrolyte membranes due to their characteristics in protonic transport [43,44]. Vega et al. [45] studied several ZIFs doped with tetrabutylammonium hydroxide. Specifically, zinc based (ZIF-8), cobalt based (ZIF-67) and ZMix, a Zn/Co bimetallic zeolitic imidazolate framework were added to polyetherimide (PEI) at a 20% wt concentration to obtain PEI/ZIF-8, PEI/ZIF-67 and PEI/ZMix membranes. The presence of ZIFs into composite membranes enhanced their proton conductivity regarding of the pristine PEI membrane in all cases. Moreover, dc conductivity was around 3 orders of magnitude higher when they doped ZIF materials with tetrabutylammonium hydroxide than for the PEI membranes prepared with undoped ZIFs.

Recently, composite polybenzimidazole (PBI) membranes containing ZIF-67 and doped with phosphoric acid, which showed excellent proton conductivity at high temperatures under anhydrous conditions, have been prepared. Moreover, PBI@ZIF composite membranes showed higher capability to retain large amounts of acid than the pristine PBI membrane [46].

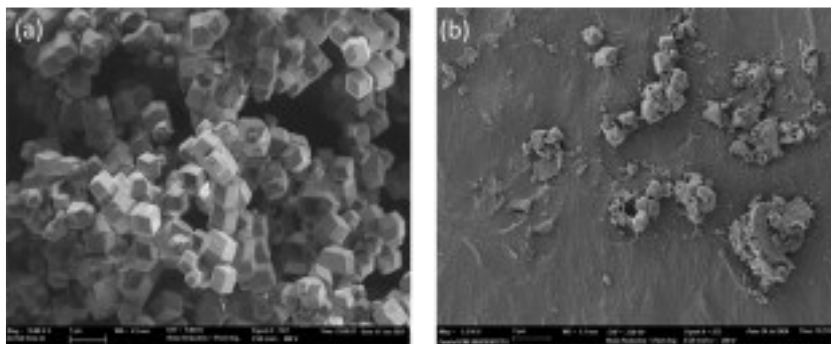
Lately, we have reported a study on ZIF-based SPEEK membranes [47], where thermal and mechanical stabilities were studied together with electrode polarization (EP) analysis to understand the proton transport parameters of these membranes such as ion charge density, conductivity, or ion diffusivity. The results showed better performances for SPEEK-ZIF nanocomposites than for those of pristine SPEEK membranes.

In this work, a dc conductivity study of the SPEEK membranes with an ion exchange capacity of  $1.75 \text{ meq g}^{-1}$  containing ZIF-67 (SPEEK-ZIF-67) was conducted along with the experimental EIS measurements of dielectric permittivity, where the proton conductivity was obtained from the imaginary part of the dielectric permittivity ( $\epsilon''$ ), and further modeled using distribution relaxation times, Cole-Cole model. This analysis has provided us with additional information on the proton conduction mechanism in these types of membranes. On the other hand, from the representations of the imaginary part of permittivity against frequency, we have determined some parameters related with the observed Cole-Cole relaxation time, which offers information about the structural movements of the polymeric matrix and the interactions among protons and hopping sites present in the composite. In addition, by fitting the impedance data represented in the Nyquist diagrams to the proposed model, polarization resistance values of the system were also obtained. The consistency of the results obtained led us to conclude that these nanocomposite membranes have interesting transport properties to be

used as polymer electrolytes for PEMFCs. Therefore, encouraged by these results, we have focused our study on the membrane performance in a single fuel cell at intermediate temperatures (IT-PEMFCs), operating in the range of 80–120 °C, where pristine SPEEK membranes cannot work efficiently due to their lower conductivity as a result of dehydration above 100 °C.

## 2. MATERIALS AND METHODS

Granulated SPEEK (FUMION E ionomers) with an ion-exchange capacity (IEC) of 1.75 meq g<sup>-1</sup> were acquired from Fumatech GmbH (St. Ingbert, Germany). N,N-Dimethyl-acetamide (DMAc), 99.8% solvent, methanol, 2-methylimidazole (2-MIm, 99%), zinc chloride (ZnCl<sub>2</sub>, ≥97%), cobalt chloride (CoCl<sub>2</sub>, ≥99.8%), and sodium formate (HCO<sub>2</sub>Na, ≥99%) were purchased from Sigma-Aldrich (Sigma-Aldrich Química SL, Madrid, Spain). ZIF-67 was synthesized in our laboratory according to a procedure previously described [47].



**Fig 1.** Field emission scanning electron microscopy (FE-SEM) images of (a) ZIF-67 crystals and (b) SPEEK-Z5 cross-sectional cryofractured membrane.

Composite SPEEK membranes were prepared by the casting method. An appropriate amount of ZIF-67 (1, 3, and 5% wt) was added to a 10% SPEEK solution in DMAc. The mixture was cast on a Petri dish, dried at 80 °C in an oven overnight for solvent evaporation, and subsequently thermally treated at 140 °C for 2 h. Membranes with a thickness of about 150 µm were obtained. The films were coded as SPEEK, SPEEK-Z1, SPEEK-Z3, and SPEEK-Z5, where SPEEK refers to pristine SPEEK membrane and Z1, Z3, and Z5 indicate the weight percentages of ZIF-67 into membrane.

### 2.1. Ion-Exchange Capacity.

The ion-exchange capacity (*IEC*) was obtained by immersing the swollen membranes in the acid form into a 2M NaCl solution. The protons liberated during the exchange reaction were titrated with a 0.01 M NaOH solution and phenolphthalein. The (*IEC*) was calculated as

$$IEC (meq/g) = \frac{V_{NaOH} \times 0.01}{w_{dry}} \times 100 \quad (1)$$

where  $V_{NaOH}$  and  $w_{dry}$  are the volume of the NaOH solution (mL) used in the titration of the protons released and grams of dry membrane, respectively. The values of  $w_{dry}$  were measured after drying the samples immersed in the NaCl solution at 120 °C for 24 h.

### 2.2. Water Uptake.

Water uptake was calculated from the difference between the wet and dry weights of the membranes, according to the following expression

$$Water\ Uptake\ (\%) = \frac{W_{wet} - W_{dry}}{W_{dry}} \times 100 \quad (2)$$

where  $w_{wet}$  refers to the membrane weight after its immersion in deionized water for at least 48 h at room temperature and  $w_{dry}$  is the membrane weight after drying at 120 °C for at least 24 h.

### 2.3. Scanning Electron Microscopy (SEM).

The cryofractured internal surface morphologies of the membranes were obtained by a field emission scanning electron microscope (FE-SEM, Zeiss, Ultra 55, Jena, Germany) equipped with an energy-dispersive X-ray spectrometer (EDS, Oxford Instruments, Bristol, U.K.) for the measurement of elemental composition.

### 2.4. Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy.

FTIR spectra were acquired on an FT/IR-6200 (Jasco, Madrid, Spain) spectrometer in the spectral window of 4000–400  $\text{cm}^{-1}$  in attenuated total reflectance ATR mode, using a resolution of 4  $\text{cm}^{-1}$  and 32 scans.

### 2.5. Impedance Measurements.

The proton conductivity of the membranes in the transversal direction was measured by impedance spectroscopy at temperatures 80, 100 and 120 °C in the frequency range of  $10^{-1} < f < 10^7$  Hz applying a 0.1 V signal amplitude. A Novocontrol broad-band dielectric spectrometer (Hundsangen, Germany) integrated with an SR 830 lock-in amplifier with an  $\alpha$  dielectric interface was used. The samples were previously equilibrated with bidistilled water and then placed between two gold electrodes in a liquid parallel plate cell coupled to the spectrometer for incorporating deionized water (Milli-Q) to ensure fully hydrated state of the samples. The temperature was controlled by a nitrogen jet (QUATRO from Novocontrol) with a temperature error of  $\approx 0.1$  K during every single sweep in frequency.

### 2.6. Fuel Cell Test.

Membrane electrode assemblies (MEAs) and electrocatalytic inks were prepared following the procedure previously described [48]. Briefly, commercial 20% Pt/C Etek nanoparticles and synthesized Ni-Pt/C polyhedral nanoparticles (60% wt Pt) were used as the catalytic material for the anode and cathode, respectively. The inks with each of the catalytic materials were prepared employing Nafion solution as a binder and isopropanol as a solvent. Each catalytic ink was dispersed onto the surface (5 cm<sup>2</sup>) of the carbon cloth (Gas Diffusion Layer, GDL) using a homemade automatic spray-painting device controlled by Arduino interface. The anode and cathode Pt loadings were 0.02 and 0.1 mg cm<sup>-2</sup>, respectively. SPEEK/ZIF membranes were activated by treatment with concentrated H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> for 60 h. Afterward, the membranes were rinsed with deionized water and dried. The membranes were sandwiched between the anode and cathode electrodes, ensuring that the anode and cathode properly coincide. Later on, this assembly was placed in a hot press at 120 °C with a pressure of 40 kg cm<sup>2</sup>. The MEA under study was collocated inside a single fuel cell model ElectroChem EFC-25-4 with an active area of 5 cm<sup>2</sup>. The performance of MEAs prepared with SPEEK/ZIF membranes was evaluated in a Fuel Cell Test System model 890B, coupled to a CompuCell GT humidification system operating with a backup pressure of 30 psi and a 0.08 L min<sup>-1</sup> flowrate of H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> for anode and cathode, respectively. An activation protocol using voltage steps was performed following the procedure reported [48] to obtain the polarization curves at different temperatures of the cell in the range of 80-120 °C. MEA prepared with commercial Nafion 117 membrane was assembled and evaluated under the same conditions for comparison purposes.



### 3. RESULTS AND DISCUSSION

#### 3.1. *Morphology.*

The morphology and crystal size of ZIF-67 were analyzed by FE-SEM, and the micrograph obtained is shown in Figure 1a. It can be seen that the crystals have a cubic shape with a size range of 450–500 nm. Figure 1b shows the micrographs of the membrane containing 5% wt ZIF-67, in which ZIF-67 particles in the SPEEK matrix are observed. The membrane presents a dense structure without holes or cracks achieved by the slow evaporation of the solvent during the casting process, which prevents the formation of this kind of defects in the membranes.

#### 3.2. *IEC and Water Uptake.*

Water plays a fundamental role in proton-conducting membranes [49]. It is known that conductivity and water uptake are strongly related with the ionic exchange capacity (IEC) of the sulfonated polymeric membranes like those based on SPEEK [50–52], since proton transport through the membranes requires adsorbed water to connect the hydrophilic domains created by the sulfonic acid groups along the polymer. However, excessive water uptake has an adverse effect on the mechanical and dimensional stabilities of the membranes.

**Table 1.** Ion-Exchange Capacity (IEC) and Water Uptake (WU) Values of the Membranes Swollen at Room Temperature

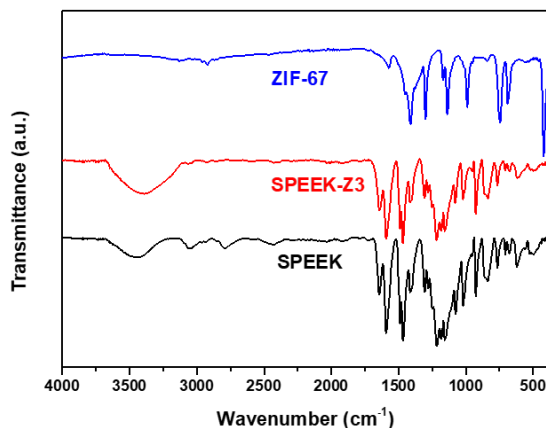
MEMBRANE	WU (%)	IEC (meq g <sup>-1</sup> )
SPEEK	29.9±0.1	0.34±0.02
SPEEK-Z1	33.3±0.1	0.39±0.01
SPEEK-Z3	38.1±0.1	0.36±0.01
SPEEK-Z5	40.0±0.1	0.30±0.01

The IEC and water uptake values obtained are reported at Table 1. The addition of 1% of ZIF into membrane increases the ionic exchange capacity of the membranes to pristine SPEEK membranes. Conversely, when the load percentage increases, the IEC values of the films decrease, being for the membrane with 5% ZIF, lower than for the pristine SPEEK membrane. On the other hand, the incorporation of ZIF nanoparticles in the membrane results in an increase in the water uptake, which takes place continuously when the amount of ZIF is increased, despite their intrinsically hydrophobic nature. This fact is due to the capacity of ZIF-67 to retain a certain quantity of water by means of the Co–OH and N–H bonds [53]. In this regard, it is important to point out that although both the IEC and the water uptake values are lower than those previously reported in the literature [20], these measurements were made at room temperature, which drastically reduces the capacity of the sulfonated membranes to adsorb water. This low water adsorption also affects the IEC values. Moreover, the measurements of IEC by the NaCl ion-exchange method do not seem to be totally accurate for SPEEK materials and only offer realistic results when the membranes are fully dissolved in water [20]. To explain the

trend observed in the IEC values, it is assumed that better water uptake achieved with the incorporation of ZIF crystals into the polymeric films increases the hydrophilic domain extension, thereby enhancing the possibilities of the sulfonic acid groups to get the proper orientation to take part in the proton conduction pathway. On the other hand, when the amount of fillers increases, they tend to form aggregates, preventing the exchange with the sodium ions decreasing the ionic exchange capacity of the membranes. Moreover, the presence of ZIFs reduces that the quantity of sulfonic acid groups per gram of polymer nanocomposite when the amount of ZIFs is increased, thus reducing the values of the IEC.

### 3.3. *Fourier Transform Infrared Spectroscopy.*

Figure 2 shows the FTIR spectra of ZIF-67 crystals, pure SPEEK, and SPEEK-Z3 composite membranes. The FTIR pattern of the pristine SPEEK membrane shows characteristic peaks corresponding to the (–OH) vibration from sulfonic acid groups around  $3450\text{ cm}^{-1}$ . The peaks at  $1238$ ,  $1075$ , and  $1020\text{ cm}^{-1}$  were assigned to the aromatic symmetric–asymmetric (O=S=O) stretching vibrations [54], while those at  $1473$  and  $1215\text{ cm}^{-1}$  are attributed to the presence of aromatic (C–C) ring and (C–O–C) ring, respectively [55]. A carbonyl band appears at  $1644\text{ cm}^{-1}$  [56]. Regarding ZIF-67, a stretching band corresponding to (Co– N) can be observed at  $421\text{ cm}^{-1}$ . The peaks observed in the  $600\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$  region are associated with the out-of-plane and in-plane bending of the imidazole ring [57, 58]. The bands at  $1572$ ,  $2921$ , and  $3127\text{ cm}^{-1}$  are attributed to the vibration C=N bonds and aliphatic and aromatic C–H stretch of 2-methyl-imidazole [59], respectively. In the case of composite membranes, the characteristic band at  $421\text{ cm}^{-1}$  corresponding to ZIF-67 is not clearly observed due to the low amount of filler in the membrane.



**Fig 2.** FTIR spectra of SPEEK, SPEEK-Z3 membranes, and pure ZIF-67.

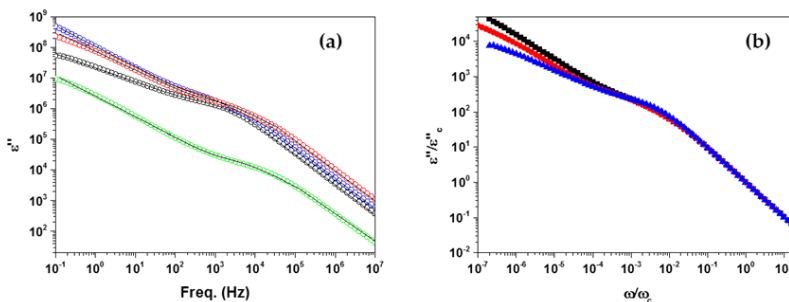
Interestingly, although ZIF-67 is considered a hydrophobic material, its introduction into the composite membrane causes a broadening of the band associated with the hydroxyl and amino groups along with the fading of the C–H stretching peaks, present on the pristine SPEEK membrane spectra. This may probably be related to the increase in the amount of water in the material due to the hydrogen bonds established by ZIF molecules [53], with the water adsorbed onto their surface confirming the tendency observed previously in water uptake.

#### 3.4. Complex Permittivity.

Dielectric study of proton-conducting polymers provides useful information about ion transport through the membrane and structural rearrangements of the polymer chains [60].

Usually, the representation of the dielectric loss spectra in the frequency domain is given by a double-logarithmic plot of the imaginary part of complex dielectric permittivity ( $\epsilon''$ ) as a function of frequency, where three different regions can be observed. Representative spectra of the analyzed composite membranes are shown in Figure 3. As we

can see in this figure, at high frequencies,  $\varepsilon''$  is almost linear with a slope close to  $-1$ , meaning that the electrical conduction contribution to the dielectric loss is due to dc conductivity, in our case protonic conductivity.



**Fig 3.** Double-logarithmic plot of the imaginary part of complex dielectric permittivity ( $\varepsilon''$ ) as a function of frequency for SPEEK-Z5 at 80 °C (blue), 100 °C (red), and 120 °C (black) and pristine SPEEK membrane at 80 °C (green) (a). Master plot of SPEEK-Z5 at 80 °C (blue), 100 °C (red), and 120 °C (black) (b). Symbols represent the experimental values, and lines show the fit to eq 3.

At low frequencies, the samples are affected by some types of impurities that remain in the polymeric matrix due to the solvents used and the reactions that take place in their preparation. Then, conductivity can be observed in membranes prepared from polymer electrolytes that contributes with an additional function  $\frac{\sigma}{\varepsilon_0 \omega^n}$  with  $n \leq 1$  to the imaginary part of complex permittivity, in frequency domain. When the membrane is an ion conductor, the exponent  $n$  is close to 1, while  $n < 1$  is an indication of diffusion-limited hopping [61]. The dielectric analysis of the ion-conducting polymer electrolytes can be followed by complex permittivity  $\varepsilon * (\omega) = \varepsilon'(\omega) - j\varepsilon''(\omega)$ , where  $\varepsilon'(\omega)$  and  $\varepsilon''(\omega)$  are the

real and imaginary parts of the permittivity, respectively, and  $j$  represents the imaginary unity ( $j^2 = -1$ ).

Figure 3a,b shows a double-logarithmic plot of the imaginary permittivity ( $\epsilon''$ ) versus frequency for the samples SPEEK-Z5 in all temperatures ranges studied and pristine SPEEK membrane at 80 °C and a master plot of SPEEK-Z5 at 80, 100, and 120 °C. The figure shows that different behaviors appear for different frequency ranges. In the high frequency region, the dependence of dielectric loss with frequency is practically linear with a slope close to unity. This is the typical contribution to the imaginary part of the permittivity from electrical conduction, in our case, due to the cations ( $H^+$ ) from sulfonic acid groups. Since in the high-frequency region the dipoles can hardly be oriented with the applied external field and the macroscopic polarization is not anymore important, we can consider an ohmic behavior for the membranes in this range of frequencies [19] In the low-frequency region, the electrode polarization effects can be observed due to the accumulation of free charges at the electrode/electrolyte interface [62]. The dependence is again linear, but with a slope less than unity.

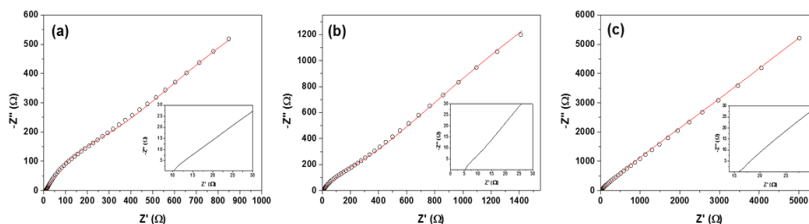
In the intermediate-frequency region, a shoulder attributed to the macroscopic polarization of the ionic charges in the alternating field is observed. In the original Debye model, this relaxation is characterized by a single relaxation time ( $\tau$ ) that depends on temperature, but the local restrictions imposed to the mobility of dipoles for their immediate surroundings in the polymer membrane result in a distribution of relaxation times that can be taken into account by the Cole–Cole model, which uses a relaxation time distribution ( $\tau$ ), which is in this case the central relaxation time of this distribution and depends on sample thickness, temperature, and type of polymer [63–66]. The dielectric loss spectra can be modeled by a piecewise function given as

$$\varepsilon^*(\omega) = \begin{cases} \text{Im}\left(\varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + (j\omega\tau)^\alpha}\right) + \frac{\sigma'}{\varepsilon_0\omega^n} \rightarrow \omega \leq \omega_{cut} \\ \frac{\sigma}{\varepsilon_0\omega} \rightarrow \omega > \omega_{cut} \end{cases} \quad (3)$$

where  $\Delta\varepsilon = \varepsilon_{EP} - \varepsilon_\infty$  is the dielectric strength until the electrode polarization (EP) is fully developed, where  $\varepsilon_\infty$  is the static permittivity,  $\varepsilon_{EP}$  is the dielectric permittivity at EP,  $\tau$  is the Cole–Cole relaxation time,  $\sigma$  is the conductivity associated with the protons of the composite membrane, and  $\alpha$  represents the broadness of the relaxation, being equal to 1 for a Debye-type relaxation and usually taking values between 0.5 and 0.9 for proton-conducting polymers, where charge motion is promoted by a hopping mechanism, since the different interactions among protons and polymer hopping sites generates a wider distribution of relaxation time [67],  $\sigma'$  is conductivity related with the conductivity of mobile charges associated with other types of ions such as impurities, and  $\varepsilon_0$  is the corresponding vacuum dielectric permittivity.

The lines in Figure 3a denote the results obtained from fitting to eq 3, the experimental results of the imaginary part of the permittivity. The values of the parameters obtained are shown in Table S1. As could be expected, the conductivity of the membranes increases with temperature up to 100 °C, but beyond this temperature, dehydration of the membranes caused a reduction of the proton conductivity, although this decrease in conductivity is relatively smaller as the amount of ZIF added to the membrane increases, indicating that the addition of ZIF helps to retain water in the porous membrane, even at higher temperatures. When we compare membranes with a different percentage of ZIF, it can be observed how the conductivity decreases with the amount of ZIF added. However, in all cases, the composite SPEEK-ZIF membrane yields better values of conductivity than pristine SPEEK membranes. We assume that this trend can be explained by

the increase in water uptake and charge carrier sites achieved with ZIF addition.



**Fig 4.** Nyquist diagrams for SPEEK-Z5 membrane at 80 °C (a), 100 °C (b), and 120 °C (c). The symbols represent the values experimentally observed, and the lines denote the fit using the electric circuit represented by eq 5. The insets represent Nyquist plots in the high-frequency region.

**Table 2.** Values of the Diffusion Coefficient (D) at Several Temperatures

MEMBRANE	D x10 <sup>7</sup> (cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ) 80 °C	D x10 <sup>7</sup> (cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ) 100 °C	D x10 <sup>7</sup> (cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ) 120 °C
SPEEK	0.14	-	-
SPEEK-Z1	5.73	11.00	1.42
SPEEK-Z3	4.56	9.73	1.99
SPEEK-Z5	2.52	4.63	1.63

On the other hand, when the amount of ZIF is increased, its tendency to aggregate and the IEC reduction lead to a decrease in proton conductivity. In addition, the presence of ZIF improves the stability of the membranes since it allows them to work at temperatures higher than those of pristine SPEEK membranes under these conditions.

Proton conduction in a polymeric membrane can be explained mainly by Grotthuss or vehicle mechanism [68]. Herein, both mechanisms are



considered to explain the significant effect of proton conductivity by the incorporation of ZIF-67 in the membranes. Water retained by the Co-OH and N-H bonds present in the ZIF and the increase in the free volume attributed to the presence of the ZIF particles among the polymeric chains increase the water uptake of the membrane. Besides, protonated terminal imidazole (Hmim) rings can participate in the conduction process as proton donors (N-H), increasing the charge carrier number in the membrane or like proton acceptors through noncoordinated nitrogen atoms [69,70]. These Hmim units and the sulfonic acid groups of SPEEK form an electrostatic hydrogen-bond network along the polymeric matrix, facilitating the proton transport and enhancing its stability. Therefore, the conduction process takes place in the composite SPEEK-ZIF membranes basically by the Grotthuss mechanism through hopping sites provided by the hydrogen-bond network formed for (-SO<sub>3</sub>H) of SPEEK and ZIF-67, along with a water-mediated vehicular proton transport mechanism.

Figure 3b shows the master plot obtained by scaling with respect to  $\epsilon_c$  and  $\omega_c$ . The overlap of curves at different temperatures indicates that the proton conduction through membranes follows an identical underlying mechanism. Dispersion observed at low frequencies can be associated with electrode polarization effects, which in turn depends on temperature, sample thickness, and polymeric matrix [63–66].

### 3.5. Complex Impedance Analysis.

Figure 4a–c shows the Nyquist diagrams of  $Z''$  (imaginary) vs  $Z'$  (real) obtained for our membranes. It exhibits depressed semicircles intersecting the abscissa axis in the high-frequency region at  $Z' = R_0$ . This value represents the bulk resistance. From this value, the dc conductivity of the composite membranes is obtained. Departure from semicircles is observed experimentally as a result of polarization electrode processes and other possible effects taking place at the

membrane–electrode interface [66]. In general, this kind of behavior is not defined by a single relaxation time, but through a distribution of relaxation times.

Then, impedance results of these complex systems can be analyzed by a Cole–Cole function

$$Z^* = \frac{R_p}{1 + (j\omega\tau)^\alpha} \quad (4)$$

where  $R_p$  is the polarization resistance,  $\tau$  is the relaxation time,  $j$  is the imaginary unit ( $j^2 = -1$ ), and  $\alpha$  is a parameter ( $0 < \alpha < 1$ ), which characterizes the distribution of relaxation times yielding a Debye system impedance when  $\alpha = 1$ . Note that this function is an equivalent expression at the impedance level of the Cole–Cole complex dielectric constant expression that we have used to fit the plot of the imaginary part of complex dielectric permittivity.

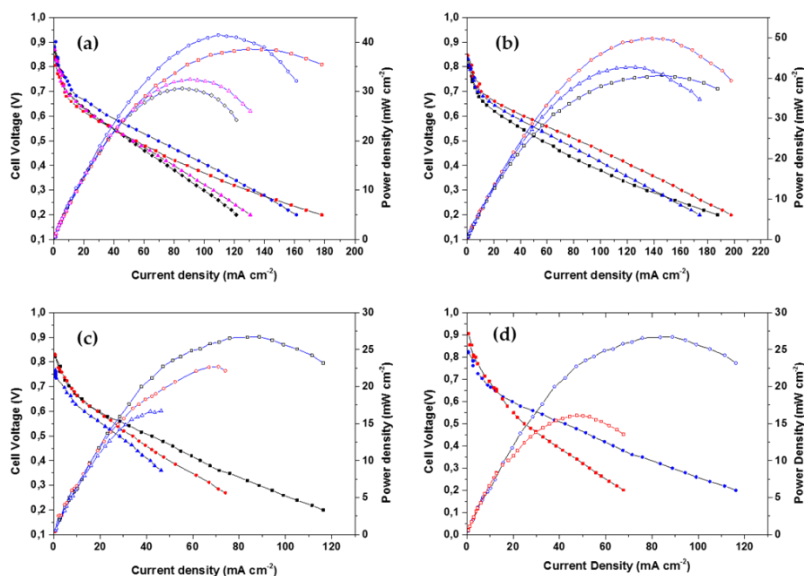
In some cases, these systems combine polarization processes with a frequency independent resistance or ohmic resistance,  $R_0$ . In such a case, the equivalent electrical circuit can be given by a series of Cole–Cole functions in series with  $R_0$ . In our case, the bulk properties and the polarization effects were modeled by the two Cole–Cole functions and an ohmic resistance. The impedance of the equivalent circuit is given by

$$Z^*(\omega) = R_0 + \frac{R_{p1}}{1 + (j\omega\tau_1)^{\alpha_1}} + \frac{R_{p2}}{1 + (j\omega\tau_2)^{\alpha_2}} \quad (5)$$

The bulk resistance  $R_0$  is determined from the point of intersection of higher frequency (end of semicircle) with the real  $Z'$  axis, and the corresponding conductivity was calculated as

$$\sigma = \frac{L}{R_0 S} \quad (6)$$

where  $L$  is the thickness of the membrane,  $R_0$  is the bulk resistance, and  $S$  is the area of the electrodes.



**Fig 5.** PEMFC performance of pristine SPEEK (diamonds), SPEEK-Z1 (squares), SPEEK-Z3 (circles), and SPEEK-Z5 (triangles) at (a) 80 °C, (b) 100 °C, and (c) 120 °C. (d) Nafion 117 (squares) and SPEEK-Z1 (circles) at 120 °C. Solid symbols represent cell voltage profiles, and open symbols represent power density. The solid line is only a guide to the eye.

Table S2 shows the values of the parameters calculated by fitting the Nyquist diagrams displayed in Figure 4, using eq 5, for all of the composite membranes at several temperatures. From these values, it can be seen that composite SPEEK-Z1 and SPEEK-Z3 membranes achieved the best results at 100 °C, with conductivities of 0.014 and 0.012 S cm<sup>-1</sup>, respectively. These results are consistent with those obtained by analyzing the complex permittivity discussed above and listed in Table 2. A close inspection of the results of both analyses,

complex dielectric permittivity, and complex impedance shows the same trend for the proton conductivity of the nanocomposite membranes studied.

### 3.6. Diffusivity Analysis.

The transport mechanism of the proton through the membranes is strongly determined by the amount of water adsorbed. It is assumed that sulfonic groups attached to the polymeric chains are responsible for this transport either hopping or vehicular mechanism [71]. In this sense, the proton conduction of these membranes has been studied in terms of diffusivity.

Neglecting ion-ion interactions and convection flux, the proton flux  $j_+$  in acidic membranes equilibrated with distilled water, under an electric field, can be expressed as  $j_+ = -c_+u_+(d\psi/dx)$ , where  $c_+$  is the proton concentration. For cation-exchange membranes in the acid form and equilibrated with distilled water, the concentration of protons in the membrane can be considered equal to the ionic exchange capacity ( $c_+ = \text{IEC}$  of the membrane, assuming zero concentration of the co-ion), where  $F$  is the Faraday constant,  $u_+$  is the proton velocity (i.e.,  $F/\chi$ , where  $F$  is the Faraday constant and  $\chi$  is the friction coefficient), and  $d\psi/dx$  is the driving force. In the steady state, the friction force and the driving force per mol of proton should be equal, and taking into account the Einstein relation for the proton friction coefficient  $\chi = RT/D_+$  and the Ohm's law, the following equation, which relates the conductivity and the diffusion coefficient, can be obtained

$$\sigma = \frac{i}{d\psi/dx} = \frac{c_+FD_+}{RT} \quad (7)$$

where  $R$  is the universal gas constant,  $T$  is the absolute temperature,  $i$  is the current density, and  $D_+$  is the proton diffusion coefficient.

Resistivity values from the Nyquist plot fit were used to calculate the conductivity values by means of eq 6.

**Table 3.** Calculated Parameters that Fit Equation 7 Describing Polarization Curves for the MEAs Prepared with Pristine and Composite SPEEK-Based Membranes

Membrane	T °C	V <sub>o</sub> (V)	A (V)	$\alpha$	i <sub>0</sub> (mA cm <sup>-2</sup> )	R (Ω)	$\sigma$ (S cm <sup>-2</sup> )x10 <sup>2</sup>	P (mW cm <sup>2</sup> )
SPEEK	80	0.85	0.04	0.35	0.99	0.71	0.53	30.61
SPEEK-Z1	80	0.82	0.05	0.28	0.92	0.40	0.94	38.60
	100	0.81	0.05	0.30	1.00	0.39	0.98	40.69
	120	0.82	0.04	0.39	0.70	0.70	0.55	26.66
SPEEK-Z3	80	0.84	0.04	0.35	1.42	0.52	0.73	41.45
	100	0.82	0.03	0.47	1.15	0.44	0.87	49.67
	120	0.85	0.04	0.41	0.42	0.96	0.40	22.77
SPEEK-Z5	80	0.84	0.05	0.30	1.27	0.60	0.63	32.49
	100	0.80	0.04	0.41	1.59	0.48	0.80	42.65
	120	0.83	0.02	0.71	0.03	1.27	0.30	16.70

Then, diffusion coefficients were calculated by eq 7. Results obtained by means of diffusivity analysis follow the same trend as proton conductivity results. The higher value of  $1.1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  is reached for SPEEK-Z1 at 100 °C. The values obtained listed in Table 2 are comparable to those of other SPEEK-based [24] or sulfonated polymer membranes [72, 73] therefore, in this case, the same mechanism for protonic diffusion based on the hydrophilic domains caused by the sulfonic groups of the polymer can be assumed.

An observation of the results of diffusivity gathered in Table 2 shows an increase in diffusivity with temperature for all membranes between 80 and 100 °C. Above this temperature range, the values of diffusion coefficients tend to decrease, due to the loss of water molecules as a consequence of dehydration of the composite membranes, observing a better behavior in the SPEEK-Z3 composite membrane compared with others. On the other hand, a decrease in diffusivity is observed as the

ZIF content increases in the SPEEK matrix. This behavior is similar to that observed with the IEC and can be explained assuming that the quantity of sulfonic groups per gram of composite membrane decreases when the amount of ZIFs is increased. Consequently, both proton transport and diffusivity through the membrane diminish.

### 3.7. Fuel Cell Performance.

The response of the nanocomposite membranes is shown in Figure 5. The electrochemical performance was evaluated in a single cell operating with H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> with a flux of 0.08 L min<sup>-1</sup> at 30 psi pressure for anode and cathode.

The results obtained have been fitted using eq. 8 in which the mass transport term was not considered for simplification.

$$V = V_0 - A \times \ln \frac{i}{i_0} - R_{MEA} \times i \times S \quad (8)$$

where  $V$  is the cell voltage,  $V_c$  represents the reversible open-circuit voltage,  $A = RT/\alpha nF$  is the sum of the Tafel slopes for anode and cathode,  $\alpha$  is the charge transfer coefficient,  $i$  is the current density,  $i_0$  is the exchange current density,  $R_{MEA}$  is the ohmic resistance of the MEA associated with the protonic resistance of the membrane, and  $S$  the geometrical area of the membrane.

Power density ( $P$ ) curves were obtained following eq. 9

$$P = V \times i \quad (9)$$

and fitted with the same eq. 9 but using the modeled  $V$  by eq. 8.

The fitting parameters of the MEAs prepared with SPEEK and SPEEK-Z67 polymeric electrolyte membranes at 80, 100, and 120 °C are reported in Table 3.

From Figure 5, it is observed that composite membranes present better performances than pristine SPEEK membranes at all temperature ranges and loadings. Besides, SPEEK-Z3 showed better results than others, achieving a maximum PEMFC performance of 49.77 mW cm<sup>2</sup> with a current density of 139.80 mA cm<sup>2</sup> operating at 100 °C.

In Figure 5, we can see that the SPEEK-Z3 membrane offers smaller activation polarization losses, observed by the potential drop at a low current density.

The open-circuit voltage ( $V_o$ ) values listed in Table 3 do not reach the theoretical value at a given temperature, which is a regular feature of PEMFC that can be associated with internal current, activation energy, and especially fuel crossover through the membrane [74].

Tafel slope ( $A$ ) becomes an indicator of the activation losses at low density currents, when the performance of a PEMFC is kinetically controlled. Although, its value is mainly determined by the electrode activity, it is known that transport limitation associated with the ionic resistance of the membrane [75, 76] may cause differences in the oxygen reduction reaction at the cathode as the protonation step of the oxygen molecule. Therefore, dehydration of the membrane around 100 °C increases the Tafel slope values listed in Table 3.

The charge-transfer coefficient  $\alpha$  describes the fraction of the electrical energy applied employed to decrease the free energy barrier for the electrochemical reaction. Its value depends on the electrode material and on the type of reaction being usually between 0 and 1. The value of 0.5 is considered typical for the electrochemical reactions occurring in PEMFCs over platinum catalysts. However, for the oxygen reduction reaction, values in the range of 0.1–0.5 are found under most conditions that are in the range of our measurements.

The exchange current density  $i_0$  can be expressed as a measure of the availability of an electrode for which the electrochemical reaction takes place. Therefore, a higher exchange current density implies higher electrode activity and lower activation losses. It is found that  $i_0$  increases with temperature [77].

Our results presented in Table 3 show that  $i_0$  values increase from 80 to 100 °C, but above 100 °C, a decrease is observed, probably due to the loss of water of the membrane at these temperatures [78].

Assuming that the ohmic resistance of MEA can be attributed to the ionic resistance of the membrane, the values of  $R_0$  have been converted into proton conductivities by means of eq. 6 and are reported in Table 2.

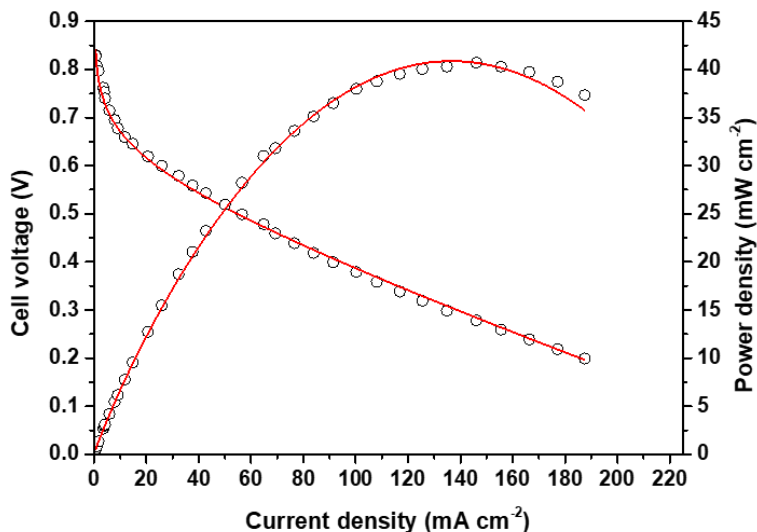
A close inspection of these values shows the same trend as the proton conductivities obtained for the membranes following the Nyquist diagram analysis. However, slight differences have been found, but it can be explained by the activation acidic treatment applied to the membranes used, such as polymeric electrolytes in MEAs, and moreover by the contribution of the other ohmic resistances associated with the MEAs fuel cell operation.

Noteworthy, at 120 °C, SPEEK-ZIF membranes showed greater values of power density than Nafion membranes (Figure 5d), indicating that the SPEEK-ZIF membranes are more suitable to operate at intermediate temperatures than those of Nafion 117.

Figure 6 shows the experimental and modeled curves for the PEMFC performances of the SPEEK-Z1 membrane at 100 °C. A very good fitting is achieved, which confirms the values given in Table 2. Only due to the mass transport limitation at the highest current densities, we can observe a deviation of the modeled values from the experimental



results, with the deviation being more evident for those membranes that reach higher currents.



**Fig 6.** Fitting between (black circle) experimental and (red line) modeled curves to the SPEEK-Z1 membrane at 100 °C.

#### 4. Conclusions

Polymeric nanocomposite membranes with homogeneous morphology based on SPEEK containing ZIF-67 as a filler at different loadings have been prepared by the casting method and characterized to be used as a polymeric electrolyte in a PEMFC.

Since proton conductivity is a key parameter in PEMFC performance, proton conductivities of the membranes were obtained by means of impedance spectroscopy measurements and analysed by two different formalism as complex permittivity and complex impedance. Similar results were obtained in both cases. Moreover, proton conductivity

showed a dependence on the ZIF content, reaching values of  $1.4 \times 10^{-2}$   $\text{Scm}^{-1}$  at 100 °C for a SPEEK-Z1.

Remarkably, the addition of ZIF enhanced the stability of the membranes, allowing these to work in a mild temperature range.

The performance of MEAs prepared with a SPEEK-Z67 membrane was evaluated in a single-cell hardware, operating at 80, 100, and 120 °C. A significant improvement with respect to the pristine SPEEK membrane was achieved in all ranges of temperature and ZIF loadings, reaching better performance at 120 °C compared to the Nafion 117 membrane used as reference.

These results show that the SPEEK-Z67 membrane is a promising candidate for proper optimization to achieve good performance as a polymer electrolyte in fuel cells at intermediate temperatures.

### **Funding**

This work was funded by The Spanish Ministerio de Economía y Competitividad (MINECO) under the project ENE/2015-69203-R

### **Acknowledgments**

The authors acknowledge Andreu Andrio (from Universitat Jaume I de Castelló de la Plana) for technical assistance with the EIS measurements.

## REFERENCES

- [1] Hoogers, G. Fuel Cell Technology Handbook; CRC Press: Florida, USA, **2003**.
- [2] Li, Q. F.; He, R. H.; Jensen, J. O.; Bjerrum, N. J. Approaches and Recent Development of Polymer Electrolyte Membranes for Fuel Cells Operating above 100 °C. *Chem. Mater.* **2003**, 15, 4896–4915.
- [3] Larminie, J.; Dicks, A. Fuel Cell Systems Explained; Wiley: Chichester, **2000**.
- [4] Ogden, J. M. Alternative Fuels and Prospects Overview. In Handbook of Fuel Cells: Fundamentals Technology and Applications; Vielstich, W., Lamm, A., Gasteiger, H. A., Eds.; Wiley: Chichester, U.K., **2003**; pp 3–24.
- [5] Theisen, T. Natural Gas for Power Generation and the Automotive Market. In Handbook of Fuel Cells: Fundamentals Technology and Applications; Vielstich, W., Lamm, A., Gasteiger, H. A., Eds.; Wiley: Chichester, U.K., **2003**; pp 25–38.
- [6] Wainright, J. S.; Litt, M. H.; Savinell, R. F. High-Temperature Membranes. In Handbook of Fuel Cells: Fundamentals Technology and Applications; Vielstich, W., Lamm, A., Gasteiger, H. A., Eds.; Wiley: Chichester, U.K., **2003**; pp 436–446.
- [7] Mauritz, K. A.; Moore, R. B. State of understanding of Nafion. *Chem. Rev.* **2004**, 104, 4535–4585.
- [8] Iulianelli, A.; Basile, A. Sulfonated PEEK-based polymers in PEMFC and DMFC applications: A review. *Int. J. Hydrogen Energy* **2012**, 37, 15241–15255.
- [9] Bose, S.; Kuila, T.; Nguyen, T.; Nguyen, T. X. H.; Kim, N. H.; Lau, K.; Lee, J. H. Polymer Membranes for High Temperature Proton

Exchange Membrane Fuel Cell: Recent Advances and Challenges. *Prog. Polym. Sci.* **2011**, 36, 813–843.

[10] Shimizu, T.; Naruhashi, T.; Momma, T.; Osaka, T. Preparation and Methanol Permeability of Polyaniline/Nafion Composite Membrane. *Electrochemistry* **2002**, 70, 991–993.

[11] Chen, C.-Y.; Garnica-Rodriguez, J. I.; Duke, M. C.; Dalla-Costa, R.F.; Dicks, A. L.; Diniz da Costa, D. C. J. Nafion/polyaniline/silica composite membranes for direct methanol fuel cell application. *J. Power Sources* **2007**, 166, 324.

[12] Sungpet, A. Reduction of alcohol permeation through Nafion (R) by polypyrrole. *J. Membr. Sci.* **2003**, 226, 131–134

[13] Jung, G.-B.; Weng, F.-B.; Peng, C.-C.; Jao, T.-C. The development of PTFE/Nafion/TEOS membranes for application in moderate and high temperature proton exchange membrane fuel cells. *Int. J. Hydrogen Energy* **2011**, 3660, 45–50.

[14] Chen, L. C.; Yu, T. L.; Lin, H. L.; Yeh, S. H. Nafion/PTFE and zirconium phosphate modified Nafion/PTFE composite membranes for direct methanol fuel cells. *J. Membr. Sci.* **2008**, 307, 10–20.

[15] DeLuca, N. W.; Elabd, Y. A. Direct methanol fuel cell performance of Nafion/poly (vinyl alcohol) blend membranes. *J. Power Sources* **2006**, 163, 386–391.

[16] Shao, Z. G.; Wang, X.; Hsing, I. M. Composite Nafion/poly(vinyl alcohol) membranes for the direct methanol fuel cell. *J. Membr. Sci.* **2002**, 210, 147–153.

[17] Mollà, S.; Compañ, V. Poly(vinyl alcohol) nanofiber reinforced Nafion membranes for fuel cell applications. *J. Membr. Sci.* **2011**, 372, 191–200.

- [18] Mollà, S.; Compañ, V. Performance of composite Nafion/PVA membranes for direct methanol fuel cells. *J Power Sources* **2011**, 1960, 699–708.
- [19] Reyes-Rodriguez, J. L.; Escorihuela, J.; García-Bernabé, A.; Giménez, E.; Solorza-Feria, O.; Compañ, V. Proton conducting electrospun sulfonated polyether ether ketone graphene oxide composite membranes. *RSC Adv.* **2017**, 7, 53481–53491.
- [20] Mollà, S.; Compañ, V. Nanocomposites SPEEK-based membranes for Direct Methanol Fuel Cells at intermediate temperatures. *J. Membr. Sci.* **2015**, 492, 123–136.
- [21] Carbone, A.; Pedicini, R.; Portale, G.; Longo, A.; D'Ilario, L.; Passalacqua, E. Sulphonated poly(ether ether ketone) membranes for fuel cell application: thermal and structural characterisation. *J. Power Sources* **2006**, 163, 18–26.
- [22] Knauth, P.; Hou, H.; Bloch, E.; Sgreccia, E.; Di Vona, M. L. Thermogravimetric analysis of SPEEK membranes: thermal stability, degree of sulfonation and cross-linking reaction. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2011**, 92, 361–365.
- [23] Komarov, P. V.; Veselov, I. N.; Chu, P. P.; Khalatur, P. G. Mesoscale simulation of polymer electrolyte membranes based on sulfonated poly (ether ether ketone) and Nafion. *Soft Matter* **2010**, 6, 3939–3956
- [24] Bano, S.; Negi, Y. S.; Illathvalappil, R.; Kurungot, S.; Ramya, K. Studies on nano composites of SPEEK/ethylene glycol/cellulose nanocrystals as promising proton exchange membranes. *Electrochim. Acta* **2019**, 293, 260–272.

- [25] Mikhailenko, S. D.; Robertson, G. P.; Guiver, M. D.; Kaliaguine, S. Properties of PEMs based on cross-linked sulfonated poly(ether ether ketone). *J Membr. Sci.* **2006**, 285, 306–316.
- [26] Chen, J.; Maekawa, Y.; Asano, M.; Yoshida, M. Double crosslinked polyetheretherketone based polymer electrolyte membranes prepared by radiation and thermal crosslinking techniques. *Polymer* **2007**, 48, 6002–6009.
- [27] Manea, C.; Mulder, M. Characterization of polymer blends of polyethersulfone/sulfonated polysulfone and polyethersulfone/sulfonated polyetheretherketone for direct methanol fuel cell applications. *J. Membr. Sci.* **2002**, 206, 443–453.
- [28] Jung, H. Y.; Park, J. K. Long-term performance of DMFC based on the blend membrane of sulfonated poly(ether ether ketone) and poly(vinylidene fluoride). *Int. J. Hydrogen Energy* **2009**, 34, 3915–3921.
- [29] Antonucci, V.; Blasi, A. D.; Baglio, V.; Ornelas, R.; Matteucci, F.; Ledesma-Garcia, J.; Arriaga, L. G.; Arico, A. S. High Temperature Operation of a Composite Membrane-Based Solid Polymer Electro-lyte Water Electrolyser. *Electrochim. Acta* **2008**, 53, 7350–7356.
- [30] Fu, T.; Cui, Z.; Zhong, S.; Shi, Y.; Zhao, C.; Zhang, G.; Shao, K.; Na, H.; Xing, W. Sulfonated Poly(Ether Ether Ketone)/Clay-SO<sub>3</sub>H Hybrid Proton Exchange Membranes for Direct Methanol Fuel Cells. *J. Power Sources* **2008**, 185, 32–39.
- [31] Furukawa, H.; Cordova, K. E.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O. M. The chemistry and applications of metal-organic frameworks. *Science* **2013**, 341, No. 1230444.
- [32] James, S. L. Metal-organic frameworks. *Chem. Soc. Rev.* **2003**, 32, 276–288.

- [33] Rao, Z.; Feng, K.; Tang, B. B.; Wu, P. Y. Surface Decoration of Amino-Functionalized Metal Organic Framework/Graphene Oxide Composite onto Polydopamine-Coated Membrane Substrate for Highly Efficient Heavy Metal Removal. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 2594–2605.
- [34] Park, K. S.; Ni, Z.; Cote, A. P.; Choi, J. Y.; Huang, R.; Uribe-Romo, F. J.; Chae, H. K.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O. M. Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2006**, *103*, 10186–10191.
- [35] Phan, A.; Doonan, C. J.; Uribe-Romo, F. J.; Knobler, C. B.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O. M. Synthesis, structure, and carbon dioxide capture properties of zeolitic imidazolate frameworks. *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 58–67.
- [36] Bureekaew, S.; Horike, S.; Higuchi, M.; Mizuno, M.; Kawamura, T.; Tanaka, D.; Yanai, N.; Kitagawa, S. One-Dimensional Imidazole Aggregate in Aluminium Porous Coordination Polymers with High Proton Conductivity. *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 831–836.
- [37] Hurd, J. A.; Vaidhyanathan, R.; Thangadurai, V.; Ratcliffe, C. I.; Moudrakovski, I. L.; Shimizu, G. K. H. Anhydrous Proton Conduction at 150 °C in a Crystalline Metal-Organic Framework. *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 705–710.
- [38] Phang, W. J.; Lee, W. R.; Yoo, K.; Ryu, D. W.; Kim, B.; Hong, C.S. pH-Dependent Proton Conducting Behavior in a Metal-Organic Framework Material. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 8383–8387.
- [39] Umeyama, D.; Horike, S.; Inukai, M.; Hijikata, Y.; Kitagawa, S. Confinement of Mobile Histamine in Coordination Nanochannels for Fast Proton Transfer. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 11706–11709.

- [40] Wu, B.; Lin, X. C.; Ge, L.; Wu, L.; Xu, T. W. A Novel Route for Preparing Highly Proton Conductive Membrane Materials with Metal-Organic Frameworks. *Chem. Commun.* **2013**, 49, 143–145.
- [41] Liang, X. Q.; Zhang, F.; Feng, W.; Zou, X. Q.; Zhao, C. J.; Na, H.; Liu, C.; Sun, F. X.; Zhu, G. S. From Metal-Organic Framework (MOF) to MOF-Polymer Composite Membrane: Enhancement of Low-Humidity Proton Conductivity. *Chem. Sci.* **2013**, 4, 983–992.
- [42] Li, Z.; He, G. W.; Zhao, Y. N.; Cao, Y.; Wu, H.; Li, Y. F.; Jiang, Z. Y. Enhanced Proton Conductivity of Proton Exchange Membranes by Incorporating Sulfonated Metal-Organic Frameworks. *J. Power Sources* **2014**, 262, 372–379.
- [43] Huang, X. C.; Lin, Y. Y.; Zhang, J. P.; Chen, X. M. Ligand-directed strategy for zeolite-type metal organic frameworks: zinc(II) imidazolates with unusual zeolitic topologies. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, 15, 1557–1559.
- [44] Sun, H.; Tang, B.; Wu, P. Two-Dimensional zeolitic imidazolate framework/carbon nanotube hybrid networks modified proton exchange membranes for improving transport properties. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, 9, 35075–35085.
- [45] Vega, J.; Andrio, A.; Lemus, A. A.; Del Castillo, L. F.; Compañ Moreno, V. Conductivity study of Zeolitic Imidazolate Frameworks, Tetrabutylammonium hydroxide doped with Zeolitic Imidazolate Frameworks, and mixed matrix membranes of Polyetherimide/Tetrabutylammonium hydroxide doped with Zeolitic Imidazolate Frameworks for proton conducting applications. *Electrochim. Acta* **2017**, 258, 153–166.
- [46] Escorihuela, J.; Sahuquillo, O.; García-Bernabé, A.; Giménez, E.; Compañ, V. phosphoric acid doped polybenzimidazole (PBI)/zeolitic



imidazolate framework composite membranes with significantly enhanced proton conductivity under low humidity conditions. *Nanomaterials* **2018**, 8, No. 775.

[47] Barjola, A.; Escorihuela, J.; Andrio, A.; Giménez, E.; Compañ, V. Enhanced Conductivity of Composite Membranes Based on Sulfonated Poly(Ether Ether Ketone) (SPEEK) with Zeolitic Imidazolate Frameworks (ZIFs). *Nanomaterials* **2018**, 8, No. 1042.

[48] Reyes-Rodríguez, J. L.; Velázquez-Osorio, A.; Bahena-Uribe, D.; Soto-Guzmán, A. B.; Leyva, M. A.; Rodríguez-Castellanos, A.; Citalán-Cigarroa, S.; Solorza-Feria, O. Tailoring the morphology of Ni–Pt nanocatalysts through the variation of oleylamine and oleic acid: a study on oxygen reduction from synthesis to fuel cell application. *Catal. Sci. Technol.* **2019**, 9, 2630–2650.

[49] Zawodzinski, T. A.; Davey, J.; Valerio, J.; Gottesfeld, S. The water content dependence of electro-osmotic drag in protonconducting polymer electrolytes. *Electrochim. Acta* **1995**, 40, 297–302.

[50] Jiang, R.; Kunz, H. R.; Fenton, J. M. Investigation of membrane property and fuel cell behavior with sulfonated poly(ether ether ketone) electrolyte: temperature and relative humidity effects. *J Power Sources* **2005**, 150, 120–128.

[51] Paik, Y.; Chae, S. A.; Han, O. H.; Hwang, S. Y.; Ha, H. Y. Influence of water and degree of sulfonation on the structure and dynamics of SPEEK studied by solid-state <sup>13</sup>C and <sup>1</sup>H NMR. *Polymer* **2009**, 50, 2664–2673

[52] Do, K. N. T.; Kim, D. Comparison of homogeneously and heterogeneously sulfonated polyetheretherketone membranes in preparation, properties and cell performance. *J. Power Sources* **2008**, 185, 63–69.

- [53] Su, S.; Rong, C.; Qi, L.; Jingyuan, L.; Hongsen, Z.; Rumin, L.; Xiaoyan, J.; Jun, W. Zeolitic Imidazolate Framework-67: A promising candidate for recovery of uranium (VI) from seawater. *Colloids Surf., A* **2018**, 547,73–80.
- [54] Gao, Y.; Robertson, G. P.; Guiver, M. D.; Jian, X.; Mikhailenko, S.D.; Wang, K.; Kaliaguine, S. Sulfonation of poly(phthalazinones) with fuming sulfuric acid mixtures for proton exchange membrane materials. *J. Membr. Sci.* **2003**, 227,39–50.
- [55] Jaafar, J.; Ismail, A. F.; Mustafa, A. Physicochemical study of poly(ether ether ketone) electrolyte membranes sulfonated with mixtures of fuming sulfuric acid and sulfuric acid for direct methanol fuel cell application. *Mater. Sci. Eng., A* **2007**, 460-461, 475–84.
- [56] Yang, T. Preliminary study of SPEEK/PVA blend membranes for DMFC applications. *Int. J. Hydrogen Energy* **2008**, 33, 6772–6779.
- [57] Truong, Y.; Hoang, T. M.; Nguyen, C. K.; Huynh, Q. T.; Phan, N. T. Expanding applications of zeolite imidazolate frameworks in catalysis: synthesis of quinazolines using ZIF-67 as an efficient heterogeneous catalyst. *RSC Adv.* **2015**, 5, 24769–24776.
- [58] Tan, T. T.; Cham, J. T.; Reithofer, M. R.; Hor, T. A.; Chin, J. M. Motorized Janus metal organic framework crystals. *Chem. Commun.* **2014**, 50, 15175–15178.
- [59] Hu, Y.; Kazemian, H.; Rohani, S.; Huang, Y.; Song, Y. In situ high pressure study of ZIF-8 by FTIR spectroscopy. *Chem. Commun.* **2011**, 47, 12694–12696.
- [60] Pradhan, D. K.; Choudhary, R. N. P.; Samantaray, B. K. Studies of Dielectric Relaxation and AC Conductivity Behavior of Plasticized Polymer Nanocomposite Electrolytes. *Int. J. Electrochem. Sci.* **2008**, 3, 597-608

- [61] Munar, A.; Andrio, A.; Iserle, R.; Compăn, V. Ionic conductivity and diffusion coefficients of lithium salt polymer electrolytes measured with dielectric spectroscopy. *J. Non-Cryst. Solids* **2011**, 357, 3064–3069.
- [62] Koduru, H. K.; Marino, L.; Scarpelli, F.; Petrov, A. G.; Marinov, Y. G.; Hadjichristov, G. B.; Iliev, M. T.; Scaramuzza, L. Structural and dielectric properties of NaIO<sub>4</sub> e Complexed PEO/PVP blended solid polymer electrolytes. *Curr. Appl. Phys.* **2017**, 17, 1518–1531.
- [63] García-Bernabé, A.; Rivera, A.; Granados, A.; Luis, S. V.; Compañ, V. Ionic transport on composite polymers containing covalently attached and absorbed ionic liquid fragments. *Electrochim. Acta* **2016**, 213, 887–897.
- [64] Coelho, R. *Physics of Dielectrics*; Elsevier Scientific Publishing Company: New York, **1979**; pp 97–102.
- [65] Klein, R. J.; Zhang, S.; Duo, S.; Jones, B. H.; Colby, R. H.; Runt, J. Modelling electrode polarization in dielectric spectroscopy: ion mobility and mobile ion concentration of single-ion polymer electrolytes. *J. Chem. Phys.* **2006**, 124, No. 144903.
- [66] Macdonald, J. R. Theory of ac Space-Charge Polarization Effects in Photoconductors, Semiconductors, and Electrolytes. *Phys. Rev.* **1953**, 92, No. 4.
- [67] Okutan, M.; Yavuz, E.; Özerol, A.; Şenkal, B. F.; Yalçın, O.; Yıldız, A. Impedance spectroscopy of polyaniline coated hydrogel. *Polym. Bull.* **2020**, 1–14.
- [68] Shigematsu, A.; Yamada, T.; Kitagawa, H. Wide control of proton conductivity in porous coordination polymers. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 2034–2036.

- [69] Sen, U.; Erkartal, M.; Kung, C. W.; Ramani, V.; Hupp, J. T.; Farha, O. K. Proton Conducting Self-Assembled Metal-Organic Framework/Polyelectrolyte Hollow Hybrid Nanostructures. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, 8, 23015–23021.
- [70] Liu, L.; He, S. Q.; Zhang, S. F.; Zhang, M.; Guiver, M. D.; Li, N. W. 1,2,3-Triazolium-Based Poly(2,6-Dimethyl Phenylene Oxide) Copolymers as Anion Exchange Membranes. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, 8, 4651–4660.
- [71] Pasini-Cabello, S. D.; Mollá, S.; Ochoa, N. A.; Marchese, J.; Giménez, E.; Compañ, V. New bio-polymeric membranes composed of alginate-carrageenan to be applied as polymer electrolyte membranes for DMFC. *J. Power Sources* **2014**, 265, 345–355.
- [72] Munar, A.; Suarez, K.; Solorza, O.; Berezina, N. P.; Compañ, V. J. Performance of hydrogen fuel cell MEAs based on perfluorinated nanocomposite membranes modified by polyaniline. *J. Electrochem. Soc.* **2010**, 157, B1186–B1194.
- [73] Nasef, M. M.; Zubir, N. A.; Ismail, A. F.; Dahlan, K. Z. M.; Saidi, H.; Khayet, M. Preparation of radiochemically pore-filled polymer electrolyte membranes for direct methanol fuel cells. *J. Power Sources* **2006**, 156, 200–210.
- [74] Zhang, J.; Tang, Y.; Song, C.; Zhang, J.; Wang, H. PEM fuel cell open circuit voltage (OCV) in the temperature range of 23 °C to 120 °C. *J. Power Sources* **2006**, 163, 532–537.
- [75] Chu, D.; Jiang, R. Comparative studies of polymer electrolyte membrane fuel cell stack and single cell. *J. Power Sources* **1999**, 80, 226–234

[76] Du, X.; Yu, J.; Yi, B.; Han, M.; Bi, K. Performances of proton exchange membrane fuel cells. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, 3, 3175–3179.

[77] Beattie, P. D.; Basura, V. I.; Holdcroft, S. Temperature and pressure dependence of O<sub>2</sub> reduction at Pt| Nafion 117 and Pt| BAM 407 interfaces. *J. Electroanal. Chem.* **1999**, 468, 180–192.

[78] Wilkinson, D. P.; Liu, Z. S.; Holdcroft, S. High temperature PEM fuel cells. *J. Power Sources* **2006**, 160, 872–891.

## Supplementary information

### A Novel SPEEK-ZIF-67 Proton Exchange Nanocomposite Membrane for PEMFC application at Intermediate Temperatures.

Arturo Barjola<sup>1</sup>, José Luis Reyes-Rodríguez<sup>2</sup>, Omar Solorza-Feria<sup>2</sup>, Enrique Giménez<sup>1</sup> and Vicente Compañ<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Tecnología de Materiales, Universitat Politècnica de València (UPV), Camino de Vera s/n, 46022 Valencia, Spain.

<sup>2</sup>Departamento de Química, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del I.P.N. (CINVESTAV), Av. I.P.N. 2508, Col. Zacatenco, Delegación Gustavo A. Madero, C.P. 07360, Ciudad de México, México.

<sup>3</sup>Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales, Departamento de Termodinámica Aplicada, Universitat Politècnica de València, Camino de Vera s/n, 46020 Valencia, Spain.

**Table S1.** Parameters obtained from fit to the experimental data by the empirical Cole-Cole model function given by means of Equation 3.

MEMBRANE	T (°C)	$\Delta\epsilon \times 10^{-4}$	n	$T_1 \times 10^3$ (s)	$\alpha$	$\sigma' (\text{S cm}^{-1}) \times 10^5$	$\sigma (\text{S cm}^{-1}) \times 10^2$
SPEEK	80	2.74	0.68	0.05	0.74	0.08	0.02
SPEEK-Z1	80	353	0.77	0.27	0.71	13.91	0.66
	100	478	0.74	0.17	0.88	32.21	1.41
	120	930	0.62	1.52	0.81	0.11	0.15
SPEEK-Z3	80	179	0.72	0.08	0.79	5.21	0.58
	100	202	0.67	0.08	0.78	7.76	1.2
	120	109	0.33	0.21	0.84	0.11	0.15
SPEEK-Z5	80	252	0.67	0.33	0.81	3.24	0.26
	100	209	0.62	0.14	0.78	2.11	0.38
	120	109	0.47	0.27	0.88	0.47	0.13

**Table S2.** Summary of the parameters obtained from the Nyquist plot fit to Equation 5

MEMBRANE	T (°C)	$R_0$ ( $\Omega$ )	$R_1$ ( $\Omega$ ) $\times 10^{-3}$	$\tau_1 \times 10^2$ (s)	$\alpha_1$	$R_2$ ( $\Omega$ ) $\times 10^{-3}$	$\tau_2$ (s)	$\alpha_2$	$\sigma$ ( $S\text{ cm}^{-1}$ ) $\times 10^3$
SPEEK	80	101	4.00	0.20	0.70	120	19	0.40	0.16
SPEEK-Z1	80	2.46	0.03	0.24	0.72	0.7	36	0.46	7.34
	100	1.35	0.04	0.38	0.56	2.1	50	0.50	13.38
	120	11.89	0.07	0.40	0.58	117	8100	0.48	1.63
SPEEK-Z3	80	4.95	0.12	0.60	0.70	2.2	18	0.50	5.39
	100	2.45	0.04	0.31	0.66	3.2	61	0.49	10.90
	120	12.06	0.13	8.30	0.67	320	63	0.75	2.12
SPEEK-Z5	80	8.85	0.22	3.60	0.67	4.1	27	0.52	2.22
	100	5.09	0.21	2.30	0.66	15	68	0.56	4.11
	120	15.27	0.13	30.01	0.60	110	172	0.60	1.38





### **PAPER 3**

RSC Advances **2021**, 11, 26379

(adaptado a la tesis)



## Diffusivity and Free Anion Concentration of Ionic Liquid Composite Polybenzimidazole Membranes

Arturo Barjola<sup>a</sup>, Jorge Escorihuela<sup>b</sup>, Abel García-Bernabé<sup>c</sup>, Óscar Sahuquillo<sup>a</sup>, Enrique Giménez<sup>a</sup> and Vicente Compañ<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Instituto de Tecnología de Materiales, Universitat Politècnica de València, Camino de Vera s/n, 46022 Valencia, Spain.

<sup>b</sup>Departamento de Química Orgánica, Universitat de València, Av. Vicente Andrés Estellés s/n, Burjassot 46100 Valencia, Spain.

<sup>c</sup>Departamento de Termodinámica Aplicada, Universitat Politècnica de València, Camino de Vera, s/n, 46022 Valencia, Spain.

### Abstract

In this article, PBI composite membranes containing the ionic liquid(IL)1-butyl-3-methylimidazolium bis (trifluoromethylsulfonyl) imide (BMIM-NTf<sub>2</sub>) at 1, 5, 10, 20 and 50% wt. (named as PBI-IL-x) have been prepared by casting method. Internal morphology of the membranes was analyzed by scanning electron microscopy (SEM), revealing that the incorporation of IL promotes the formation of porous channels. Thermal and mechanical stability was confirmed by thermogravimetric analysis (TGA) and tensile test measurements. The ionic transport through membranes was analysed by means of electrochemical impedance spectroscopy (EIS), showing a dependence on the IL loading, reaching a highest conductivity value of  $1.8 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$  for the PBI-IL-50 membrane at 160 °C. The experimental results showed a Vogel-Fulcher-Tammann (VFT) type relation for the ionic conductivity with temperature and the calculated activation energies suggest that ionic conduction in the films can occur by both hopping and vehicle-type mechanism. Eyring's absolute rates theory were also used to obtain

activation enthalpy and entropy from the temperature dependence of the conductivity. Diffusivity and free ion number density were obtained by means of the electrode polarization analysis to get more insights into the conduction in these composite membranes. Finally, Debye length was calculated and related with both transport parameters.

## 1. INTRODUCTION

The development of polymeric membranes suitable to operate as proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs) at moderated temperature under anhydrous conditions have drawn great attention in last years, as alternative and sustainable electrochemical energy conversion devices [1]. PEMFCs use a proton conductive polymer membrane as electrolyte, which ideally should possess high proton conductivity, low fuel permeability, excellent stability at high temperature and mechanical strength [2]. The most widely used polymeric membranes are based on perfluorosulfonated polymers, such as Nafion, which have been extensively applied as PEMs due to their excellent proton conductivity and high chemical stability [3,4]. However, Nafion membranes suffer a dramatic reduction in proton conductivity above 80 °C, which is associated to the difficulty of maintaining high humidity levels, consequently, hindering its use for large-scale applications at high temperatures [5,6].

In the continuous search to develop low-cost PEMs with high conductivity at elevated temperatures, the use of non-perfluorinated polymers has experienced a blooming along the past decades [7-13]. Among the different non-perfluorinated membranes, polybenzimidazole (PBI) has emerged as an attractive alternative to replace Nafion membranes due to its lower methanol crossover as well as higher thermal and mechanical stability [14]. Additionally, when doped with phosphoric acid, PBI membranes have shown conductivities around 0.1-0.2 S cm<sup>-1</sup> at elevated temperatures [15]. However, the use of

phosphoric acid doped membranes has some drawbacks regarding environmental issues associated to acid leaching and degradation at high temperatures, leading to a proton conductivity decrease [16]. Consequently, in the last years many efforts have been made on the search of new strategies to improve PBI proton conductivity. Consequently, in the last years, significant efforts have been based on the use of non-volatile dopants in the range of temperatures over 180 °C. In this regard, the incorporation of inorganic or organic fillers as doping agents such as silica [17], graphene oxide [18], metal organic frameworks [19], cobaltacarborane salt [20] and other inorganic filler [21] has been proven to enhance PBI conductivity. Among all the different fillers, the use of ionic liquids in the field of energy storage and conversion has attracted increasing attention [22].

Ionic liquids are room temperature molten salts usually composed entirely by ions. Outstanding ILs properties as negligible vapour pressure, high proton conductivity or its excellent chemical and thermal stability, make them suitable candidates as electrolytes in PEM operating at high temperature. Additionally, the high conductivity of ILs make them excellent candidates as electrolytes in PEM operating at high temperature. In the last years, the use of ILs as fillers in polymer-based membranes has been deeply studied in membrane separation processes [23], supramolecular chemistry [24,25], transport agents [26], drug sensing [27] and fuel cell technology [28]. The role of ILs as plasticizers and structuring agent in the preparing of polymeric membranes with improved proton conductivity have been also studied. Regarding PBI-based membranes, Hooshyari *et al.* synthesized PBI composite membranes doped with dicationic ionic liquid 1,6-di(3-methylimidazolium) hexane bis (hexafluorophosphate) (PDC<sub>6</sub>) [29], with conductivities 0.078 S cm<sup>-1</sup> at 180 °C after doping with phosphoric acid. The enhanced conductivity was associated with the three-dimensional network of ionic channels due to the high number of charge

carriers of the dicationic ionic liquid. Alternatively, PBI membranes with a porosity of 65% were synthesized by casting method and subsequently immersed in an NMP/water (50/50) coagulation bath [30]. After filling the porous structure with H-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl) imide ([h-mim][NTf<sub>2</sub>]), a proton conductivity of 1.86 mS cm<sup>-1</sup> at 190 °C was observed. Niu *et al.* prepared a series of PBI composite membranes with different ionic liquids and different concentrations by casting method [31]. Among the different membranes, that containing diethylmethylammonium trifluoromethanesulfonate ([dema][TfO]) exhibited the higher proton conductivity, with a value around 0.109 S cm<sup>-1</sup> at 250 °C, as well as elevated stability at high temperatures. Despite several papers based on PBI and ionic liquids have been reported, most of them skip the analysis of proton conduction in terms of mobility and diffusivity of ions, which can give a profound understanding of the transport phenomenon along the membrane.

The study of conduction in polymeric membranes is highly associated to mobility and diffusivity of ions in the membrane. In this regard, different studies have been carried out to determine the ionic mobility and diffusivity under an applied electric field [32-35]. In general, the study of the diffusivity and free charge anion density of composite polybenzimidazole membranes is commonly investigated by impedance spectroscopy measurements [36-43]. Such studies can be obtained from frequency dependence of dielectric loss  $\epsilon''$  and loss  $\tan \delta$  using a different approach [44-53].

In this paper, we report the preparation and characterization of PBI composite membranes containing 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethyl-sulfonyl)imide (BMIM-NTf<sub>2</sub>). PBI composite membranes with different contents. These composite membranes have been prepared by casting method and characterized by scanning

electron microscopy (SEM), thermogravimetric analysis (TGA), tensile testing and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). Furthermore, from the electrode polarization (EP) model, which was previously introduced by Klein *et al.* [44]. We have addressed our study towards the conductivity, diffusivity, and charge carrier's density analysis. Since the EP analysis overestimates the free ionic concentration with respect to the total number of ions available from the preparation of the samples, we have recalculated the ionic concentration using the correction proposed by Wang *et al.* [54], obtaining more accurate values of diffusivity. These new results have been discussed with a correlation between the Debye length and porosity with the free ion density and diffusion coefficients. Finally, the Arrhenius behaviour of the conductivity and the Eyring theory have been used to determine the activation thermodynamics parameters, such as the values of activation enthalpy ( $\Delta H^{**}$ ) and entropy ( $\Delta S^{**}$ ) for all samples under study.

## 2. Experimental

### 2.1 Materials.

PBI powder with a molecular weight of 51kDa and purity > 99.95% (molecular formula:  $[C_{20}H_{12}N_4]_n$ ) was purchased from Danish Power Systems (Dapazol). Lithium chloride (LiCl), *N,N*-dimethylacetamide (DMAc) 99.8% and 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (BMIM-NTf<sub>2</sub>) were purchased from Sigma-Aldrich and used without any further purification.

### 2.2 Methods.

Electron micrographs were obtained using a Jeol JEM-1010 high resolution microscope. Attenuated total reflection Fourier transform

infrared (ATR-FTIR) spectra of the membranes were recorded on a Thermo Scientific FT-IR spectrometer Nicolet iS10 with a 4 cm<sup>-1</sup> resolution between 400 and 4000 cm<sup>-1</sup>. Thermogravimetric analysis (TGA) was carried out using a TGA Q50 thermogravimetric analyser TGA Q50. The samples (8 mg) were weighed in a platinum crucible and heated under nitrogen atmosphere (60 mL/min<sup>-1</sup>) from room temperature to 800 °C with a ramp of 10 °C min<sup>-1</sup>. The tensile properties of the membranes (five samples per membrane) were determined at room temperature using a Universal Testing Machine Shimadzu AGS-X at a crosshead rate of 10 mm min<sup>-1</sup>. Young's modulus E, tensile stress and strain at break were evaluated from the stress–strain curves. Electrochemical impedance measurements were carried out on composite membranes at temperatures in the range 20 to 200 °C and in the frequency window 10<sup>-1</sup>-10<sup>7</sup> Hz. The experiments were performed with 100 mV amplitude, using a Novocontrol broadband dielectric spectrometer integrated with an SR 830 lock-in amplifier with an Alpha dielectric interface following a previously described procedure [55,56]. For that purpose, membranes of 10 mm diameter were cut and sandwiched between two gold circular electrodes coupled to the impedance spectrometer by co-pressing the made materials in a sandwich cell configuration. The assembly membrane-electrode was annealed in the Novocontrol setup under an inert dry nitrogen atmosphere before starting the measurement. To ensure the measurements reproducibility two temperature cycles were studied. In the first run, the temperature was gradually raised from ambient temperature to 200 °C and then lowered to 20 °C in steps of 20 °C recording the dielectric spectra in each step. In the second cycle of temperature, the dielectric spectra were collected in each step from 20 to 200 °C. During the conductivity measurements, the temperature was kept constant at each measuring step controlled by a nitrogen jet



(QUATRO from Novocontrol) with a temperature error of 0.1 °C during every single sweep in frequency.

### *2.2.1 Preparation of the PBI solution.*

LiCl (0.1 wt. %) was used as a stabilizer and was dissolved in DMAc with vigorous stirring (1 h at 50 °C) until affording a homogeneous solution. Next, PBI powder (10 wt. %) was dissolved in the LiCl solution (in DMAc) and heated under reflux at 120 °C for 5–6 h, yielding the final 10 wt. % PBI solution, which had viscosity of 0.5 Pa s at 25 °C.

### *2.2.2 Membrane preparation.*

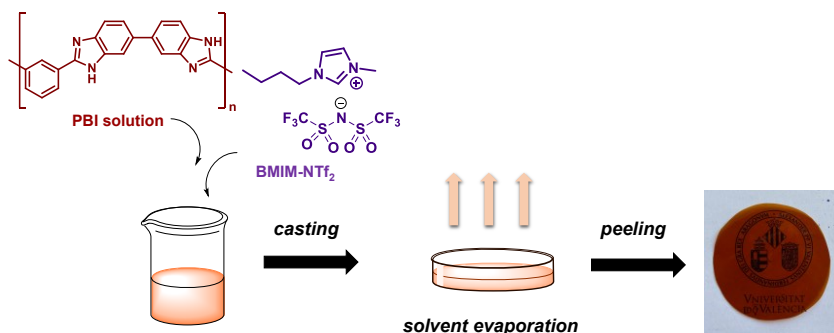
The corresponding amount of BMIM-NTf<sub>2</sub> (0, 1, 5, 25, 50, 150 and 250 mg) were totally dissolved in a 10% wt. PBI solution to give a final solution with the corresponding amount (0, 1, 5, 20, 50) wt.% of BMIM-NTf<sub>2</sub> with respect to PBI. Next, the homogeneous solution was stirred for 4–5 h at 60 °C. Then, the solution was cast onto a glass slide and dried at 80 °C for 10 h, then at 140 °C for 8 h, and finally at 120 °C under vacuum overnight. Membranes were immersed in boiling deionized water to remove any residual solvent (DMAc). Traces of the solvent were finally removed by drying at 160 °C for 16 h.

## **3. RESULTS AND DISCUSSION**

### *3.1. Membrane preparation and characterization*

PBI composite membranes containing BMIM-NTf<sub>2</sub> were prepared by solvent casting method (Fig. 1). To this end, a PBI solution was initially prepared by dissolving LiCl (0.5 wt.%) as a stabilizer in DMAc under vigorous stirring. Next, PBI powder with a molecular weight of 50000 (10 wt.%) was dissolved in a freshly prepared LiCl solution and heated under reflux at 120 °C for 5–6 h. Next, the corresponding amount of

BMIM-NTf<sub>2</sub> was added to a PBI solution and the mixture was stirred for 4–5 h at 60 °C. Then, the solution was cast onto a glass slide and dried at 80 °C for 10 h, then at 140 °C for 8 h, and finally at 120 °C under vacuum overnight. Membranes were immersed in boiling deionized water to remove residual solvent. Finally, membranes were drying at 160 °C for 16 h to obtain flexible films with a thickness around 150 μm.

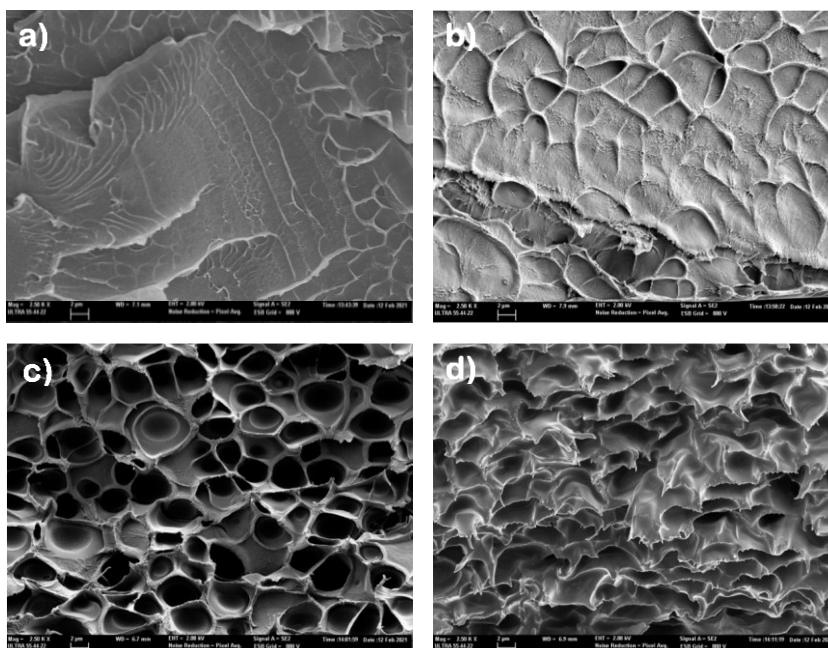


**Fig 1.** Schematic representation of membrane preparation via the casting method.

### 3.2. Morphology

The internal morphology of different PBI composite membranes was analysed by scanning electron microscopy (SEM). The micrographs of the cross-section of composite membranes, taken at the same magnification to identify key structural features of the doped with BMIM-NTf<sub>2</sub>, are shown in Fig. 2. SEM micrograph of pure PBI membrane shows a typical brittle fracture surface associated with clear river lines with a smooth area on the fracture surface (Fig. 2a). The addition of BMIM-NTf<sub>2</sub> into PBI matrix highly affected the morphological properties of the material as shown in Fig. 2b-d, which show the SEM micrographs of composite membranes with different content of BMIM-NTf<sub>2</sub>. As expected, porosity increased with the increasing of the

content of BMIM-NTf<sub>2</sub>, achieving a honeycomb-like porous structure at IL contents of 20 wt.% Fig. 2c reveals that the pore structure is quite homogeneous throughout the membrane, consisting mainly of open and connected pores. This confirms that the use of a relatively large quantity of ionic liquid promotes the formation of porous membranes, especially with changeable morphologies such as porous honeycomb, in accordance with previously reported composite membranes [57].

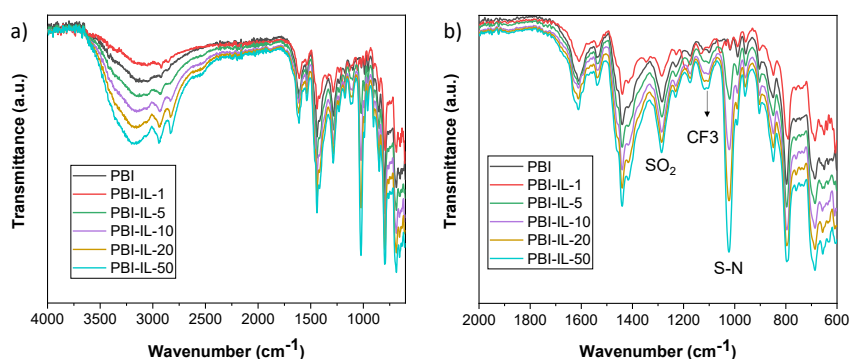


**Fig 2.** Scanning electron micrographs of the cryofractured cross-section of (a) pure PBI; (b) PBI-IL-10, (c) PBI-IL-20; (d) PBI-IL-50.

### 3.3. Fourier Transform Infrared Spectroscopy.

PBI composite membranes were characterized by means of Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) to confirm the presence of BMIM-NTf<sub>2</sub> and the corresponding spectra are shown in Fig. 3. The IR spectrum of pure PBI displayed a broad band associated to the N-H

stretching around  $3600\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$ . Additionally, the absorption peak of the imidazolate ring stretching (C–C) was also observed at  $1460\text{ cm}^{-1}$ . Characteristic absorption bands previously described for this polymer. The N–H stretching vibrations of the benzimidazole ring were observed at  $3500\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ , and the bands at  $1630\text{ cm}^{-1}$  and  $1605\text{ cm}^{-1}$  were assigned to C=N and C=C vibrations, respectively. After incorporation of the IL in the polymer matrix, the presence of 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide in the membranes was confirmed by the presence of peaks of the anion ( $\text{NTf}_2^-$ ) at  $1195\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CF}_3$  stretching),



**Fig 3.** FT-IR of PBI composite membranes containing  $[\text{BMIM}]\text{NTf}_2$  at different doping levels.  $1048\text{ cm}^{-1}$  (S–N stretching) and  $\text{SO}_2$  asymmetric and symmetric stretching at  $1593$  and  $1167\text{ cm}^{-1}$ , respectively [58].

### 3.4. Thermal properties

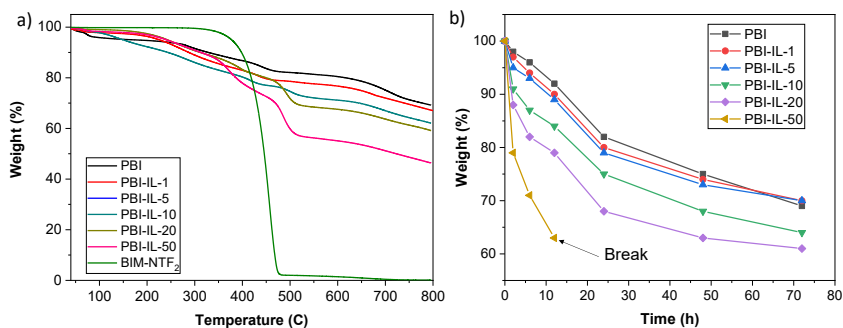
Next, the thermal stability of PBI composite membranes with different loadings was analysed by TGA under a  $\text{N}_2$  atmosphere (Fig. 4a). For the pristine PBI membrane, an initial decrease around 3% weight occurred between 50 to 250  $^\circ\text{C}$ , caused by loss of absorbed molecules

of water and residual DMAc. Then a gradual degradation of PBI polymeric main chain is observed at 250 and 630 °C [59]. The BMIM-NTf<sub>2</sub> ionic liquid is stable up to 400 °C with an almost total decomposition at 500 °C, being considered as a thermal stable IL [60]. The presence of BMIM-NTf<sub>2</sub> in PBI composite membranes was confirmed by decomposition in the range of temperature from 350 to 500 °C, being this weight loss more significant with the increase of BMIM-NTf<sub>2</sub> loading in PBI composite membranes. The thermal degradation in this range of temperature occurs simultaneously with the primary polymer decomposition [17]. The initial decomposition of PBI membranes with different BMIM-NTf<sub>2</sub> contents is about 200 °C. The presence of BMIM-NTf<sub>2</sub> in PBI membranes produced a slightly reduction in thermal stability compared to pristine PBI membrane [31]. According to these results, it can be concluded that composite PBI membranes with BMIM-NTf<sub>2</sub> possess enough thermal stability and are suitable for high temperature membranes applications.

### *3.5. Oxidative stability*

Stability and durability of polymer electrolyte membranes remains a major milestone to commercialization of PEMFC and its application in the industry. From a practical point of view, the oxidative stability of the composite membranes constitutes a critical parameter for their future applicability as PEMFCs. During the fuel cell performance, degradation of the membrane can occur by radical oxidation processes due to oxygenated radicals generated during the operation. Thus, the oxidative stability of the membranes was evaluated by Fenton's test, in which the weight loss of the membranes at different times are analysed after immersion in an oxidative 3% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> aqueous solution containing 3 ppm Fe<sup>2+</sup> at 80 °C (Fig. 4b). When compared with the pristine PBI membrane, composite membranes with lower BMIM-NTf<sub>2</sub> loading (1 and 5 wt.%) exhibited similar stability to radical oxidation. For higher

IL loadings, the oxidative stability decreased and in the case of composite membrane with 50 wt.% of IL, a very low stability in Fenton's solution was observed and the membrane broke after 12 h.



**Fig 4.** (a) TGA curves PBI composite membranes containing different loading of BMIM-NTf<sub>2</sub> (% wt.) under a N<sub>2</sub> atmosphere. (b) Weight loss of the different PBI composite membranes after Fenton test

### 3.6. Mechanical properties

The addition of BMIM-NTf<sub>2</sub> into polymer matrix will modify the mechanical behaviour of the membranes. With the intention to analyse the effect of different amounts of BMIM-NTf<sub>2</sub> on the mechanical properties, tensile tests were performed and the corresponding values of the Young's modulus, tensile stress and strain at break are given in Table 1. The addition of BMIM-NTf<sub>2</sub> at loadings higher than 5 % wt. has a plasticizing effect on the polymer matrix, significantly reducing the elastic modulus of the PBI, as previously reported for other PBI composite membranes [61,62]. Similarly, the tensile stress decreases almost 70% when a 50 % wt. of is added into PBI. Moreover, the strain at break increasing with the content of BMIM-NTf<sub>2</sub> observing an improvement on the toughness of the composite membranes, due to the plasticization effect of BMIM-NTf<sub>2</sub>. On the contrary, for low IL contents (<5 wt.%), a slight increase in mechanical strength is observed

in PBI composites, because of the interactions between the polymer matrix and the absorbed IL, as also reported by Chen *et al.* for cross-linked PBI composite membranes doped with polymeric ionic liquids (PILs) [63].

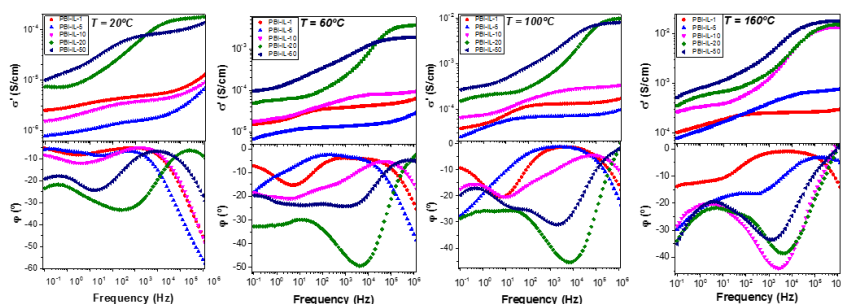
**Table 1.** Mechanical properties of composite PBI–IL membranes.

Membrane	Young's Modulus	Tensile Stress	Strain at break
	(MPa)	(MPa)	(%)
PBI	2728 ± 134	140 ± 6	14 ± 1
PBI–IL–1	3171 ± 113	153 ± 2	11 ± 2
PBI–IL–5	2866 ± 92	150 ± 1	10 ± 1
PBI–IL–10	2325 ± 167	142 ± 4	12 ± 3
PBI–IL–20	1363 ± 44	70 ± 3	27 ± 3
PBI–IL–50	746 ± 33	46 ± 1	29 ± 2

### 3.7. Ionic conductivity

The conductivity along the membranes (i.e., in the transversal direction) was measured in the temperature range between 20 and 200 °C by electrochemical impedance spectroscopy in the frequency interval of 1 MHz – 0.1 Hz. Data for the real part of the conductivity in dry conditions were analysed in terms of the corresponding Bode diagrams in which the conductivity (in S cm<sup>-1</sup>) versus frequency (Hz) for all ranges of temperatures (Fig. 5). The inspection of Fig. 5 (top) shows the variation of the real part of the conductivity versus frequency for the membranes at 20, 60, 100 and 160 °C, respectively. On the other hand, Fig. 5 (bottom) shows the variation of the phase angle ( $\varphi$ ) versus frequency at the same temperatures. A close inspection of both figures reveals

that conductivity tends to a constant value (plateau) when the phase angle ( $\varphi$ ) tends to zero or to a maximum. A transition zone was also observed in the range of  $10^4$  to  $10^1$  Hz, depending on the BMIM-NTf<sub>2</sub> loading. Finally, a section where the conductivity decreases when the frequency decreases was observed. The first process is directly related with the resistance/stability of the membrane and the second process is related with the diffusion (mass transfer) due to the mobility of the NTf<sub>2</sub><sup>-</sup> anions. The reported values of the conductivity were obtained from the plateau at the frequency where the phase angle was practically zero. For example, the conductivity values obtained at 80 °C were  $4.7 \times 10^{-6}$ ,  $1.4 \times 10^{-5}$ ,  $1.7 \times 10^{-4}$ ,  $6.5 \times 10^{-3}$ ,  $4.5 \times 10^{-3}$  and  $1.5 \times 10^{-3}$  S·cm<sup>-1</sup>, for the composite membranes containing amounts of BMIM-NTf<sub>2</sub> of 1, 5, 10, 20 and 50 wt. %, respectively.



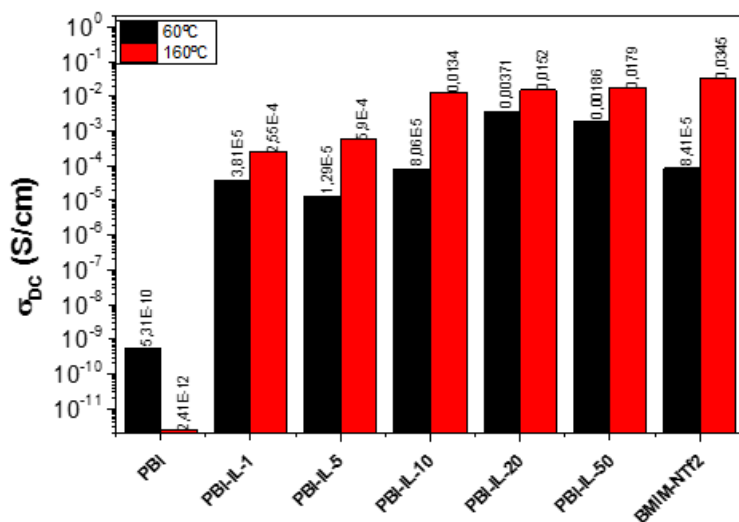
**Fig 5.** Bode diagram of the PBI-IL-x at 20, 60, 100 and 160 °C (x= 1, 5, 10, 20 and 50 % wt.).

The frequency range for the highest values of the conductivity was 104 to 106 Hz in the sample with higher BMIM-NTf<sub>2</sub> content (PBI-IL-50). Furthermore, the conductivity in that frequency range is practically constant and this behaviour is related with a good interaction of the polymer matrix with the IL. On the other hand, the conductivity of pristine PBI at 160 °C was around of  $2.4 \times 10^{-12}$  S cm<sup>-1</sup>, being significantly



lower than the conductivities of the composite membranes. The variation in conductivity with the IL loading can be rationalized considering the concentration of the mobile anions and their mobility associated with the strength of the intermolecular interactions between the species present in the composite membrane. On the other hand, the values reported in this work are higher than those of phosphoric acid doped PBI composite membranes containing a 5 wt.% of BMIM with different counter anions [64].

The behaviour of the membranes is different at low temperatures than at high temperatures. For low temperatures, for example at 60 °C, the conductivity values following the trend  $\sigma'$  (PBI-IL-20) >  $\sigma'$  (PBI-IL-50) >  $\sigma'$  (PBI-IL-10) >  $\sigma'$  (PBI-IL-5) >  $\sigma'$  (PBI-IL-1). The conductivities at 60 °C were  $1.9 \times 10^{-3}$ ,  $1.2 \times 10^{-3}$ ,  $8.1 \times 10^{-5}$ ,  $1.3 \times 10^{-5}$  and  $3.8 \times 10^{-5}$  S·cm<sup>-1</sup>; while at 160 °C, increased to  $1.9 \times 10^{-2}$ ,  $1.5 \times 10^{-2}$ ,  $1.3 \times 10^{-3}$ ,  $5.9 \times 10^{-4}$  and  $2.5 \times 10^{-4}$  S·cm<sup>-1</sup> for PBI-IL-50, PBI-IL-20, PBI-IL-10, PBI-IL-5 and PBI-IL-1, respectively. The different values of conductivity indicate a deep synergistic effect between the doping agent, i.e., the IL, and the polymer. It is noteworthy that these conductivities have been obtained without the use of acidic doping agents such as phosphoric acid or other acids which help to increase proton conductivity in PBI-based membranes [65]. In this regard, no acid leaching problems can be associated to these composite membranes. In line with this, no leaching of BMIM-NTf<sub>2</sub> was monitored in a long-term stability test of these composite membranes, whose conductivity remained constant after 96 h.

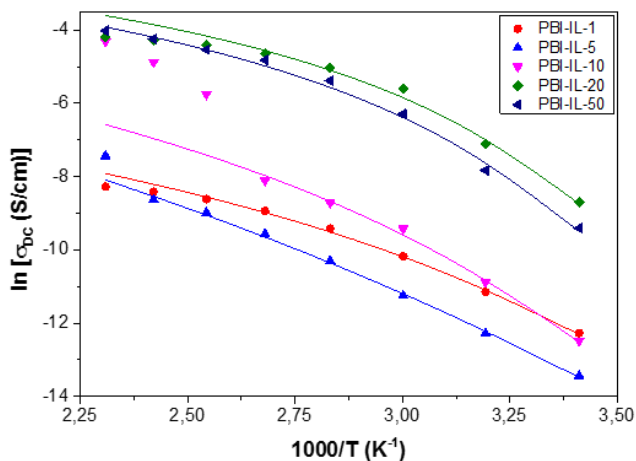


**Fig 6.** Variation of the conductivity of PBI-IL- $x$  ( $x = 1, 5, 10, 20,$  and  $50$  % wt.) membranes at  $60$  and  $160$  °C, respectively.

These values of conductivity at higher temperatures are higher than the values found for mixtures of zwitterionic ionic liquids and Li-NTf<sub>2</sub> even with a large amount of NTf<sub>2</sub>, or even for polymer composite materials prepared with such mixtures (PILs) where the conductivity was around  $10^{-2}$  S cm<sup>-1</sup> above  $100$  °C [66] and also in case where ionic liquids were absorbed on a crosslinked polymeric ionic-like liquids (SILLPs) based on styrenic monomer containing imidazolium fragments mixed with VBIM[NTf<sub>2</sub>], BMIN[NTf<sub>2</sub>] and BMIM[Cl], where the conductivities found were  $5 \times 10^{-7}$ ,  $5.4 \times 10^{-5}$  and  $0.17 \times 10^{-3}$  S cm<sup>-1</sup> for the samples VBIM[NTf<sub>2</sub>], BMIN[NTf<sub>2</sub>] and BMIM[Cl], respectively [39].

The conductivity  $\sigma'$  is characterized by a plateau, which is independent of the frequency and its value is a practically constant in a widely interval of frequencies. This value corresponds to direct-current conductivity ( $\sigma_{dc}$ ) of the sample. Finally, we have observed a deviation

from  $\sigma_{dc}$  in the spectrum of the conductivity in the range of low frequencies due to the electrode polarization (EP) effect resulting from the blocking electrodes, which means that the EP is great in those materials. Fig. 6 shows the conductivity values for all samples as a function of % wt. of BMIM-NTf<sub>2</sub> at 60 and 160 °C. As observed, conductivity at 60 °C increases with wt. % of IL up to a 20 % wt. of BMIM-NTf<sub>2</sub> concentration, where the conductivity shows the highest value of  $3.71 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ . On the other hand, conductivity values at 160 °C indicate that the conductivity of the samples increases when % wt. of ionic liquid content increase, reaching a value of  $1.9 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$  for 50 % wt. of BMIM-NTf<sub>2</sub>. Note that this value is quasi the limit value corresponding to the IL conductivity, whose conductivity was  $3.4 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ . Probably, due to the viscosity reduction of the ionic liquid as the temperature increases, its plasticizing effect on the membrane is stronger, facilitating segmental chains motion and promoting the mobility of the charge carriers through the membrane via Grotthuss mechanism.



**Fig 7.** Temperature dependence of the conductivity for PBI-IL-x. Symbols represent to the experimental values and the lines the fit to a Vogel-Fulcher-Tammann behaviour.

Fig. 7 shows the variation of the conductivity with temperature in PBI-IL-x, where the experimental values of conductivity have been fitted using the expression:

$$\ln \sigma_{DC} = \ln \sigma_{\infty} - \frac{B}{T-T_0} \quad (1)$$

From Fig. 7, a Vogel-Fulcher-Tammann behaviour can be observed, as shown by the lines of the fitting of the experimental data. Accordingly, the values of the parameters,  $\sigma_{\infty}$ , B and  $T_0$  for a Vogel-Fulcher-Tammann fit were determined and are listed in Table 2.

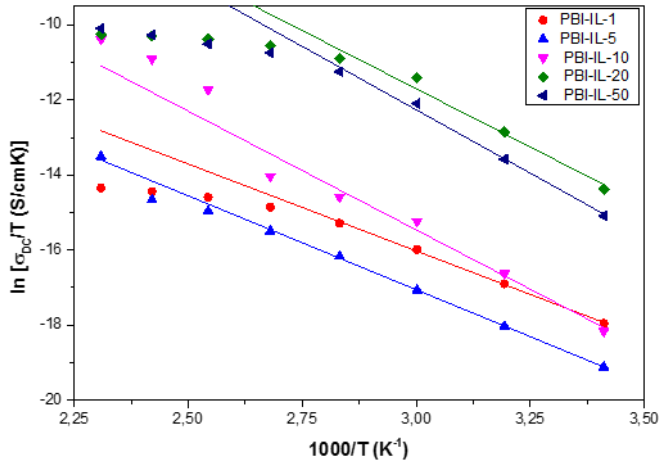
**Table 2.** Parameters obtained from the Vogel-Fulcher-Tammann fitting.

Membrane	Ln [ $\sigma_{\infty}$ (S·cm <sup>-1</sup> )]	B (K)	T <sub>0</sub> (K)	X <sup>2</sup>
PBI	-0.41	2454	72	0.00424
PBI-IL-1	-4.71	2134	191	0.0205
PBI-IL-5	-1.77	1922	129	0.0328
PBI-IL-10	-2.54	950	198	0.0331
PBI-IL-30	-1.39	442	233	0.0958
PBI-IL-50	-1.43	503	231	0.157

From the values of parameter B, we have calculated the thermal activation energy. The obtained values followed the trend  $E_{act}$  (PBI) = 20.4 kJ·mol<sup>-1</sup> or 0.21 eV >  $E_{act}$  (PBI-IL-1) = 17.7 kJ·mol<sup>-1</sup> or 0.18. eV >  $E_{act}$  (PBI-IL-5) = 16.0 kJ·mol<sup>-1</sup> (or 0.166 eV) >  $E_{act}$  (PBI-IL-10) = 7.9 kJ·mol<sup>-1</sup> (or 0.082 eV) >  $E_{act}$  (PBI-IL-50) = 7.8 kJ·mol<sup>-1</sup> (or 0.08 eV) >  $E_{act}$  (PBI-IL-20) = 4.2 kJ·mol<sup>-1</sup> (or 0.044 eV), considering all the range of temperatures, and showing that the conduction process is more

favourable for the sample PBI-IL-20. This low activation energy values are in accordance with the observed excellent ion mobility by Wang and co-workers [67], where their reported superprotonic conduction through one-dimensional ordered alkali metal ion chains in a lanthanide-organic framework with conductivities in the order of  $10^{-2}$  S  $\text{cm}^{-1}$  (at 90 ° C and 90% RH) and ultra-low activation energies of 0.1 eV. On the other hand, our results are comparable with the observed protonic conductivity in a family of hexacyanocobaltates with divalent transition metals (II),  $M_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (M= Ni, Co, Fe, Mn and Cd) with cubic crystal structures. These results confirm that the prepared composite membranes containing BMIM-NTf<sub>2</sub> can be used as mixed matrix membranes (MMMs), providing excellent conductivity and diffusivity when the polymeric matrix contains mobile ions.

The conduction study also shows that all PBI-IL-x composite membranes display activation energy values lower than Nafion membranes ( $10.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) [68] and significantly smaller than the previous values reported for polycrystalline salts of  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  and of  $\text{CsH}_2\text{PO}_4/\text{silica}$  composite, which values are around 0.4–0.5 eV ( $38.6\text{--}48.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) in the same range of temperatures [69]. Similar results are found when we compare our compounds with different orthophosphates, based on the partial substitution of  $\text{Cs}^+$  by  $\text{Rb}^+$  and  $\text{Ba}^{2+}$ , to give  $\text{Cs}_{1-x} \text{Rb}_x \text{H}_2\text{PO}_4$  and  $\text{Cs}_{1-x} \text{Ba}_{0.5x} \text{H}_2\text{PO}_4$  [38]. On the other hand, the calculated activation energies are quite similar to those of membranes prepared with powder material of Na[COSANE], Li[COSANE] and H[COSANE], whose values are 7.8, 7.9 and  $5.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ , respectively [37]. In summary, it can also be concluded that the ionic transport of this type of IL-based membranes might have occurred by both the Grotthuss as well as the vehicular mechanism, but predominantly by the Grotthuss mechanism.



**Fig 8.** Temperature dependence of the dc-conductivity ( $\sigma_{dc}$ ) for all the samples studied in all the range of temperatures.

To proceed with the analysis of the differences observed from conductivity between the samples PBI-IL- $x$  and the activation energy calculated, the temperature dependence of conductivity can be better expressed in terms of Eyring's absolute rates theory as:

$$\sigma(T) \approx C \cdot T \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G^{**}}{RT}\right) = C \cdot T \cdot \exp\left(\frac{\Delta S^{**}}{R} - \frac{\Delta H^{**}}{RT}\right) \quad (2)$$

In this regard, Equation 2 constitutes an Arrhenius law in which  $\Delta G^{**} = \Delta H^{**} - T \cdot \Delta S^{**}$  has been taken into account, where,  $C$  is the pre-factor only dependent of the frequency,  $\Delta G^{**}$  is the activation Gibbs free energy of the microscopic conduction process in the sample,  $\Delta S^{**}$  is related with the thermodynamic excess of entropy associated with the macroscopic structural changes of the material that give rise to entropic restrictions during the motion of the charges carrier,  $\Delta H^{**}$  is the enthalpy change associated to the conduction process,  $T$  the absolute temperature and  $R$  the gas constant.

Since the charge transport is thermally activated, the energy  $\Delta G^{**}$  involves the formation of the activated complex linked to ion hopping. The values of  $\Delta H^{**}$  and  $\Delta S^{**}$  can be obtained from the slope and the T-intercept of the plot  $\ln(\sigma/T)$  vs.  $1000/T$ , respectively (see Fig. 8). The values of activation enthalpy ( $\Delta H^{**}$ ) and entropy ( $\Delta S^{**}$ ) for all samples studied are shown in Table 3. For these data, it can be observed that for most samples,  $\Delta H^{**}$  and  $\Delta S^{**}$  increases with the amount of BMIM-NTf<sub>2</sub> in the polymeric matrix.

**Table 3.** Values of activation enthalpy ( $\Delta H^{**}$ ) and entropy ( $\Delta S^{**}$ ) for all samples studied.

Sample	$\Delta H^{**}$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^{**}$ (J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )
PBI	31 ± 2	-38 ± 3
PBI-IL-1	39 ± 3	-18 ± 2
PBI-IL-5	42 ± 3	-17 ± 2
PBI-IL-10	53 ± 4	29 ± 3
PBI-IL-20	52 ± 4	58 ± 5
PBI-IL-50	56 ± 4	67 ± 7
BMIM-NTf <sub>2</sub>	29 ± 2	-39 ± 3

### 3.8. Diffusivity and free anion concentration.

Next, the ionic charge density and ion mobility were obtained from the analysis of  $\tan \delta$ . Considering that cation and anion have approximately the same mobility ( $\mu$ ) and neglecting ion-ion interactions, the conductivity,  $\sigma_{dc}$ , can be expressed in terms of the ion concentration and ionic mobility according to Equation 3:

$$\sigma_{dc} = n \cdot q \cdot |Z| \cdot \mu \quad (3)$$

where  $n$  represents the total ion concentration and is the sum of all charged species ( $n = n^- + n^+$ ),  $q$  is the elementary charge,  $Z$  the valence of the charge, and  $\mu$  is the ionic mobility.

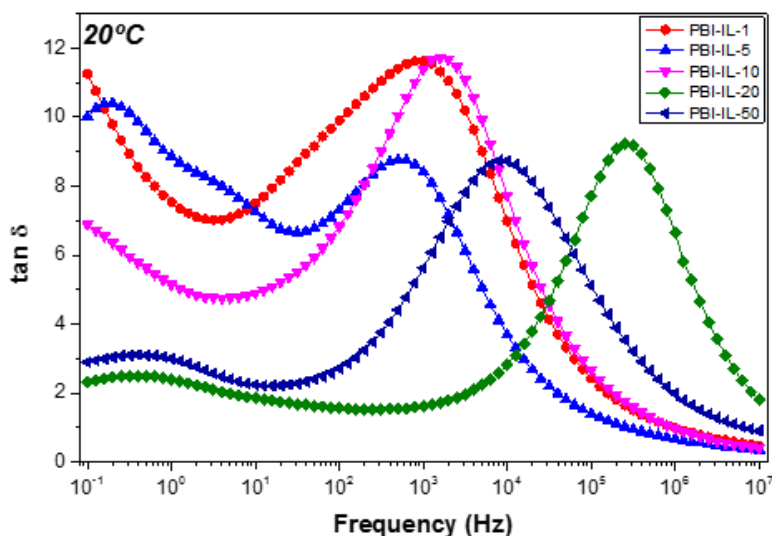
In binary systems such as salt/polymer solutions, both anions, cations and charged aggregates can act as mobile species. Therefore, calculating the concentration of mobile charges involved on conductivity is not trivial. Given the values reported in this work for pristine PBI membrane ( $5.3 \times 10^{-10}$  S/cm and  $2.4 \times 10^{-12}$  S/cm at 60 °C and 160 °C respectively), we believe that the PBI matrix does not provide mobile species and the contribution to the total density of charge carriers can be neglected. Moreover, we consider that NTf<sub>2</sub><sup>-</sup> anions are the main mobile species in these membranes [71]. Basic sites on the PBI structure interact with BMIM<sup>+</sup> cations so the mobility is reduced when compared to that of NTf<sub>2</sub><sup>-</sup> anions, which are mainly responsible of the charge transport across the membrane by both Grotthuss mechanism among the network established between BMIM<sup>+</sup> and the polymeric matrix or vehicular mechanism. Therefore, following the polarization of electrodes model (EP) described by Trukhan [70] and later developed by Sørensen and Compañ [49], the diffusion coefficient of the free charge mobiles can be estimated analysing the dielectric spectra of electrode polarization following the simple Debye relaxation model from the maximum of loss tangent. Considering the NTf<sub>2</sub><sup>-</sup> anions as a main contribution to the mobility of charges through the polymeric matrix, the effective diffusion coefficient  $D$  can be estimated as [72]

$$D = \frac{\omega_{\max}^{\tan \delta} \cdot L^2}{32 (\tan^3 \delta)_{\max \omega}} \quad (4)$$

where  $\omega_{\max} = 2\pi f_{\max}$  is the value of the angular frequency at the maximum of loss tangent ( $\tan \delta$ ),  $L$  is the sample thickness and  $(\tan \delta)_{\max}$  the value of loss tangent when the spectrum reaches a maximum at the frequency  $\omega$ . Fig. 9 shows the values of loss tangent



as a function of frequency for the composite membranes PBI-IL- $x$  at 20 °C. Similar curves have been observed for the other temperatures under study. A close inspection of Fig. 9 shows a defined maximum at different frequencies for loss tangent. This maximum varies depending on temperature. The same phenomena were observed for the other samples whose maximum in loss tangent was dependent on the BMIM-NTF<sub>2</sub> loading. The position of this peak is dependent of the temperature for each sample



**Fig 9.**  $Tan \delta$  as a function of the frequency for all the samples at 20 °C

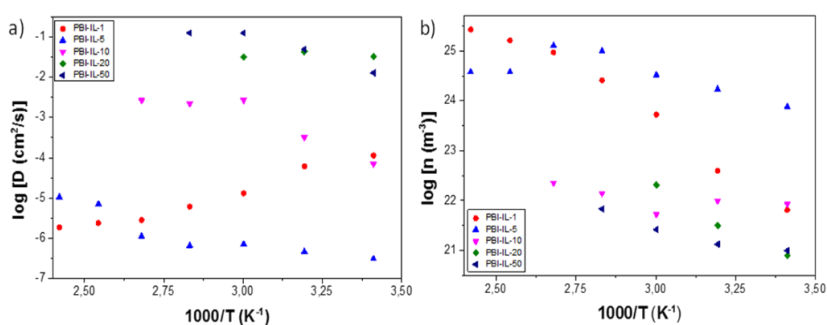
The diffusivity values ( $D$ ) obtained using Equation 4 are shown in Fig. 10a as a function of temperature. From this figure, a diffusivity effect similar to that observed in conductivity (see VFT plot in Fig. 7) can be observed. From the analysis of our results, it can be concluded that diffusivity is affected by different structural parameters of the films. We notice that diffusivity of the pure BMIM-NTF<sub>2</sub> is higher than that of the composite membranes, and a strong change in diffusivity with

temperature is clearly observed for all the composite membranes, where the corresponding diffusion coefficients have an anomalous temperature variation, particularly in the range below 100 °C. This abnormal variation is possibly due to the free charge density variations probably due to both the anion binding energies and stabilization energy. A close inspection of diffusion coefficients variation shows that a decrease in the coefficient of diffusion is observed for PBI–IL–1 and PBI–IL–20 composite membranes.

The ionic charge density was obtained from conductivity and diffusivity values as:

$$n = \frac{\sigma_{dc} \cdot k_B \cdot T}{D \cdot |Z| \cdot q^2} \quad (5)$$

where  $k_B$  is the Boltzmann constant and T the temperature. From conductivity values obtained from the Bode diagram and diffusion coefficient calculated from Equation 4, the values of ionic charge density for each sample and temperature were obtained. The calculated values of ionic charge density are shown in Fig. 10b.

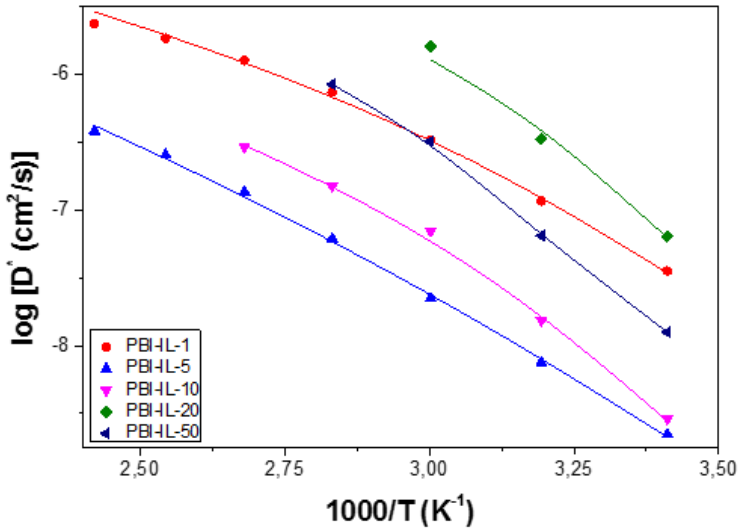


**Figure 10.** (a) Temperature dependence of diffusion coefficient of PBI–IL–x composite membranes. (b) Temperature dependence of the free ionic charge density of PBI–IL–x composite membranes.

A clear correlation is shown between diffusivity and diffusion coefficient, where a reciprocal variation between free anionic charge density and diffusivity with the temperature is clearly observed, at least in the interval comprised between 20 and 120 °C. On the other hand, the values of the mobile ion concentration are higher than those from stoichiometric calculations, which provide a total concentration of anions ( $n_{total}$ ), at room temperature as

$$n_{total} = \rho N_A \frac{\%}{100} \frac{1}{M_r} \quad (6)$$

where  $\rho = 1.44$  kg/L (the density of BMIM–NTf<sub>2</sub> taken from Sigma-Aldrich), % is the amount of IL into the membrane in % wt.,  $M_r$  the molecular weight of BMIM–NTf<sub>2</sub> (419.36 g/mol). Based on this fact and considering the values reported in this work for pristine PBI membrane without the ionic liquid ( $5.3 \times 10^{-10}$  S/cm at 60 °C or  $2.4 \times 10^{-12}$  S/cm at 160 °C), we believe that polymeric PBI matrix does not provide mobile species and its contribution to the total density of charge carriers can be considered negligible. Moreover, we consider that NTf<sub>2</sub><sup>-</sup> are the main mobile specie in these composite membranes. Basic sites on the PBI structure interact with BMIM<sup>+</sup> cations so their mobility is much slower than that of NTf<sub>2</sub><sup>-</sup> anions, which are mainly responsibly of the charge transport across the membrane by both Grotthuss mechanism by hopping among the network established between BMIM and the polymeric matrix or vehicular mechanism.



**Fig 11.** Temperature dependence of the corrected diffusion coefficient of PBI-IL- $x$  composite membranes.

Thus, since the analysis based on electrode polarization in case of composite membranes with ILs produces an overestimation of the diffusivity and an underestimation of the charge carriers density. It is necessary to correct the diffusivity by a factor  $\frac{n}{n_{total}}$  obtaining a corrected diffusivity value as:

$$D^* = D \frac{n}{n_{total}} \quad (7)$$

being  $D^*$ , the corrected diffusivity and  $D$  the calculated diffusion coefficient from experimental results using the Debye electrode polarization mode (EP) by means of Equation 4. Fig. 11 shows the temperature dependence of the corrected diffusion coefficient of PBI-IL- $x$  composite membranes. From Fig. 11 we can see that the corrected diffusion coefficient values follow a Vogel-Fulcher-Tamman (VFT) correlation, whose fitting parameters are listed in Table 4.

$$\ln D^* = \ln D_{\infty}^* - \frac{m}{T - T_V} \quad (8)$$

**Table 4.** Fitting parameters obtained from the adjust of corrected diffusion coefficient using the VFT equation for PBI-IL-x composite membranes

Membrane	$\ln [D_{\infty}]$ (cm <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> )	m (K)	T <sub>v</sub> (K)
PBI-IL-1	-6.29	271	208
PBI-IL-5	-5.07	970	120
PBI-IL-10	-6.32	365	206
PBI-IL-20	-6.02	177	238
PBI-IL-50	-5.74	334	213

If  $L/L_D \gg 1$  the electrode polarization can be represented by a single Debye relaxation, where the complex dielectric permittivity is given as

$$\varepsilon_{EP}^* = \varepsilon_{\infty} + \frac{\Delta\varepsilon_{EP}}{1+(j\omega\tau_{EP})} \quad (9)$$

being,  $\Delta\varepsilon_{EP} = \varepsilon_{EP} - \varepsilon_{\infty}$ ,  $\omega$  the angular frequency,  $\varepsilon_{EP}$  the permittivity when the electrode polarization is completely built,  $j$  the imaginary unity (i.e.,  $j = \sqrt{-1}$ ), and  $\tau_{EP}$  the electrode polarization relaxation time. When  $\sigma_{dc}$  is lower and frequency of the maximum peak in loss tangent is higher than 1000 Hz, as occurred with these membranes in the range of temperatures under study. Then, the loss tangent obtained from Equation 9, where the real and imaginary parts have been previously separated, can be expressed in terms of:

$$\tan \delta = \frac{\omega\tau_{EP}}{1 + \frac{(\omega\tau_{EP})^2}{M}} \quad (10)$$

Therefore, as previously described [44,72], the frequency at the peak of  $\tan \delta$  in Fig. 9 can be obtained from the fit of loss tangent by the expression:

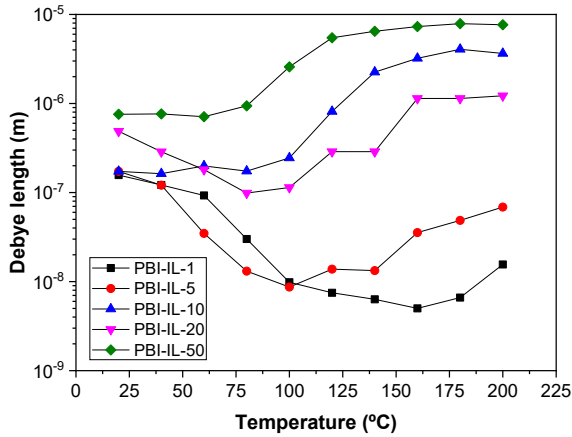
$$\omega_{max}^{\tan \delta} = \frac{M^2}{\tau_{EP}} \quad (11)$$

where the maximum in loss tangent ( $\tan \delta_{max}$ ) can be expressed as:

$$\tan \delta_{max} = \frac{\sqrt{M}}{2} = \sqrt{\frac{L}{8L_D}} \quad (12)$$

and the Debye length ( $L_D$ ) can be written as:

$$L_D = \frac{L}{8(\tan \delta)_{max}^2} \quad (13)$$



**Fig 12.** Variation of the Debye length with temperature for all the samples under study.

The values of the Debye length calculated from Equation 13 are displayed in Fig. 12. It should be noted that the trend for the calculated Debye length is:  $L_D(1\%) < L_D(5\%) < L_D(20\%) < L_D(10\%) < L_D(50\%)$ ,

indicating that conductivity and diffusivity are in correlation with the thickness of Debye length. In this regard, polymeric membranes PBI-IL-x displayed  $L_D$  values in the range between 5–1000 nm. As could be expected, the Debye layer thickness varies with the temperature and reciprocally with the free charge density embedded into the membranes.

#### 4. CONCLUSIONS

In conclusion, PBI composite membranes containing 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide as an organic filler at different loadings have been prepared by casting method. These membranes displayed thermal, mechanical, and chemical stability to be used as polymer electrolyte membranes, reaching conductivities up to  $0.018 \text{ S cm}^{-1}$  at  $160 \text{ }^\circ\text{C}$ . Based on experimental measurements of dielectric permittivity and conductivity from EIS, the ionic diffusion coefficient and free charge density of BMIM-NTf<sub>2</sub> in composite PBI membranes has been determined using a single Debye model relaxation. In addition, the Debye length of the system were calculated. The studied composite PBI membranes containing BMIM-NTf<sub>2</sub> showed a significant increment of dc-conductivity as temperature raises. The conductivity values were obtained from Bode diagrams. Temperature dependence of the dc-conductivity is well described by a Vogel-Fulcher-Tammann equation, where it could also be observed an increment in conductivity with the amount of free ionic liquid. From the values of activation energies obtained from VFT, it is suggesting that the anionic conduction in the films can occurs following two processes, the hopping between the imidazolium units and a vehicle-type mechanism.

From an analysis based on the Eyring's absolute rates theory it was determined that the activation of entropy, and the enthalpy change both

increasing with the loading of IL-like fragments for all samples. It is very interesting that the activation of entropy becomes negative for the films containing 1% and 5% BMIM-NTf<sub>2</sub>. It was interpreted that such values could be related with a decrease in the free volume, as the amount of free IL increases. Debye length was calculated from the parameters of the  $\tan \delta$  fitting. The behaviour of  $L_D$  is correlated with diffusivity and charge carrier's density. The results reported in this paper could contribute to a suitable determination of transport properties in electrochemical system, from dielectric spectroscopy measurements, and to relate several aspects of the characterization and behaviour of the material to the Debye length in the system.

### **Acknowledgements**

This work was sponsored by the Ministerio de Economía y Competitividad (MINECO) under the project ENE/2015-69203-R. The authors acknowledge the Electron Microscopy Service from Universitat Politècnica de València for the use of instruments and staff assistance.

### **REFERENCES**

- [1] T. Sata, Ion exchange membranes: preparation, characterization, modification and application. RSC: Cambridge, United Kingdom, **2004**.
- [2] K. D. Kreuer, J. Membr. Sci., 2001, 185, 29–39.
- [3] Y. Shao, G. Yin, Z. Wang and Y. Gao, J. Power Sources, 2007, 167, 235–242.
- [4] G. Alberti and M. Casciola, Solid State Ionics, **2001**, 145, 3-16.



- [5] Q. F. Li, R. H. He, J. O. Jensen and N. J. Bjerrum, *Chem. Mater.*, **2003**, 15, 4896–4915.
- [6] G. Alberti and M. Casciola, *Annu. Rev. Mater. Res.*, **2003**, 33, 129–54.
- [7] T. Kim, Y. W. Choi, C. S. Kim, T. H. Yanga and M. N. Kim, *J. Mater. Chem.*, **2011**, 21, 7612–7621.
- [8] K. Matsumoto, T. Higashihara and M. Ueda, *Macromolecules*, **2009**, 42, 1161–1166.
- [9] T. Ko, K. Kim, B. K. Jung, S. H. Cha, S. K. Kim and J. C. Lee, *Macromolecules*, **2015**, 48, 1104–1114.
- [10] Y. P. Zhang, M. Z. Yue and Y. Chen, *Adv. Mater. Res.*, **2011**, 239–242, 3032–3038.
- [11] H.R. Allcock, R.M. Wood, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, 2006, 44, 2358–2368.
- [12] Z. Li, W. Dai, L. Yu, J. Xi, X. Qiu and L. Chen, *J. Power Sources.*, 2014, 57, 221–229.
- [13] R. Haider, Y. Wen, Z.-F. Ma, D. P. Wilkinson, L. Zhang, Xi. Yuan, S. Song and J. Zhang, *Chem. Soc. Rev.*, **2021**, 50, 1138–1187.
- [14] S. S. Araya, F. Zhou, V. Liso, S. L. Sahlin, J. R. Vang, S. Thomas, X. Gao, C. Jeppesen and S. K. Kaer, *Int. J. Hydrog. Energy*, **2016**, 41, 21310–21344.
- [15] K. A. Perry, K. L. More, E. A. Payzant, R. A. Meisner, B. G. Sumpter and B. C. Benicewicz, *J. Polym. Sci. B*, **2014**, 52, 26–35.
- [16] F. Mack, K. Aniol, C. Ellwein, J. Kerres and R. Zeis, *J. Mater. Chem. A*, **2015**, 3, 10864–10874.

- [17] J. Escorihuela, A. García-Bernabé, A. Montero, A. Andrio, O. Sahuquillo, E. Giménez and V. Compañ, *Polymers*, **2019**, 11, 1182.
- [18] J. Kim, K. Kim, T. Ko, J. Han and J. C. Lee, *Int. J. Hydrog. Energy*, **2021**, 46, 12254–12262.
- [19] I. Fuentes, A. Andrio, A. Garcia-Bernabé, J. Escorihuela, C. Viñas, F. Teixidor and V. Compañ, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2018**, 20, 10173–10184.
- [20] J. Escorihuela, Ó. Sahuquillo, A. García-Bernabé, E. Giménez and V. Compañ, *Nanomaterials*, **2018**, 8, 775.
- [21] J. Escorihuela, J. Olvera-Mancilla, L. Alexandrova, L. F. del Castillo and V. Compañ, *Polymers*, **2020**, 12, 1861.
- [22] T. Yamamoto, R. Matsubara and T. Nohira, *J. Chem. Eng. Data*, **2021**, 66, 1081–1088.
- [23] Y. Tu, H. Yu, W. He, Z. Zhou, W. Liu, F. Zhang, Y. Qu and Z. Ren, *Separ. Purif. Tech.*, **2021**, 266, 118596.
- [24] L. González-Mendoza, J. Escorihuela, B. Altava, M. I. Burguete and S. V. Luis, *Org. Biomol. Chem.*, **2015**, 13, 5450–5459.
- [25] A. Valls, B. Altava, M. I. Burguete, J. Escorihuela, V. Martí-Centelles and S. V. Luis, *Org. Chem. Front.*, **2019**, 6, 1214–1225.
- [26] L. González-Mendoza, B. Altava, M. I. Burguete, J. Escorihuela, E. Hernando, S. V. Luis, R. Quesada and C. Vicent, *RSC Adv.*, **2015**, 5, 34415–34423.
- [27] S. Afshar, H. A. Zamani and H. Karimi-Maleh, *J. Pharm. Biomed. Anal.*, **2020**, 188, 113393.

- [28] S. Rogalsky, J. F. Bardeau, S. Makhno, O. Tarasyuk, N. Babkina, T. Cherniavska, M. Filonenko and K. Fatyeyeva, *Mat. Tod. Chem.*, **2021**, 20, 100453.
- [29] K. Hooshyari, M. Javanbakht and M. Adibi, *Int. J. Hydrog. Energy*, **2016**, 41, 10870–10883.
- [30] E. van de Ven, A. Chairuna, G. Merle, S. P. Benito, Z. Borneman and K. Nijmeijer, *J. Power Sources*, **2013**, 222, 202–209.
- [31] B. Niu, S. Luo, C. Lu, W. Yi, J. Liang, S. Guo, D. Wang, F. Zeng, S. Duan, Y. Liu, L. Zhang and B. Xu, *Solid State Ionics*, **2021**, 361, 11556.
- [32] P. R. Sorensen and T. Jacobsen, *Electrochim. Acta*, **1982**, 27, 1671–1675
- [33] M. Watanabe, K. Sanui and N. Ogata, *J. Appl. Phys.*, **1985**, 57, 123.
- [34] M. Watanabe, S. Nagano, K. Sanui and N. Ogata, *Solid State Ionics*, **1988**, 28–30, 911–917.
- [35] H. Schütt, *Solid State Ionics*, **1994**, 70–71, 505–510.
- [36] V. Compañ, S. Mollá, E. García-Verdugo, S. V. Luis and M. I. Burguete, *J. Non-Cryst. Solids*, **2012**, 358, 1228-1237.
- [37] I. Fuentes, A. Andrio, F. Teixidor, C. Viñas and V. Compañ, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2017**, 19, 15177–15186.
- [38] A. Andrio, S. I. Hernández, C. García-Alcántara, L. F. del Castillo, V. Compañ and I. Santamaría-Holek, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2019**, 21, 12948–12960.

- [39] B. Altava, V. Compañ, A. Andrio, L. F. del Castillo, S. Mollá, M. I. Burguete, E. García-Verdugo and S. V. Luis, *Polymer*, **2015**, 72, 69–81.
- [40] A. García-Bernabé, A. Rivera, A. Granados, S. V. Luis and V. Compañ, *Electroch. Acta*, **2016**, 213, 887–897.
- [41] A. García-Bernabé, V. Compañ, M. I. Burguete, E. García-Verdugo, N. Karbass, S. V. Luis and E. Riande, *J. Phys. Chem. C*, **2010**, 114, 7030–7037.
- [42] A. Munar, A. Andrio, R. Iserte and V. Compañ, *J. Non-Cryst. Sol.*, **2011**, 357, 3064–3069.
- [43] J. Vega, A. Andrio, A. A. Lemus, L. F. Del Castillo and V. Compañ, *Electrochim. Acta*, **2017**, 258, 153–166.
- [44] R. J. Klein, S. Zhang, S. Duo, B. H. Jones, R. H. Colby and J. Runt, *J. Chem. Phys.*, **2006**, 124, 144903.
- [45] T. M. W. J.; Bandara, M. A. K. L. Dissanayake, I. Albinsson and B. E. Mellander, *Sol. Stat. Ion.*, **2011**, 189, 63–68.
- [46] J. R. Macdonald, *Phys. Rev.*, **1953**, 92, 4–17.
- [47] R. Coelho, *Rev. Phys. Appl.*, **1983**, 18, 137–146.
- [48] T. S. Sørensen and V. Compañ, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1995**, 91, 4235–4250.
- [49] V. Compañ, T. S. Sørensen, R. Diaz-Calleja and E. Riande, *J. Appl. Phys.*, **1996**, 79, 403–411.
- [50] A. K. Jonscher, *Nature*, **1977**, 267, 673–679
- [51] A. K. Jonscher, *Dielectric Relaxation in Solids*, Chelsea Dielectric Press Limited, London, United Kingdom, **1983**.

- [52] I. Fuentes, A. Andrio, A. Garcia-Bernabé, J. Escorihuela, C. Viñas, F. Teixidor and V. Compañ, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2018**, 20, 10173–10184.
- [53] A. Barjola, J. Escorihuela, A. Andrio, E. Giménez and V. Compañ, *Nanomaterials*, **2018**, 8, 1042.
- [54] Y. Wang, F. Fan, A. L. Agapov, T. Saito, J. Yang, X. Yu, K. Hong, J. Mays and A. P. Sokolov, *Polymer*, **2014**, 55, 4067–4076.
- [55] J. Olvera-Mancilla, J. Escorihuela, L. Alexandrova, A. Andrio, A. García-Bernabé, L. F. del Castillo and V. Compañ, *Soft Matter*, **2020**, 16, 7624–7635.
- [56] S. Saber, B. Marí, A. Andrio, J. Escorihuela, N. Khattab, A. Eid, A. E. Nahrawy, M. Abo Aly and V. Compañ, *Nanomaterials*, **2021**, 11, 1093.
- [57] S. H. Kim, J. W. Seo and U. S. Shin, *B. Kor. Chem. Soc.*, **2015**, 36, 643–649.
- [58] K. Hanke, M. Kaufmann, G. Schwaab, M. Havenith, C. T. Wolke, O. Gorlova, M. A. Johnson, B. Prasad Kar, W. Sander and E. Sanchez-Garcia, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2015**, 17, 8518–8529.
- [59] S. Wang, C. J. Zhao, W. J. Ma, G. Zang, Z. G. Liu, J. Ni, M. Y. Li, N. Zang and H. Na, *J. Membr. Sci.*, **2012**, 411, 54–63.
- [60] Y. Cao and M.T. Tiancheng, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2014**, 53, 8651–8664.
- [61] R. Mejri, J. C. Dias, A. C. Lopes, S. Bebes-Hentati, M. M. Silva, G. Botelho, A. Mao de Ferro, J. M. M. S. Esperança, A. Maceiras, J. L. Lazas, J. L. Vilas, L. M. León and S. Lanceros-Mendez, *Eur. Polym. J.*, **2015**, 71, 304–313.

- [62] X. Song, L. Ding, L. Wang, M. He and X. Han, *Electrochim. Acta*, **2019**, 295, 1034–1043.
- [63] H. Chen, S. Wang, J. Li and F. Liu, *J. Taiw. Inst. Chem. Eng.* **2019**, 95, 185–194.
- [64] J. Escorihuela, A. García-Bernabé, Á. Montero, Ó. Sahuquillo, E. Giménez and V. Compañ, *Polymers*, **2019**, 11, 732.
- [65] J. Escorihuela, A. García-Bernabé and V. Compañ, *Polymers*, **2020**, 12, 1374.
- [66] D. Valverde, A. García-Bernabé, A. Andrio, E. García-Verdugo, S.V. Luis and V. Compañ, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2019**, 21, 17923-17932.
- [67] X. Wang, Y. Wang, M.A. Silver, D. Gui, Z. Bai, Y. Wang, W. Liu, L. Chen, J. Diwu, Z. Chaia and S. Wang, *Chem. Commun.*, **2018**, 54, 4429-4432.
- [68] K.P. Devproshad, R. McCreery and K. Karanb, *J. Electrochem. Soc.*, **2014**, 161, F1395-F1402.
- [69] J. Otomo, L. Minagawa, C. J. Wen, K. Eguchi and H. Takahashi, *Sol. Stat. Ion.*, **2003**, 156, 357-369.
- [70] E. M. Trukhan, *Sov. Phys. Solid State (Engl. Transl.)*, **1963**, 4, 2560-2570.
- [71] V. Compañ, J. Escorihuela, J. Olvera, A. García-Bernabé and A. Andrio, *Electrochim. Acta*, **2020**, 354, 136666.
- [72] T.S. Sørensen, V. Compañ and R. Diaz-Calleja, *J. Chem Soc. Faraday Trans.*, **1996**, 92, 1947–1957.

## CONCLUSIONES





El principal objetivo al plantear esta tesis fue la síntesis y caracterización de membranas poliméricas capaces de operar potencialmente en pilas de combustible de temperaturas intermedias, incidiendo especialmente en el estudio de los parámetros asociados a la conductividad iónica.

Incrementar la temperatura de trabajo de las celdas de combustible de membrana polimérica es una cuestión fundamental en el desarrollo de este tipo de dispositivos. Siendo la membrana que actúa como electrolito el principal condicionante para conseguir este objetivo. En este trabajo de tesis se han sintetizado membranas poliméricas basadas en dos tipos de polímeros. Por un lado, se obtuvieron membranas base SPEEK dopadas con ZIF-8, ZIF-67 y con una mezcla de ambos (ZIF-mixto). Por otro lado, se han sintetizado membranas basadas en PBI las cuales han sido dopadas con el líquido iónico (BMIM-NTf<sub>2</sub>).

Con el objetivo de aumentar la temperatura de operación de las membranas de base SPEEK se doparon con los ZIFs señalados previamente en diferentes proporciones 1, 3, 5 y 10% peso.

La adición de ZIFs aumentó los valores de adsorción de agua desde el 30% para la membrana de SPEEK puro hasta alcanzar un máximo de 51% al porcentaje de 10% peso para la membrana dopada con ZIF-mixto. En el caso de las membranas formadas con ZIF-8 y ZIF-67 el valor máximo se alcanzó al porcentaje del 5% peso. El módulo elástico y la resistencia máxima siguieron la misma tendencia pasando de 1.5 GPa y 95 MPa respectivamente para la membrana de SPEEK puro a 2.2 GPa y 123 MPa para la de SPEEK-ZIF mixto 10% peso demostrando el refuerzo efectivo de las propiedades mecánicas de las membranas aportado por las cargas añadidas.

Sin embargo, el parámetro que puede afectar de una manera más determinante al desempeño de una celda de combustible, relativo a la membrana es la conductividad protónica. En este sentido, las membranas dopadas con ZIFs mejoraron ostensiblemente los valores de conductividad ofrecidos por las membranas de SPEEK sin cargas. Las membranas de SPEEK puro mostraron un valor de  $2.00 \times 10^{-4}$  S/cm a 80 °C no pudiendo trabajar a temperaturas superiores a esta debido a los problemas asociados a este tipo de membranas comentados previamente. Por su parte, las membranas compuestas mejoraron en todos los casos los valores de conductividad respecto de SPEEK puro y para todos los porcentajes de carga. Los valores de conductividad protónica ofrecieron una dependencia inversa con el porcentaje de ZIF añadido siendo las membranas con un porcentaje de carga de 1% peso las que más altos valores de conductividad protónica alcanzaron.

Para un mismo porcentaje de carga la relación de la conductividad con la temperatura fue de tipo Arrhenius, hasta alcanzar su valor máximo a 100 °C, siendo este de  $2.9 \times 10^{-2}$ ,  $1.5 \times 10^{-2}$  y  $1.6 \times 10^{-2}$  S/cm para las membranas de SPEEK-ZIF mixto, SPEEK-ZIF-8 Y SPEEK-ZIF-67 1% respectivamente. A partir de esa temperatura debido a la deshidratación de la membrana el valor comienza a decaer, mostrando a 120 °C, los valores de  $8.5 \times 10^{-3}$ ,  $2.5 \times 10^{-3}$  y  $1.6 \times 10^{-3}$  S/cm para las membranas de SPEEK-ZIF mixto, SPEEK-ZIF-8 Y SPEEK-ZIF-67 1% respectivamente, resultados todavía superiores en un orden de magnitud al valor máximo alcanzado a 80 °C por las membranas de SPEEK puro.

El estudio del mecanismo de la conductividad protónica en este tipo de membranas se llevó a cabo en profundidad. De los valores obtenidos para la energía de activación de las membranas los cuales fueron inferiores a 0.4 eV se pudo deducir un mecanismo de tipo Hopping o Grotthuss, donde las partículas de ZIF participan de este proceso de

conducción formando una red de enlaces de hidrógeno junto a los grupos sulfónicos de las cadenas poliméricas. Esta red permite la conducción protónica incluso con valores bajos de humedad, lo que no sucede en las membranas de SPEEK puro o Nafion® que requieren valores altos de humedad para mantener la conducción protónica. De esta forma las membranas dopadas con ZIF pueden ofrecer mejores valores de conductividad a temperaturas elevadas donde la deshidratación de la membrana ya se ha producido en el caso de las membranas de SPEEK puro.

El modelo desarrollado por Bandara-Mellander en base a la polarización de electrodos se empleó para obtener valores para los coeficientes de difusión, movilidad y densidad de portadores de carga. Los resultados obtenidos mostraron la dependencia de estos valores respecto de la naturaleza de la carga y sus interacciones con la matriz polimérica.

Los resultados de monocelda en las membranas de SPEEK-ZIF-67 indicaron una mejora de la estabilidad de las membranas consiguiendo ampliar su temperatura de trabajo por encima de 100 °C, en el rango de temperaturas intermedias. Asimismo, los desempeños obtenidos superaron ampliamente los alcanzados por las membranas de SPEEK puras en todas las composiciones y temperaturas ensayadas. El valor más alto para las densidades de potencia de las membranas compuestas se obtuvo a 100 °C para todos los porcentajes de carga. Por el contrario, la membrana de SPEEK sin cargas no pudo trabajar a temperaturas superiores a 80 °C.

El mejor resultado se obtuvo para la membrana de SPEEK-ZIF-67 3% siendo este de 49,67 mW/cm<sup>2</sup> frente al valor máximo presentado por la membrana de SPEEK puro de 30,61 mW/cm<sup>2</sup>. Es importante destacar que las membranas con ZIFs ofrecieron a 120 °C valores superiores a los de las membranas de Nafion® 117, utilizadas como referencia.

Además, las membranas SPEEK dopadas con ZIF-67 mostraron una mayor capacidad para trabajar como electrolito polimérico en PEMFC a temperaturas intermedias por encima de 100 °C frente al material estándar de Nafion®.

Con el objetivo de mejorar los inconvenientes del dopado con ácido fosfórico, en este trabajo se han preparado membranas basadas en PBI dopadas con el líquido iónico BMIM-NTf<sub>2</sub> a diferentes porcentajes de carga.

Los valores de la conductividad a 160 °C mostraron la idoneidad de las membranas de PBI-BMIM-NTf<sub>2</sub> como electrolito polimérico de alta temperatura, pasando de un valor de  $2.41 \times 10^{-12}$  S/cm para el PBI puro a un valor de  $1.8 \times 10^{-2}$  S/cm para la membrana de PBI-LI-50. La conductividad de estas membranas se mostró a 160 °C dependiente del contenido de líquido iónico ofreciendo a partir de un 10% de carga valores del  $10^{-2}$  S/cm, los cuales ya pueden ser considerados adecuados para actuar como electrolito polimérico en pilas de combustible. Por tanto, las membranas preparadas en este trabajo a partir de PBI dopadas con BMIM-NTf<sub>2</sub> ofrecen valores de conductividad a alta temperatura del mismo orden que las membranas de PBI dopadas con ácido fosfórico evitando a su vez los problemas de degradación y lixiviación derivados de la utilización de dicho ácido.

Del estudio de la relación de la conductividad con la temperatura se puede deducir para estas membranas una dependencia de tipo Vogel-Fulcher-Tammam (VFT) Los valores de las energías de activación indican un mecanismo para la conducción mixto fundamentalmente de tipo Grotthuss, pero también con participación del mecanismo tipo vehicular, donde los cationes del líquido iónico interaccionan con los sitios básicos de las cadenas poliméricas y los aniones participan del proceso de conducción.

Se empleó el modelo de Truckham basado en la polarización de electrodos para obtener los valores de la difusividad y densidad de portadores de carga. Como es conocido los valores obtenidos con este modelo para la difusividad están un poco sobreestimados por lo que se aplicó sobre ellos un coeficiente corrector que nos ofreció los valores finales corregidos. La dependencia de estos con la temperatura fue de tipo VFT mostrando la misma tendencia que la conductividad.

Por último, se calculó la longitud de Debye para las membranas. De los resultados obtenidos se concluye que la longitud de Debye varía de forma directa con la temperatura y de forma inversa con la densidad de portadores presente en la membrana. Indicando la relación de la conductividad y la difusividad con el espesor de la longitud de Debye.

Las membranas basadas en PBI-BMIM-NTf<sub>2</sub> han mostrado características adecuadas para su evaluación como electrolito polimérico para pilas de combustible de temperatura intermedia en posteriores ensayos de monocelda. Quedando este punto para trabajos futuros dependientes del desarrollo de esta tesis.









**ANEXO 1.1**

$$\frac{\partial \varepsilon''}{\partial \omega} = 0 = \varepsilon_R \left( \frac{\omega \tau M^2}{1 + (\omega \tau M)^2} \right)$$

$$\frac{\partial \varepsilon''}{\partial \omega} = 0 = \frac{[1 + (\omega \tau M)^2] - 2(\omega \tau M)^2}{[1 + (\omega \tau M)^2]^2}$$

$$1 = (\omega \tau M)^2$$

$$\frac{1}{\omega_c} = \tau M$$

$$\tau_c = \tau M$$

**ANEXO 1.2**

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}$$

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon_R \left( \frac{\omega \tau M^2}{1 + (\omega \tau M)^2} \right)}{\varepsilon_R \left( 1 + \frac{M}{1 + (\omega \tau M)^2} \right)}$$

asumiendo  $M \gg 1$

$$\tan \delta = \frac{\omega \tau M^2}{(\omega \tau M)^2 + M}$$

finalmente

$$\tan \delta = \frac{\omega \tau M}{1 + (\omega \tau)^2 M}$$

**ANEXO 1.3**

$$\frac{\partial \tan \delta}{\partial \omega} = 0 = \frac{\omega \tau M}{1 + (\omega \tau)^2 M}$$

$$\frac{\partial \tan \delta}{\partial \omega} = 0 = \frac{\tau M + \omega^2 \tau^3 M^2 - 2\omega^2 \tau^3 M^2}{[1 + (\omega \tau)^2 M]^2}$$

$$\tau M = \omega^2 \tau^3 M^2$$

$$1 = \omega^2 \tau^2 M$$

$$\frac{1}{\omega_m} = \tau M^{1/2}$$

$$\tau_m = \tau M^{1/2}$$

**ANEXO 1.4**

$$\frac{\partial \tan \delta}{\partial \omega} = 0 = \frac{\omega \tau_c}{1 + \frac{(\omega \tau_c)^2}{M}}$$

$$\frac{\partial \tan \delta}{\partial \omega} = 0 = \frac{1 + \frac{(\omega \tau_c)^2}{M} - 2 \frac{(\omega \tau_c)^2}{M}}{\left(1 + \frac{(\omega \tau_c)^2}{M}\right)^2}$$

$$M = \omega^2 \tau_c^2$$

$$\frac{M^{1/2}}{\omega_m} = \tau_c$$

$$\tau_c = \tau_m M^{1/2}$$

### ANEXO 1.5

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}$$

$$\tan \delta = \frac{\frac{\varepsilon_s - \varepsilon_R (\omega\tau_c)^\alpha \operatorname{sen} \frac{\pi\alpha}{2}}{1 + 2(\omega\tau_c)^\alpha \cos \frac{\pi\alpha}{2} + (\omega\tau_c)^{2\alpha}}}{\varepsilon_R + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_R (1 + (\omega\tau_c)^\alpha \cos \frac{\pi\alpha}{2})}{1 + 2(\omega\tau_c)^\alpha \cos \frac{\pi\alpha}{2} + (\omega\tau_c)^{2\alpha}}}$$

dividiendo por  $(\varepsilon_s - \varepsilon_R)$  y considerando  $M = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_R)}{\varepsilon_R}$

$$\tan \delta = \frac{(\omega\tau_c)^\alpha \operatorname{sen} \frac{\pi\alpha}{2}}{\frac{1}{M} [1 + 2(\omega\tau_c)^\alpha \cos \frac{\pi\alpha}{2} + (\omega\tau_c)^{2\alpha}] + [1 + (\omega\tau_c)^\alpha \cos \frac{\pi\alpha}{2}]}$$

asumiendo  $M \gg 1$

$$\tan \delta = \frac{(\omega\tau_c)^\alpha \operatorname{sen} \frac{\pi\alpha}{2}}{1 + (\omega\tau_c)^\alpha \cos \frac{\pi\alpha}{2} + \frac{(\omega\tau_c)^{2\alpha}}{M}}$$

### ANEXO 1.6

$$\frac{\partial \tan \delta}{\partial \omega} = 0 = \frac{(\omega\tau_c)^\alpha \operatorname{sen} \frac{\pi\alpha}{2}}{1 + (\omega\tau_c)^\alpha \cos \frac{\pi\alpha}{2} + \frac{(\omega\tau_c)^{2\alpha}}{M}}$$

$$\frac{\partial \tan \delta}{\partial \omega} = \frac{\alpha \tau_c^\alpha \omega^{\alpha-1} \operatorname{sen} \frac{\pi\alpha}{2} \left[ 1 + (\omega\tau_c)^\alpha \cos \frac{\pi\alpha}{2} + \frac{(\omega\tau_c)^{2\alpha}}{M} \right] - (\omega\tau_c)^\alpha \operatorname{sen} \frac{\pi\alpha}{2} \left[ \alpha \tau_c^\alpha \omega^{\alpha-1} \cos \frac{\pi\alpha}{2} + \frac{2\alpha \tau_c^{2\alpha} \omega^{2\alpha-1}}{M} \right]}{\left[ 1 + (\omega\tau_c)^\alpha \cos \frac{\pi\alpha}{2} + \frac{(\omega\tau_c)^{2\alpha}}{M} \right]^2}$$

$$1 + \frac{(\omega\tau_c)^{2\alpha}}{M} = 2 \frac{(\omega\tau_c)^{2\alpha}}{M}$$

$$1 = \frac{(\omega\tau_c)^{2\alpha}}{M}$$

$$\frac{1}{\omega_m} = \frac{\tau_c}{M^{1/2\alpha}}$$

$$\tau_c = \tau_m M^{1/2\alpha}$$



