

# DESARROLLO DE COPOLÍMEROS DE TETRAZOL - SÍNTESIS Y APLICACIÓN EN ELECTROLITOS

*Data de aceite: 02/08/2023*

### **Luciano da Silva**

Centro de Investigación en Química  
Aplicada, Blvd  
Saltillo, Coah, Mexico

### **Eduardo Ramírez Vargas**

Centro de Investigación en Química  
Aplicada, Blvd  
Saltillo, Coah, Mexico

### **Roberto Benavides**

Centro de Investigación en Química  
Aplicada, Blvd  
Saltillo, Coah, Mexico

### **Diana Morales-Acosta**

Centro de Investigación en Química  
Aplicada, Blvd  
Saltillo, Coah, Mexico

### **Juan Guillermo Martínez-Colunga**

Centro de Investigación en Química  
Aplicada, Blvd  
Saltillo, Coah, Mexico

### **Karla Fabiola Rodríguez Ramírez**

Centro de Investigación en Química  
Aplicada, Blvd  
Saltillo, Coah, Mexico

### **Orlando Castro Reyna**

Centro de Investigación en Química  
Aplicada, Blvd

Saltillo, Coah, Mexico

### **Rachel Faverzani Magnago**

Programa de Pós-Graduação em Ciências  
Ambientais, Universidade do Sul de Santa  
Catarina  
Palhoça, Santa Catarina, Brasil

### **Adriano da Silva**

Universidade Federal de Santa Catarina,  
Trindade, Florianópolis, Santa Catarina,  
Brasil

### **Saúl Sanchez-Valdes**

Centro de Investigación en Química  
Aplicada, Blvd  
Saltillo, Coah, Mexico.

**RESUMEN:** Se reporta el método de síntesis y caracterización de un copolímero de estireno-vinil tetrazol (StVTz) en diferentes relaciones molares (50:50, 60:40, 70:30, 80:20 y 90:10). Los nuevos copolímeros se prepararon a partir de un copolímero de estireno-co-acrilonitrilo sintetizado previamente, seguido de una reacción de cicloadición 1,3-dipolar de Huisgen para obtener los copolímeros de estireno-tetrazol. Los copolímeros se caracterizaron mediante espectroscopia infrarroja transformada

de Fourier (FT-IR), análisis de espectroscopia de resonancia magnética nuclear  $^1\text{H}$  (RMN  $^1\text{H}$ ) y peso molecular. Las membranas se prepararon adicionalmente mediante el método de fundición y la morfología se reveló mediante microscopía de fuerza atómica (AFM). Las propiedades térmicas se evaluaron por calorimetría diferencial de barrido (DSC) y por análisis termogravimétrico (TGA), y las propiedades iónicas por medio del valor de la capacidad de intercambio iónico (IEC) obtenido de medidas de titulación y por consumo de agua (WU). El contenido de agua (WC) presente también fue determinado por TGA. El comportamiento electroquímico fue seguido por espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS). El análisis morfológico por microscopía de fuerza atómica demuestra la presencia de una sola fase con rugosidad proporcional a la hidratación. No se observó relación entre WU, IEC y WC con la composición del copolímero; sin embargo, se encontró una correlación entre la conductividad iónica y el porcentaje de agua ligada en la membrana. Los resultados de conductividad iónica para copolímeros contemplan una potencial aplicación de esta clase de compuestos como membranas en celdas de combustible.

## 1 | INTRODUCCIÓN

Las pilas de combustible son dispositivos electroquímicos que convierten la energía química de un combustible directamente en energía eléctrica. Estos sistemas tienen una mayor eficiencia eléctrica ( $> 60\%$ ) en comparación con otros sistemas de generación de energía convencionales, como generador de turbina ( $30\text{-}40\%$ ), motor alternativo ( $\sim 35\%$ ), fotovoltaica ( $6\text{-}20\%$ ) y turbinas eólicas ( $25\%$ ) [1]. Además de una excelente eficiencia de conversión de energía, estos dispositivos tienen ventajas como flexibilidad de combustible, funcionamiento sin ruido y construcción modular [2]. Esta versatilidad de características permite la aplicación desde dispositivos electrónicos portátiles residenciales, incluso en procesos de generación de electricidad fuera de la red en áreas remotas, navales y espaciales.

El tipo de electrolito utilizado en la Pila de Combustible permite clasificar los diferentes tipos de sistemas. Entre todos los tipos de celdas de combustible demostrados hasta el momento, se encuentran las celdas de combustible de membrana de intercambio de protones (PEMFC), sistemas que utilizan membranas poliméricas como electrolitos, consideradas las mejores candidatas para la próxima generación de vehículos eléctricos [3-10].

Se han utilizado diferentes tipos de polímeros para preparar electrolitos sólidos para pilas de combustible. Los ejemplos de electrolitos incluyen polímeros sulfonados, dopados e incluso compuestos. Estos materiales tienen la característica de tener grupos ácidos orgánicos o inorgánicos, responsables de la conductividad iónica en el material [11]. Se han evaluado muchos sistemas heterocíclicos [12], sin embargo, se sabe muy poco sobre el sistema tetrazol. Los tetrazoles se utilizan a menudo como sustitutos isostéricos resistentes al metabolismo de los ácidos carboxílicos en la síntesis de análogos de química médica impulsada por la relación estructura-actividad (SAR) [13]. El gran interés en los

derivados del tetrazol se debe a las características electrónicas de los átomos de nitrógeno que les confieren actividad biológica, alta termoestabilidad [14-17] y buena solubilidad en diversos solventes [18]. Sus aplicaciones van desde material biocompatible [19], derivados organometálicos [20], grupo de anclaje para colorante y coadsorbente para celdas solares sensibilizadas por colorante (DSSC) [21], membrana para adsorción de metales pesados [22], hasta polielectrolitos [23] .

Las actividades de investigación en los electrolitos de polímeros conductores de protones sólidos pueden aumentar drásticamente debido a una posible aplicación del grupo tetrazol en PEMFC. Las membranas de copolímero sulfonado hidratado, como Nafion®, tienen éxito en la aplicación de celdas de combustible [24]; sin embargo, estas membranas tienen algunas debilidades que incluyen problemas de gestión del agua, alto costo del material y alto cruce de metanol, que han ralentizado las aplicaciones industriales generalizadas [25]. Se han producido varios sistemas PEMFC alternativos para superar los inconvenientes de los materiales a base de ácido perfluorosulfónico [26].

La estructura de difusión en los sistemas que contienen el heterociclo de tetrazol consiste en la transferencia intermolecular de protones y la reorganización estructural, mediante un proceso de formación y ruptura de enlaces de hidrógeno, como se ha mencionado [27]. Estos resultados demuestran que el heterociclo se comporta como un conductor protónico de estado sólido sin necesidad de medios líquidos. En este sentido, el sistema de heterociclo como los tetrazoles, por ejemplo, sería el mejor grupo para la transferencia de protones, porque los tetrazoles tienen cuatro átomos de nitrógeno y tautómeros similares también. Posiblemente, pueden proporcionar un mecanismo superior que conduce a una mayor conductividad de protones para los PEM. Recientemente, se han informado diseños de PEM de tetrazol [28-30].

Los polímeros de cadena lateral de N-heterociclo, como el poli(5-vinil tetrazol) y sus copolímeros [31], son un tipo de nuevos materiales conductores de protones anhidros. La columna vertebral del polímero es el componente alifático, que mejora la solubilidad y las propiedades de preparación del copolímero.

## 2 | EXPERIMENTAL

### 2.1 Información general

Los solventes y productos químicos usados se compraron de Sigma-Aldrich, Fisher Scientific o TCI-America y se usaron tal como se recibieron. El estireno (St, 99 %, Aldrich) se purificó lavando minuciosamente con NaOH acuoso al 20 % y con agua destilada para eliminar los inhibidores; también se secó durante varias horas con CaCl<sub>2</sub> y se destiló a temperatura mínima aplicando presión reducida en atmósfera de nitrógeno [32]. El acrilonitrilo (AN, >99 %) se destiló a presión normal y el efluente a 77–78 °C se recogió y

almacenó en un refrigerador con sulfato de magnesio. El iniciador de peróxido de benzoilo (BPO) se disolvió en diclorometano ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) a temperatura ambiente y luego se precipitó agregando un volumen igual de metanol (MeOH) [32]. Los cristales formados se filtraron y secaron a temperatura ambiente al vacío durante 24 h. BPO, St y AN se almacenaron en condiciones de oscuridad a aproximadamente 4 °C antes de su uso. La azida de sodio ( $\text{NaN}_3$ , >97 %) y el cloruro de amonio ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ , >99,5 %) se adquirieron de Sigma-Aldrich.

Los espectros infrarrojos de transformada de Fourier de reflectancia total atenuada (ATR/FT-IR) se registraron en un espectrofotómetro Thermo Nicolet, Nexus 470 FT-IR con software Omnic 7.2. El compuesto investigado se colocó en su forma de polvo o película sobre un cristal de germanio y se colocó una sonda de presión en una posición para aplicar radiación infrarroja. Los espectros de RMN  $^1\text{H}$  se registraron usando un espectrómetro Bruker Avance 3, que opera en frecuencias de 400 MHz. El peso molecular de los copolímeros se midió en un cromatógrafo de permeación en gel (GPC) ALLIANCE 2695 Waters equipado con un detector de índice de refracción Waters 2414. Se utilizó tetrahidrofurano (THF) grado HPLC como fase móvil a 30 °C, que se bombeó a 1,0 mL/min mediante dos columnas C mixtas lineales. El GPC se calibró utilizando 10 estándares de poliestireno con pesos moleculares que oscilaban entre 580 y  $2,6 \times 10^6$  g/mol, y el tiempo de análisis fue de 28 min. Las muestras consistieron en la solución de polímero a una concentración de 1 mg/mL, filtrada a través de un filtro de PTFE (tamaño de poro 0,45 mm).

Las mediciones de calorimetría diferencial de barrido (DSC) se realizaron en un analizador térmico TA Instruments 2920, en el rango de temperatura de 30 a 250 °C y una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, en atmósfera de  $\text{N}_2$  y utilizando aproximadamente 10 mg de muestra. Todas las muestras fueron sometidas a un ciclo de calentamiento-enfriamiento-calentamiento (30 – 250 °C) para evaluar la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ). Los análisis termogravimétricos se realizaron en un instrumento Linseis STA PT 1000, desde temperatura ambiente hasta 700 °C, con una rampa de calentamiento de 10 °C/min en atmósfera de nitrógeno; a partir de termogramas, los valores de contenido de agua (WC) se calcularon considerando el paso de pérdida de masa de agua.

También se calculó la capacidad de retención de agua (WU) para cada membrana. Muestras secas de membranas con dimensiones de 2 x 2 cm se pesaron en una balanza analítica y luego se sumergieron durante 24 h en agua destilada. Se limpiaron con papel absorbente y se volvieron a pesar. El porcentaje de retención de agua (WU) se evaluó comparando los pesos antes y después de la inmersión en agua multiplicados por cien. También se evaluó la capacidad de intercambio iónico (IEC) de las membranas de la siguiente manera: las membranas se sumergieron en una solución de HCl 1 M durante 24 h, para la protonación completa y luego se enjuagaron con agua destilada para eliminar el exceso de ácido. El monitoreo se realizó tituló con una solución de NaOH 0,01 M utilizando un indicador de cambio de color. El IEC se calculó a través de la ecuación 1 (Ec. 1) [33]:

$$IEC = (V \times M) / W \text{ (Eq.1)}$$

Donde  $V$  representa el volumen de la solución de titulación utilizada hasta el equilibrio,  $M$  es la concentración de la solución utilizada en la titulación y  $W$  es el peso de la muestra de polímero seca. Los valores de IEC obtenidos también se utilizaron para calcular la concentración de carga fija ( $C_A^m$ ) dividiéndolos por la absorción de agua (IEC/WU) [34,35].

## 2.2 Síntesis

### 2.2.1 Síntesis de StAN – Procedimiento general

Los copolímeros de poli(estireno-co-acrilonitrilo) (StAN) se sintetizaron con diferentes relaciones molares: StAN-1 (50-50 % mol), StAN-2 (60-40 % mol), StAN-3 (70-30 % mol), StAN-4 (80-20 % mol), StAN-5 (90-10 % mol).

**Para la síntesis de StAN-1**, se añadieron estireno (10 g, 96,2 mmol) y acrilonitrilo (5,1 g, 96,2 mmol) a un matraz de tres bocas de 250 mL equipado con agitación mecánica, calentando bajo atmósfera de nitrógeno. La mezcla se agitó durante 15 min a temperatura ambiente y luego se añadió BPO (0,021 g, 0,0865 mmol) y la mezcla se calentó a 70 °C durante 4 h. La mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente, se disolvió en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y se vertió en 100 ml de metanol. La mezcla se filtró, el sólido blanco obtenido se lavó varias veces con agua y finalmente se secó al vacío. Se obtuvo un rendimiento de reacción del 81 %; FT-IR ( $\nu_{\text{max}}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ) = 3026 (C-H anillo aromático), 2926 (C-H alifático), 2241 (CN), 1601, 1493, 1452 (C=C anillo aromático), 757, 697 (vibraciones de flexión C-H alifático y C-H aromático). **2.2.2 Síntesis de StVTz – Procedimiento general**

Los copolímeros de poli(estireno-co-vinil tetrazol) (StVTz) se prepararon a partir de sus correspondientes copolímeros de StAN, es decir, StVTz-1 se preparó a partir de copolímeros de StAN-1 y así sucesivamente.

**Para la síntesis de StVTz-1**, se añadió azida de sodio (2,2 g, 34 mmol) y cloruro de amonio (1,9 g, 34 milimoles). La mezcla se agitó durante 24 h, manteniendo la temperatura a 120 °C. La mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente y luego se vertió en 150 ml de agua helada. La mezcla se acidificó con solución de HCl a pH 2, el precipitado formado se filtró, se lavó con agua y se eliminó. El producto obtenido se recrystalizó en etanol dando un sólido blanco. Rendimiento 92%.

FT-IR ( $\nu_{\text{max}}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ) = 3026 (C-H anillo aromático), 2922 (C-H alifático), 3600-2500 (br) 1651 (C=N, anillo tetrazol), 1601, 1493, 1452 (C=C aromático anillo), 758, 699 (vibraciones de flexión C-H alifáticas y C-H aromáticas). RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  = 7,12 (m, 2H, C6H5), 6,75 (m, 3H, C6H4), 2,7 – 1,0 (m, 6H, cadena alifática). **2.3 Preparación de membranas poliméricas**

Los diferentes copolímeros (StAN y StVTz) se utilizaron para preparar membranas. Para cada membrana, se disolvió el copolímero correspondiente en DMF para dar soluciones al 5% en peso. Las soluciones se moldearon sobre placas de vidrio y se secaron inicialmente a 50 °C durante 24 h y luego a 80 °C en vacío durante 24 h.

## 2.3 Análisis morfológico

Las características morfológicas de la superficie de las muestras se observaron por microscopía de fuerza atómica (AFM) en un instrumento Dimension™ 3100 de Digital Instruments con punta de Si recubierta de Pt con radio nominal de 15 nm modelo: OSCM-PT Bruker, las imágenes se obtuvieron en el modo tapping a una tasa de exploración de 1,0 Hz para 256 líneas.

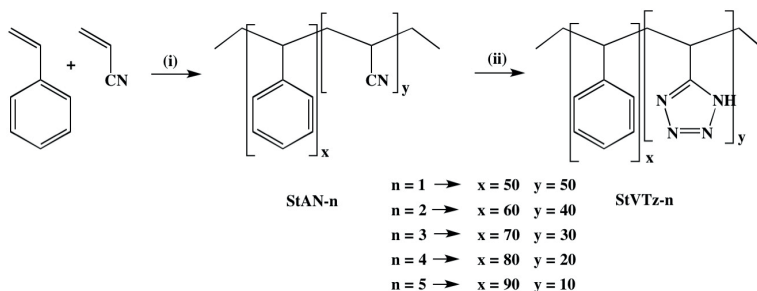
## 2.4 Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)

Los espectros de impedancia electroquímica se midieron con un potenciostato analizador de impedancia (Bio-Logic SP-300). Los espectros EIS se registraron en un rango de frecuencia de 100 mHz - 200 kHz a temperatura ambiente y los espectros de impedancia eléctrica se ajustaron usando el software Z-Fit (Bio-Logic).

# 3 | RESULTADOS Y DISCUSIÓN

## 3.1 Confirmación de estructura

La síntesis de los diferentes copolímeros de estireno-vinil tetrazol (StVTz-n) se describe en el Esquema 1. En un primer paso, se sintetizó el copolímero estireno-acrilonitrilo (StAN-n) mediante polimerización radical en cinco composiciones diferentes, StAN-1 (50:50); StAN-2 (60:40); StAN-3 (70:30); StAN-4 (80:20) y StAN-5 (90:10), respectivamente.



Esquema 1. Ruta de síntesis del copolímero estireno-vinil tetrazol. (i) = BPO, 80 °C, 4 h; (ii) = NaN<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>Cl, DMF, 120 °C, 24 h.

El espectro infrarrojo de StAN-1 contiene una banda para el grupo C-H en 3085, 3064 y 3028  $\text{cm}^{-1}$  (sistema aromático), 2926 y 2858  $\text{cm}^{-1}$  (sistema alifático). La frecuencia del grupo nitrilo se observa en 2241  $\text{cm}^{-1}$ . Estos resultados demuestran la formación del copolímero. Otro dato relevante es que la intensidad de la banda correspondiente al grupo CN es proporcional a la composición del copolímero, demostrando diferencias entre distintas composiciones St/AN.

Los copolímeros StAN se convirtieron en StVTz mediante una cicloadición dipolar 1,3 de Huisgen con azida de sodio. Todos los compuestos fueron completamente caracterizados por  $^1\text{H}$  NMR y espectroscopía IR (FT-IR). La presencia del anillo tetrazol se caracteriza por la desaparición de la banda característica del grupo nitrilo (en 2241  $\text{cm}^{-1}$ ), el ensanchamiento de las señales en la región entre 2600-3500  $\text{cm}^{-1}$  y la aparición de la banda del enlace C = N en 1657  $\text{cm}^{-1}$ . Para las condiciones de reacción utilizadas en este trabajo, se observa que para los copolímeros StVTz-1 y StVTz-2, la deformación axial del grupo nitrilo (a 2241  $\text{cm}^{-1}$ ) aún estaba presente, lo que demuestra que no hubo una conversión completa del grupo nitrilo en tetrazol.

El espectro de RMN  $^1\text{H}$  del copolímero StVTz-1 se observa un multiplete entre 1,0 y 2,7 ppm, referido a los átomos de hidrógeno de la cadena alifática. El sistema aromático aparece como multiplete entre 6,75 y 7,12 ppm. El espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del copolímero StVTz-1 contiene picos bastante pequeños entre 7,4 y 7,6 ppm, que persistieron esencialmente sin cambios después de que el polímero se sometió a una purificación adicional. Estos picos se atribuyen a los fragmentos de iniciador derivados de BPO [34]. La proporción de monómero de acrilonitrilo en los copolímeros de StAN también se estimó a partir de  $^1\text{H}$  NMR. Para ello, se compara el número de átomos de hidrógeno en la parte alifática ( $\text{CH}_2\text{CH}$ ) con el número de átomos de hidrógeno en la parte aromática ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ) [35]. Las composiciones estimadas se muestran en la Tabla 2S.

El peso molecular medio numérico ( $M_n$ ,  $M_w$  y  $M_p$ ) y la dispersidad ( $M_w/M_n$ ) de los copolímeros StVTz y StAN obtenidos se caracterizaron por GPC en THF. Según el análisis GPC, los copolímeros tenían masas moleculares medias en peso que oscilaban entre 28,6 y 56,8 kD (Tabla 1).

Copolimero	$M_n$ (Daltons)	$M_w$ (Daltons)	$M_p$ (Daltons)	$M_w/M_n$
StVTz-1	8,910	28,559	10,820	3.205
StVTz-2	9,988	45,345	18,583	4.543
StVTz-3	11,834	45,193	31,936	3.818
StVTz-4	12,798	33,634	16,084	2.628
StVTz-5	15,174	56,784	30,308	3.742

Tabla 1. Resultados de  $M_n$ ,  $M_w$ ,  $M_p$  y dispersidad obtenidos para los copolímeros StVTz.

### 3.2 Comportamiento térmico

La membrana polimérica para aplicaciones de PEMFC debe tener estabilidad térmica y oxidativa desde un punto de vista práctico. Para determinar la estabilidad térmica, todas las muestras se secaron en una estufa de vacío a 80 °C durante 24 h antes de su uso. El análisis termogravimétrico (TGA) se logró a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min en atmósfera de nitrógeno. En general, para los copolímeros de StAN, todas las composiciones fueron térmicamente estables hasta 270 °C con temperaturas de descomposición iniciales entre 270,5 y 270,7 °C. Los cambios en la composición de los comonómeros no producen un cambio significativo en la estabilidad térmica de esta serie. Para los copolímeros de StVTz (Fig. 1), se observaron cambios importantes en la estabilidad térmica. Esto último podría ser consecuencia de la conversión parcial de grupos nitrilo en tetrazol para algunos copolímeros.

la Tabla 2.

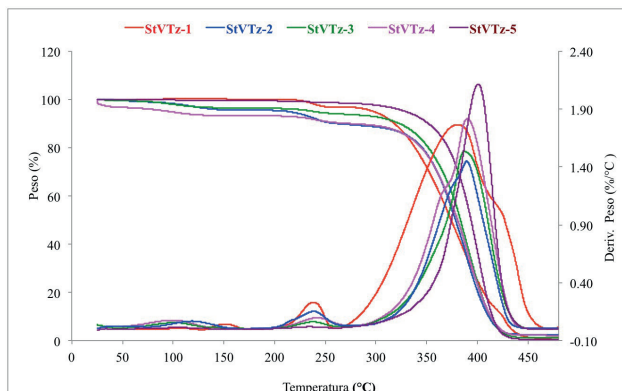


Fig. 1. Curvas TGA y DTG de los copolímeros StVTz-1, StVTz-2, StVTz-3, StVTz-4 y StVTz-5.

Copolimero	T <sub>inicial</sub> (°C)	T <sub>max</sub> (°C)	Perda de peso (%)	Composición (%)
StVTz-1	187.4	238.5	19.17	33.20
StVTz-2	187.3	238.6	9.04	15,66
StVTz-3	192.6	237.2	5.01	8.68
StVTz-4	188.5	241.78	5.35	9.30
StVTz-5	200.4	227.8	2.49	4.31

Tabla 2. Temperaturas de descomposición del anillo de tetrazol, porcentaje de pérdida de peso y composiciones, de los copolímeros StVTz-1, StVTz-2, StVTz-3, StVTz-4 y StVTz-5.

Los análisis DSC se realizaron para evaluar el efecto de la composición sobre la movilidad molecular de la cadena polimérica. Esto normalmente se refleja en la temperatura de transición vítrea (T<sub>g</sub>) de los materiales. Para todos los copolímeros sintetizados, las T<sub>g</sub>



se ha evaluado como el valor correspondiente en el punto de inflexión entre los perfiles de temperatura de inicio y final. Para los copolímeros StAN-1, StAN-2, StAN-3, StAN-4 y StAN-5, los valores de T<sub>g</sub> son 106,3, 105,4, 102,6, 101,6 y 100,3 °C, respectivamente. Se observa que al aumentar la concentración de acrilonitrilo aumenta el valor de T<sub>g</sub> en el copolímero. Por otro lado, para los copolímeros StVTz-1, StVTz-2, StVTz-3, StVTz-4 y StVTz-5 los valores de T<sub>g</sub> son 149,8, 128,3, 117,2, 109,6, 103,8 °C, respectivamente. Existe una aparente relación entre los valores obtenidos para T<sub>g</sub> en la serie StVTz; si consideramos el porcentaje de conversión de nitrilos a tetrazol, obtenido por TGA, donde la cantidad de tetrazol en el copolímero sigue el orden StVTz-1 > StVTz-2 > StVTz-3 > StVTz-4 > StVTz-5 (Cuadro 3), es posible ver que con el aumento en la cantidad de anillo de tetrazol en el copolímero, también hay una mejora en el valor de T<sub>g</sub>. Por lo tanto, aumentar la cantidad de grupos tetrazoles también aumenta la disponibilidad de grupos N-H para la formación de enlaces de hidrógeno intermoleculares e intramoleculares, lo que restringe la movilidad de las cadenas poliméricas, lo que refleja un aumento en la T<sub>g</sub>.

Copolímero	% Tetrazol	T <sub>g</sub> (°C)
StVTz-1	33.20	149.8
StVTz-2	15.66	128.3
StVTz-3	9.30	117.2
StVTz-4	8.68	109.6
StVTz-5	4.31	103.8

Tabla 3. Temperaturas de transición vítrea de copolímeros con funciones tetrazol.

Cabe destacar que en las curvas TGA (Fig. 1), también se observa que la primera etapa de pérdida de masa, asociada con la pérdida de agua, ocurre a diferentes temperaturas. Por ejemplo, para el copolímero StVTz-1, la pérdida de agua comienza a temperaturas superiores a 130 °C, mientras que para StTz-4, la pérdida de agua comienza a temperaturas inferiores a 100 °C y eso está relacionado con la interacción del agua con la estructura del copolímero. Para caracterizar la cantidad de agua en una membrana, se pueden determinar dos parámetros: el contenido de agua (WC) y la absorción de agua (WU). Estos parámetros pueden medirse por TGA y gravimétricamente, respectivamente, y su diferencia depende de si se considera inicialmente la muestra seca o húmeda. Entonces, WU y WC se pueden calcular de la siguiente manera (Eq. 2 y Eq. 3):

$$WU (\%) = (W_{\text{húmedo}}/W_{\text{seco}}) \times 100 \text{ (Ec. 2)}$$

$$WC (\%) = (W_{\text{dry}}/W_{\text{wet}}) \times 100 \text{ (Ec. 3)}$$

Donde, W<sub>wet</sub> y W<sub>dry</sub> corresponden al peso de membrana húmeda y peso de membrana seca, respectivamente.

Los valores de WC se calcularon a partir de los termogramas TGA (Fig. 1),

considerando cambios a temperaturas inferiores a 180 °C. En este procedimiento, la muestra hidratada se estabilizó a 40 °C durante 10 min y se calentó a razón de 10 °C/min hasta una temperatura de 200 °C, en atmósfera de nitrógeno. Por otro lado, los valores de WU se calcularon considerando las diferencias de masa entre la muestra seca y la muestra hidratada.

La Tabla 4 muestra los valores obtenidos para los copolímeros, así como sus correspondientes valores de IEC obtenidos por titulación y las concentraciones de carga fija calculadas ( $C_{m_A}$ ) obtenidas al dividir los valores de IEC por WU. Se incluye el porcentaje real de tetrazol.

Para la serie de StAN, observamos una gran diferencia entre los valores de WU y WC. Esta diferencia se puede explicar en base a la limitación de la técnica, en la que se supone que la muestra está totalmente hidratada o totalmente seca. Sin embargo, para la serie de StVTz, observamos un incremento en la absorción de agua a lo largo de la cantidad del grupo tetrazol en el copolímero.

El IEC se determinó por medio de titulación asumiendo que todos los protones en la membrana pueden ser intercambiables. Varió de 0,04 mmol g<sup>-1</sup> a 0,11 mmol g<sup>-1</sup> para las membranas de StAN y de 0,01 mmol g<sup>-1</sup> a 0,10 mmol g<sup>-1</sup> para las membranas de StVTz. Para estos copolímeros, la IEC demostró ser ineficiente para caracterizar la membrana. Una posible justificación es el hecho de que no considera las propiedades de hinchamiento del polímero [36].

Copolímero	WU (%)	WC (%)	IEC	<sup>a</sup> $C_{m_A}$ (x 10 <sup>-3</sup> )	% Tetrazol
StAN-1	12.04 ± 0.93	49.51	0.11	2.22	--
StAN-2	11.46 ± 0.92	38.34	0.12	3.13	--
StAN-3	8.36 ± 0.93	30.96	0.10	3.23	--
StAN-4	7.77 ± 0.96	32.35	0.07	2.16	--
StAN-5	2.88 ± 0.06	24.99	0.04	1.60	--
StVTz-1	22.81 ± 3.15	12.70	0.10	7.87	33.20
StVTz-2	18.12 ± 1.91	11.15	0.06	5.38	15.66
StVTz-3	16.56 ± 1.34	9.69	0.09	9.29	9.30
StVTz-4	15.99 ± 3.93	7.22	0.06	83.10	8.68
StVTz-5	4.54 ± 1.39	2.88	0.01	34.72	4.31

<sup>a</sup> Las concentraciones de carga fija ( $C_{m_A}$ ) se calcularon a partir de los valores IEC y el contenido de agua de las membranas ( $C_{m_A} = \text{IEC}/\text{Contenido de agua}$ ) [37].  $C_{m_A}$  se expresa como moles de grupos de carga fija por L de agua absorbida.

Tabla 4. Consumo de agua (WU), contenido de agua (WC), IEC, valores de  $C_{m_A}$  y presencia real de tetrazol (% de tetrazol) para los copolímeros StAN y StVTz.

Las concentraciones de carga fija ( $C_{m_A}$ ) calculadas a partir de los valores IEC y las captaciones de agua no muestran ninguna correlación para las series sintetizadas. Estos

resultados muestran que la cantidad de agua y el mecanismo de interacción del agua con la estructura del polímero deberían ser un factor clave para comprender el comportamiento de estos materiales.

Considerando el proceso de hidratación de la membrana, la presencia de agua podría clasificarse de tres formas según su movilidad [38-40]; a saber, agua ligada, agua libre y agua intermedia. El agua enlazada está estrechamente unida a la superficie y estas interacciones son muy fuertes, mientras que las interacciones agua-agua son más débiles. El agua intermedia interactúa moderadamente con la superficie (más fuerte que el agua libre pero más débil que el agua enlazada) involucrando tanto interacciones agua-superficie como agua-agua. El agua libre apenas interactúa con la superficie y existe principalmente una interacción agua-agua. De acuerdo con sus diferencias con respecto al enlace de hidrógeno intermolecular, incluido el enlace agua/polímero, el enlace agua/agua debilitado y el enlace agua/agua normal, la estructura de la red de polímero hidratado podría representarse como se ve en la Fig. 2 [41].

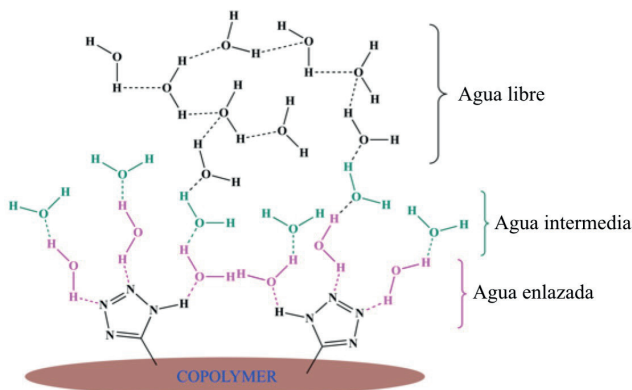


Fig. 2. Representación esquemática del agua en la red de copolímeros.

Cuando una muestra del copolímero hidratado se enfría muy por debajo de 0 °C, el agua libre y el agua intermedia se congelan, pero el agua unida permanece en estado no congelado. Cuando la muestra congelada se calienta en un calorímetro, el calor requerido para derretir el agua congelada se puede medir mediante DSC (Fig. 6S, Datos complementarios). El agua no congelada, que definimos como agua enlazada, es la diferencia entre el contenido de agua (WC) y el agua congelada ( $W_{fs}$ ).

El agua congelada ( $W_{fs}$ ) podría determinarse utilizando la ecuación. 4.

$$W_{fs} (\%) = \frac{\Delta H_{\text{polímero hidratado}} \times 100}{\Delta H_{\text{agua}}} \quad (\text{Ec. 4})$$

donde:  $\Delta H_{\text{agua}} = 333,5(\text{J/g})$  y  $\Delta H_{\text{polímero hidratado}}$  es la suma de la entalpía de fusión total en los termogramas DSC para el copolímero hidratado.

El agua enlazada ( $W_{\text{enlazada}}$ ) podría determinarse por la diferencia entre WC y agua

congelada ( $W_{fs}$ ) utilizando la ecuación. 5.

$$W_{\text{enlazada}} (\%) = WC - W_{fs} \text{ (Ec. 5)}$$

La Tabla 5 muestra los resultados de  $W_{fs}$  y  $W_{\text{enlazada}}$  obtenidos para las series de membranas de StAN y StVTz. Se observa que el porcentaje de agua libre cambia con la concentración de tetrazol heterociclo en el copolímero, sin embargo, la cantidad de agua ligada no sigue la misma relación, indicando que no todas las moléculas de agua están interactuando con el heterociclo, sino que también pueden ser interactuando con el grupo cian restante.

Copolymer	<sup>a</sup> $\Delta H_{\text{polímero hidratado}}$ (J/g)	<sup>b</sup> $W_{fs}$ (%)	<sup>c</sup> $W_{\text{enlazada}}$ (%)
StAN-1	161.8	48.52	0.99
StAN-2	124.1	37.21	1.13
StAN-3	100.4	30.11	0.85
StAN-4	104.3	31.27	1.08
StAN-5	82.18	24.64	0.35
StVTz-1	25.65	7.69	5.01
StVTz-2	3.87	1.16	9.99
StVTz-3	21.71	6.51	3.18
StVTz-4	15.34	4.60	2.62
StVTz-5	8.67	2.60	0.28

<sup>a</sup>  $\Delta H_{\text{polímero hidratado}}$  = El calor requerido para derretir el agua congelada obtenida por calorimetría (Fig. 6S).<sup>b</sup>  $W_{fs}$  = agua congelada,  $W_{fs} = (\Delta H_{\text{polímero hidratado}} / \Delta H_{\text{agua}}) \times 100$ , donde:  $\Delta H_{\text{agua}} = 333,5 \text{ J/g}$ .<sup>c</sup>  $W_{\text{enlazada}}$  = agua enlazada,  $W_{\text{enlazada}} = (WC - W_{fs})$

Tabla 5. Calor de fusión ( $\Delta H$ ), agua libre ( $W_{fs}$ ) y agua ligada ( $W_{\text{enlazada}}$ ) para las series de membranas StAN's y StVTz's.

### 3.3 Caracterización morfológica

Se utilizó el Microscopio de Fuerza Atómica (AFM) para la determinación de la morfología, heterogeneidad u homogeneidad de las membranas. Además, también se determinó la rugosidad superficial de las membranas. Algunas imágenes AFM seleccionadas de membranas se presentan en la Fig. 3, y los valores correspondientes de rugosidad superficial para las membranas secas e hidratadas StVTz-1 y StAN-1 se enumeran en la Tabla 6.

Se obtuvieron imágenes ( $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ ) con una resolución de  $512 \times 512$  puntos dentro del rango de frecuencia de exploración de 0,5 a 0,8 Hz y se sometieron a aplanamiento de primer orden. La rugosidad superficial se determinó en función de la rugosidad media ( $R_q$ ), la rugosidad cuadrática ( $R_a$ ) y la rugosidad máxima alcanzada ( $R_{\text{max}}$ ). La rugosidad  $R_q$  de

la membrana StAN-1 aumentó de 161 nm a 461 nm, una vez hidratada la membrana seca, mientras que para StVTz-1 la rugosidad  $R_q$  aumentó de 105 nm a 305 nm. Observamos que todos los parámetros de rugosidad aumentan cuando la membrana se hidrata, reforzando la idea de que la hidratación también provoca la formación de islas de hidratación. Además, para todas las muestras de la Fig. 3, las imágenes muestran una formación monofásica y las membranas parecen ser homogéneas a escala nanométrica para ambas condiciones, seca e hidratada. Un punto interesante a comentar sobre la rugosidad es que el valor de  $R_q$  aumenta en la misma proporción (~ 290%) para ambos sistemas a pesar de que la forma en que el agua interactúa con el polímero es diferente. Para StAN-1, la cantidad de agua enlazada es solo del 0,99 %, mientras que para los copolímeros StVTz-1, la cantidad de agua enlazada es del 8,48 %.

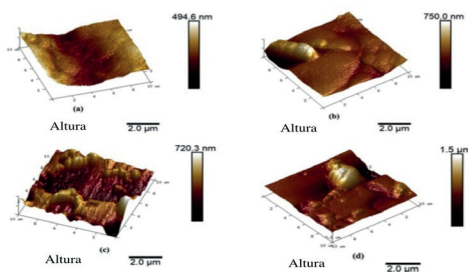


Fig. 3. Imágenes AFM. (a) StAN-1 seco, (b) StAN-1 hidratado, (c) StVTz-1 seco y (d) StVTz-1 hidratado.

Copolimero	Aspereza		
	$R_q^a$ (nm)	$R_a^b$ (nm)	$R_{max}^c$ (nm)
<b>StAN-1 seco</b>	161	122	1080
<b>StAN-1 hidratado</b>	461	394	2196
<b>StVTz-1 seco</b>	105	84.9	690
<b>StVTz-2 hidratado</b>	305	255	2214

Tabla 6. Los valores de rugosidad superficial de las membranas secas e hidratadas StVTz-1 y StAN-1.

### 3.4 Mediciones de conductividad iónica

La conductividad iónica ( $\sigma$ ) de los copolímeros StVTz se puede calcular mediante la siguiente ecuación:

$$\sigma = d/(R_b.A) \text{ (Ec. 6)}$$

Donde  $d$  es el espesor de la película delgada de StVTz,  $A$  es el área de contacto de los electrodos con la película delgada de StVTz y  $R_b$  es la resistencia aparente.

La resistencia a granel de los electrolitos poliméricos sólidos se puede determinar con la ayuda de la espectroscopia de impedancia [42]. En este estudio, se utilizó el diagrama de impedancia de Nyquist ( $Z'-Z''$  'plot') para determinar el circuito equivalente apropiado y estimar los valores de los parámetros del circuito que reflejan el transporte de la membrana y las propiedades de la interfaz.

Teniendo en cuenta que en este trabajo solo se examinaron membranas electrolíticas poliméricas planas, la calidad del área de contacto y la influencia de la presión entre la membrana y los electrodos de platino es un factor crucial para las mediciones de impedancia [43,44]. Para minimizar el efecto de la presión y la calidad del área de contacto entre electrodos y membrana, se utilizó el mismo sistema para la comparación entre las diferentes membranas. Se usaron dos bloques de vidrio y láminas de Pt (0,1 mm de espesor) para construir la celda de conductividad para mediciones a través del plano. A uno de los bloques de vidrio se unieron dos láminas de Pt de 20 x 10 mm. Los bloques de vidrio se fijaron por medio de clips de encuadernación. Se cortaron membranas, se colocaron entre electrodos y se midió la impedancia en dirección perpendicular (Fig. 4). La medición se llevó a cabo a temperatura ambiente.

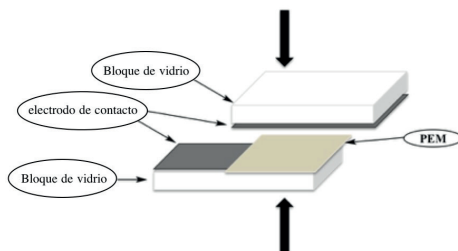


Fig. 4. Celdas de impedancia a través del plano que muestran la disposición de la sonda. Los espectros de impedancia de todas las membranas conductoras de protones investigadas en nuestro estudio muestran una línea recta con una pendiente de  $\sim 50$  a  $70$  grados en el rango medido de  $0,5$  MHz a  $20$  Hz a temperatura ambiente (Fig. 5). La pendiente recta está en buen acuerdo con el concepto de formación de capacitancia de doble capa en la interfaz entre electrolitos y electrodos metálicos en condiciones de bloqueio sin proceso de transferencia de carga [45-47].

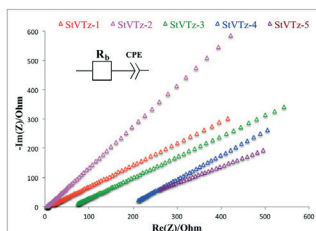


Fig. 5. Impedancia medida a través del plano de StVTz-1, StVTz-2, StVTz-3, StVTz-4 y StVTz-5.

Para determinar la resistencia e la membrana, los datos de impedancia del diagrama de Nyquist se ajustaron usando un circuito equivalente (inserto de la Fig. 5). El circuito equivalente se simplificó tanto como fue posible para describir el sistema polimérico real, donde  $R_b$  es la resistencia aparente y CPE son los elementos de fase constante [48,49].

La tabla 7 muestra los valores de resistencia aparente ( $R_b$ ) determinados. Como se observa, la conductividad iónica del copolímero StVTz depende en gran medida de la composición. Se obtuvieron valores de conductividad ( $\sigma$ ) entre 6.702 mS.cm<sup>-1</sup>, para la composición StVTz-2, y 72.76 x 10<sup>-3</sup> mS.cm<sup>-1</sup>, para la composición StVTz-5, en RT.

<b>Tabla 7.</b> Datos del espectroscopia de impedancia electroquímica. PEM	<b>Area (cm<sup>2</sup>)</b>	<b>Grosor de la membrana (cm)</b>	<b><math>R_b</math> (<math>\Omega</math>)</b>	<b><math>\sigma</math> (mS.cm<sup>-1</sup>)</b>
<b>StVTz-1</b>	1.6	0.0193	6.82	1.769
<b>StVTz-2</b>	1.6	0.0448	4.18	6.702
<b>StVTz-3</b>	2.0	0.0250	58.06	0.215
<b>StVTz-4</b>	1.5	0.0470	185.50	0.169
<b>StVTz-5</b>	2.0	0.0226	155.30	0.073
<b>Nafion 117</b>	1.6	0.0186	1.197	9.417

A pesar de utilizar las diferentes membranas y el mismo tipo de electrodo de Pt, los diferentes valores de los resultados de  $R_b$  pueden indicar que el proceso de difusión en la membrana se produce de manera diferente, así como indicar el efecto de las composiciones de las membranas. Un  $R_b$  mayor indicaba un proceso de difusión menor o más lento. Puede verse en la Tabla 7, que el  $R_b$  aumentó en el orden de StVTz-2 < StVTz-1 < StVTz-3 < StVTz-5 < StVTz-4. Cabe señalar que el  $R_b$  de las membranas es mayor que el de Nafion®-117, lo que indica que el proceso de difusión en la membrana se retrasó en comparación con Nafion®-117. En particular, el efecto general de la variación de  $R_b$  entre diferentes composiciones de membrana es significativo. Por otro lado, se observa que el efecto de la concentración de tetrazol sobre el valor de conductividad del copolímero cambia, sin embargo, este efecto no es lineal (Fig. 6 (a)). Para esta clase de copolímeros, la relación directa entre la conductividad y la cantidad de agua enlazada es más significativa (Fig. 6 (b)).

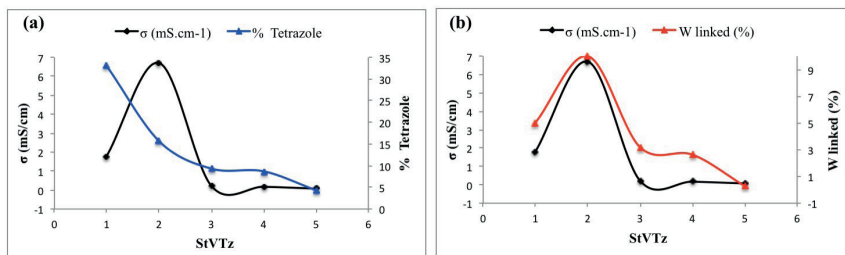


Fig. 6. (a) Variación de conductividad y composición para copolímeros StVTz. ( b ) Variación de conductividad y porcentaje de agua unida para copolímeros StVTz.

## CONCLUSIONES

Se preparó y caracterizó una nueva serie de copolímeros que contenían estireno y vinil tetrazol. Los análisis térmicos demuestran que los copolímeros son estables a temperaturas superiores a 200 °C y presentan una Tg proporcional a la cantidad de grupo tetrazol presente en el copolímero. Se prepararon membranas y se usaron para la caracterización. El análisis morfológico por microscopía de fuerza atómica demuestra la presencia de una sola fase con rugosidad proporcional a la hidratación. No observamos ninguna relación entre WU, IEC y WC con la composición del copolímero. Las propiedades eléctricas se determinaron por impedancia electroquímica y los resultados se compararon con Nafion®-117. Los resultados muestran una buena relación entre la conductividad iónica y el porcentaje de agua ligada en la membrana. Estos resultados concuerdan con la conductividad iónica por el mecanismo de Grotthuss y demuestran un gran potencial de esta clase de compuestos para aplicaciones en membranas de intercambio iónico.

## Declaración de competencia de intereses

Los autores declaran que no tienen intereses financieros en competencia conocidos o relaciones personales que pudieran haber parecido influir en el trabajo informado en este documento.

## AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue apoyado financieramente por el Centro de Investigación en Química Aplicada - CIQA. Los autores agradecen la asistencia con el análisis y las instalaciones proporcionadas por el Laboratorio Nacional de Materiales Grafénicos - LNMG. Los autores agradecen el apoyo del CONACYT – Beca 31097.

## REFERENCIAS

1. EG&G Technical Services, Inc., Fuel Cell Handbook,, 2004. ISBN-10 1365101134



2. M.R. Heinzen, G.C. Simoes, M.A. Fiori, M.M.S. Paula, R. Proton exchange fuel cell: The design, construction and evaluation, *J. New Mater. Electrochem. Syst.* 13 (2010) 201-204.
3. S.V. Levchik, A.I. Balabanovich, P.N. Gaponik, I decomposition of tetrazole-containing polymers. V. Poly-1-vinyl-5-aminotetrazole, *Polym. Deg. Stab.* 47 (1995) 333. [https://doi.org/10.1016/0141-3910\(94\)00130-8](https://doi.org/10.1016/0141-3910(94)00130-8)
4. O.A. Ivashkevich, S.V. Levchik, P.N. Gaponik, V.A. Krasitsky, *Doklady Akademii Nauk Belarusi*, 38 (1994) 59-62.
5. J. Larminie, A. Dicks, *Fuel Cell Systems Explained*, 2nd ed.; Wiley: New York, **2003**; pp 72–73. ISBN: 978-1-118-87833-0
6. E.A. Ticianelli, *Handbook of Fuel Cells; Fundamentals, Technology, Applications*, Vol. 3: Part 1; Wiley: New York, (2003) 490–491. ISBN: 047-1-49926-9.
7. T.R. Ralph, M.P. Hogarth, *Catal ofr Low Temp. Fuel Cells*, *Platin. Met. Rev.* 46 (2002) 146–164.
8. T.R. Ralph, M.P. Hogarth, *Catal.s for Low Temp.Fuel Cells Part II: The Anode Challenges*, *Platin. Met. Rev.* 46 (2002) 117-135.
9. S. Lister, G. McLean, *PEM fuel cell elect.. Power Sources* 130 (2004) 61–76. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2003.12.055>
10. B. Liu, H. Mei, D. DesMarteau, S, *Electrochemical Behavior of Platinum Nanoparticles on a Carbon Xerogel Support Mod. with a [(Trifluoromethyl)- benzenesulfonyl]imide Electrolyte*, *J. Phys. Chem. B* 118 (2014) 14115–14123. <https://doi.org/10.1021/jp505417e>
11. H.A. Elwan, M. Mamlouk, K. Scott, A rev.f proton exch.mem.based on protic ionic liquid/polymer blends for polymer elect.e mem.e fuel cells, *J. Power Source*, 484 (2021) 229197. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.229197>
12. G.H. Byun, J.A. Kim, N.Y. Kim, Y. Mol. Eng.ng of hydrocarbon memb.to substitute perfluorinated sulf.acid memb.rane for proton exchange memb.fuel cell ope.n, *Mater. Today Energy* 17 (2020) 100483. <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2020.100483>
13. P. Lassalas, B. Gay, M. Huryn, C. Ballatore, *Structure Property Relationships of Carboxylic Acid Isosteres*, *J. Med. Chem.* 59 (2016) 3183–3203 <https://doi.org/10.1021/acs.jmedchem.5b01963>
14. [14] J.Y. Li, X.Q. Zhou, Y. Zhou, Y, A highly specific tetrazole-based chemosensor for fluoride ion: a new sensing functional group based on intramolecular proton transfer, *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* 102 (2013) 66–70. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2012.10.069>
15. M. Pagacz-Kostrzewa, M. Mucha, M. Weselski, M. Wierzejewska, *Conformational properties and photochemistry of new allyl tetrazoles: matrix isolation FTIR and computational approach*, *J. Photochem. Photobiol. A* 251 (2013) 118–127. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2012.10.023>
16. D.R. Dos Santos, A.G.S. Oliveira, R.L. Coelho, I.M. Begnini, R.F. Magnago, L. Da Silva, *Synthesis of liquid crystals materials derived from oxadiazole, isoxazole and tetrazole heterocycles*, *ARKIVOC.* 17 (2008) 157-166. <http://dx.doi.org/10.3998/ark.5550190.0009.h14>

17. L. Da Silva, H. Gallardo, R. F. Magnago, I.M. Begnine, Liquid Crystals Containing the Isoxazole and Tetrazole Heterocycles, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 432 (2005) 1-13. <https://doi.org/10.1080/154214090892528>
18. Y. Shao, W. Zhu, H. Xiao, Structure–property relationships of energetic nitrogen-rich salts composed of triaminoguanidinium or ammonium cation and tetrazole-based anions, *J. Mol. Graph. Model.* 40 (2013) 54–63. <https://doi.org/10.1016/j.jmgm.2012.12.003>
19. [19] W. Wang, M. Chen, Y. Niu, Q. Tao, L. Bai, H. Chen, Z. Chengb, Facile one-pot synthesis and self-healing properties of tetrazole-based metallopolymer in the presence of iron salts, *RSC Adv.* 7 (2017) 47316-47323. <https://doi.org/10.1039/C7RA09621F>
20. S.V. Voitekhovich, P.N. Gaponik, G.I. Koldobskii, Organometallic Tetrazole Derivatives: Preparation and Application to Organic Synthesis, *Russ. J. Org. Chem.* 41 (2005) 1565–1582. <https://doi.org/10.1007/s11178-006-0001-4>
21. L. Da Silva, H. Freeman, Variation in hydrophobic chain length of co-adsorbents to improve dye-sensitized solar cell performance. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 21 (2019) 16771 – 16778. <https://doi.org/10.1039/C9CP02439E>
22. Y. Chen, M. He, C. Wang, Y. Wei, A novel polyvinyl tetrazole-grafted resin with high capacity for adsorption of Pb(II), Cu(II) and Cr(III) ions from aqueous solutions, *J. Mater. Chem. A* 2 (2014) 10444–10453. <https://doi.org/10.1039/C4TA01512F>
23. M. Caldera-Villalobos, A.M. Herrera-Gonzalez, J. Garcia-Serrano, M.A. Martins-Alho, M.I. Montalvo-Sierra, Polyelectrolytes with tetrazole pendant groups useful in the stabilization of Au and Ag nanoparticles, *J. Appl. Polym. Sci.* 133 (2016) 43773. <https://doi.org/10.1002/app.43773>
24. S. Bosea, T. Kuilaa, T.X.H. Nguyenb, N.H. Kimc, K. Laua, J.H. Leea, Polymer membranes for high temperature proton exchange membrane fuel cell: Recent advances and challenges, *Prog. Polym. Sci.* 36 (2011) 813–843. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2011.01.003>
25. J.-H. Won, H.-J. Lee, K.-S. Yoon, Y.T. Hong, S.-Y. Lee, Sulfonated SBA-15 mesoporous silica-incorporated sulfonated poly(phenylsulfone) composite membranes for low-humidity proton exchange membrane fuel cells: Anomalous behavior of humidity-dependent proton conductivity, *Int. J. Hydrog. Energy* 37 (2012) 9202-9211. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.03.036>
26. U. Sena, S.U. Celik, A. Ata, A. Bozkurtb, Anhydrous proton conducting membranes for PEM fuel cells based on Nafion/Azole composites, *Int. J. Hydrog. Energy* 33 (2012) 2808-2815. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.03.007>
27. M. Schuster, W.H. Meyer, G. Wegner, H.G. Herz, M. Ise, Schuster, M., Kreuer, K. D., Maier, J. Proton mobility in oligomer-bound proton solvents: imidazole immobilization via flexible spacers, *Solid State Ion.* 145 (2001) 85–92. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(01\)00917-1](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(01)00917-1)
28. S. Özden, S.Ü. Celik, A. Bozkurt, Synthesis and proton conductivity studies of doped azole functional polymer electrolyte membranes, *Electrochim. Acta* 55 (2010) 8498–8503. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.07.082>
29. J. Li, J. Wang, X., Chen, Z. Lv, T. Chen, T. Wang, A highly conductive proton exchange membrane for high temperature fuel cells based on poly(5-vinyl tetrazole) and sulfonated polystyrene, *Solid State Ion.* 255 (2014) 128–134. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2013.12.014>

30. N.N. Krishnan, N.M.H. Duong, A. Konovalova, J.H. Jang, H.S. Park, H.J. Kim, A. Roznowska, A. Michalak, D. Henkensmeier, Polybenzimidazole / tetrazole-modified poly(arylene ether) blend membranes for high temperature proton exchange membrane fuel cells, *J. Membr. Sci.* 614 (2020) 118494. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118494>.
31. H.-T., Pu, S. Ye, Preparation and proton conductivity of acid-doped poly(5-vinyl tetrazole-co-acrylonitrile), *React. Funct. Polym.* 66 (2006) 856–862. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2005.11.014>
32. W.L.F. Armarego, C.L.L. Chai, Purification of laboratory chemicals, 6th ed. Elsevier Inc; 2009.
33. L. Li, K. Wang, G. Zhu, J. Li, Preparation and properties of highly branched sulfonated poly(ether ether ketone)s doped with antioxidant 1010 as proton exchange membranes, *J. Membr. Sci.* 379 (2011) 440–448. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.06.015>
34. J.C. Bevington, T.N. Huckerby, Studies of end-groups in polystyrene using <sup>1</sup>H NMR, *Eur. Polym. J.* 42 (2006) 1433–1436. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2005.12.011>.
35. J.U. Izunobi, C.L. Higginbotham, Polymer Molecular Weight Analysis by <sup>1</sup>H-NMR Spectroscopy. *J. Chem. Educ.* 88 (2011) 098-1104. <https://doi.org/10.1021/ed100461v>
36. S.V. Levchik, A.I. Balabanovich, O.A. Ivashkevich, P.N. Gaponik, Thermal decomposition of tetrazole-containing polymers. V. Poly-1-vinyl-aminotetrazole, *Polym. Degrad. Stab.* 47 (1995) 333-338. [https://doi.org/10.1016/0141-3910\(94\)00130-8](https://doi.org/10.1016/0141-3910(94)00130-8).
37. V.M. Barragán, M.J. Pérez-Haro, Correlations between water uptake and effective fixed charge concentration at high univalent electrolyte concentrations in sulfonated polymer cation-exchange membranes with different morphology, *Electrochim. Acta* 56 (2011) 8630–8637. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.07.060>
38. F.X. Quinn, E. Kampff, G. Smyth, V.J. McBrierty, Water in hydrogels. 1. A study of water in poly(N-vinyl-2-pyrrolidone/methyl methacrylate) copolymer, *Macromolecules* 21 (1988) 3191-3198. <https://doi.org/10.1021/ma00189a012>
39. Y.F. Huang, L.C. Chuanga, A.M. Kannanb, C.W. Lin, Proton-conducting membranes with high selectivity from cross-linked poly(vinyl alcohol) and poly(vinyl pyrrolidone) for direct methanol fuel cell applications, *J. Power Sources* 186 (2009) 22-28. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.09.072>.
40. Y.S. Kim, L. Dong, M.A. Hickner, T.E. Glass, V. Webb, J.E. McGrath, State of water in disulfonated poly(arylene ether sulfone) copolymers and a perfluorosulfonic acid copolymer (Nafion) and its effect on physical and electrochemical properties, *Macromolecules* 36 (2003) 6281-6285. <https://doi.org/10.1021/ma0301451>
41. A. Daryaei, E.-S. Jang, S. Roy, D. Kazerooni, J.J. Lesko, B.D. Freeman, J. S. Riffle, J.E. McGrath, Structure-property relationships of crosslinked disulfonated poly(arylene ether sulfone) membranes for desalination of water, *Polymer* 132 (2017) 286-293. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2017.10.056>.
42. X. Qian, N. Gu, Z. Xiurong, C. Yang, E. Wang, S. Dong, Methods to study the ionic conductivity of polymeric electrolytes using a.c. impedance spectroscopy, *J Solid State Electrochem* (2001) 6: 8-15. <https://doi.org/10.1007/s100080000190>

43. T. Soboleva, Z. Xie, Z. Shi, E. Tsang, T. Navessin, S. Holdcroft, Investigation of the through-plane impedance technique for evaluation of anisotropy of proton conducting polymer membranes, *J. Electroanal. Chem.* 622 (2008) 145–152. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2008.05.017>
44. A. Karthikeyan, P. Vinatier, A. Levasseur, Study of lithium glassy solid electrolyte/electrode interface by impedance analysis, *Bull. Mater. Sci.* 23 (2000) 179–183. <https://doi.org/10.1007/BF02719906>
45. M.T., Pérez-Prior, N. Ureña, M. Tannenber, C. Del Río, B. Levenfeld, DABCO-Functionalized Polysulfones as Anion-Exchange Membranes for Fuel Cell Applications: Effect of Crosslinking, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 55 (2017) 1326-1336. <http://dx.doi.org/10.1002/polb.24390>
46. J. Benavente, X. Zhang, R.G. Valls, Modification of polysulfone membranes with polyethylene glycol and lignosulfate: electrical characterization by impedance spectroscopy measurements, *J. Colloid Interface Sci.* 285 (2005) 273-280. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.11.051>
47. L. Da Silva, M. Sanchez, H.S. Freeman, New tetrazole based dyes as efficient co-sensitizers for DSSCs: Structure-properties relationship, *Org. Electron.* 87 (2020) 105964. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2020.105964>
48. S.B. Aziz, T.J. Woo, M.F.Z. Kadir, H.M. Ahmed, A conceptual review on polymer electrolytes and ion transport models, *J Sci-Adv Mater Dev* 3 (2018) 1-17. <https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2018.01.002>
49. P. Heimerdinger, A. Rosin, M.A. Danzer, T. Gerdes, A Novel Method for Humidity-Dependent Through-Plane Impedance Measurement for Proton Conducting Polymer Membranes, *Membranes* 9 (2019) 62, 1-16. <https://doi.org/10.3390/membranes9050062>
50. H.A. Elwan, M. Mamlouk, K. Scott, A review of proton exchange membranes based on protic ionic liquid/ polymer blends for polymer electrolyte membrane fuel cells, *J. Power Sources* 484 (2021) 229197. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.229197>