

ESTUDIO DEL EFECTO DE LA SULFONACIÓN Y ADICIÓN DE ÓXIDO DE GRAFENO A MEMBRANAS DE PVA PARA USO EN PILAS DE COMBUSTIBLE DE METANOL DIRECTO

SANCHEZ BALLESTER, Soraya Carmen⁽¹⁾; GONZÁLEZ GUIASOLA, Carlos⁽¹⁾;

SORIA SANCHIS, Vicente⁽²⁾ RIBES GREUS, Amparo⁽¹⁾

aribes@ter.upv.es

(1)Universidad Politécnica de Valencia (UPV), Instituto de Tecnología de Materiales (ITM)

(2) Universitat de Valencia de Estudi General (UVEG), Instituto de Ciencia de los Materiales (ICMUV)

RESUMEN

Las membranas comerciales de Nafion son los electrolitos de referencia en las pilas de combustible de membrana de intercambio protónico (PEMFC). Sin embargo, su elevado coste y su baja conductividad, cuando la humedad no está controlada, limitan su aplicación a gran escala. En la búsqueda de nuevos materiales, las membranas de alcohol polivinílico (PVA) entrecruzadas con ácido sulfosuccínico (SSA) constituyen una alternativa económicamente viable, si se mejoran sus propiedades de conductividad y su estabilidad mecánica. Con este fin se han preparado, por el método de disolución-vertido, membranas de alcohol polivinílico entrecruzadas con SSA al 15% y 30%. El PVA se modificó previamente por sulfonación, obteniéndose así las membranas (SPVA-82/SSA-18, SPVA-70/SSA-30). También se le incorporó a la matriz polimérica de PVA, óxido de grafeno (GO) al 1% obteniéndose las membranas (PVA-81/GO-1/SSA-18, PVA-69/GO-1/SSA-30). Estas membranas se caracterizaron en una monocelda de pila de combustible y se obtuvieron sus curvas de potencia. Se ha observado que las membranas de alcohol polivinílico entrecruzadas con un 30% SSA y aditivadas con óxido de grafeno presentan mejores resultados que las membranas comerciales. En el punto de máxima potencia (MPP), las membranas podrían ordenarse de la siguiente forma: PVA-69/GO-1/SSA-30 > SPVA-82/SSA-18 > SPVA-70/SSA-30 > PVA-81/GO-1/SSA-18 > PVA-83/SSA-17. Al analizar la capacidad de intercambio iónico (IEC) se observa que ésta disminuye según el siguiente orden: SPVA-70/SSA-30 > PVA-69/SSA-31 > PVA-69/GO-1/SSA-30 > SPVA-82/SSA-18 > PVA-81/GO-1/SSA-18 > PVA-83/SSA-17. Los valores obtenidos indican que la sulfonación previa del PVA aumenta la capacidad de intercambio protónico, al aumentar el número de puntos activos en la membrana. Además, la adición de GO, por su singular estructura y su gran área superficial, favorece la formación de canales transportadores de protones, especialmente en las membranas más entrecruzadas y por tanto con mayor estabilidad mecánica. Estos resultados perfilan una metodología de diseño y preparación de nuevos electrolitos con propiedades mejoradas, aplicables a las pilas de combustible de intercambio protónico.

Palabras clave: Alcohol polivinílico, óxido de grafeno, sulfonación, pilas de combustible de membrana de intercambio protónico

1. Introducción

Las pilas de combustible de membrana de intercambio protónico (PEMFCs) se consideran una fuente de energía alternativa prometedora para vehículos y dispositivos electrónicos portátiles [1]. Uno de los componentes fundamentales en una PEMFC es el electrolito de membrana polimérica, que es el encargado de transferir los protones desde el ánodo hasta el cátodo, además de actuar como barrera al combustible y como aislante electrónico. Por todo ello, el material que constituye el electrolito debe presentar las siguientes propiedades: bajo coste, alta conductividad protónica, baja permeabilidad al agua y al metanol, elevada resistencia a la deshidratación, baja permeabilidad a gases y una alta resistencia mecánica y química.

Actualmente, las membranas más empleadas en PEMFCs son los polímeros perfluorados, siendo el más utilizado el Nafion®. Estos materiales presentan una elevada conductividad protónica en su estado totalmente hidratado, una excelente estabilidad química y una buena estabilidad mecánica a largo plazo. Sin embargo, su elevado coste y su baja conductividad a bajos niveles de humedad o alta temperatura limitan su rendimiento y su aplicación a gran escala [2-4].

Esta limitación ha motivado la búsqueda de materiales alternativos, entre los que se incluye el alcohol polivinílico (PVA) por su bajo coste, su buena estabilidad térmica y mecánica, su propiedad barrera al metanol y por su capacidad de entrecruzarse químicamente [5-7]. Adicionalmente, las propiedades de las membranas de PVA pueden mejorarse por adición de una carga inorgánica. El óxido de grafeno (GO) al ser incorporado en la matriz polimérica de PVA, facilita la formación de canales transportadores de protones, mejorando la conductividad protónica y las propiedades mecánicas debido a su singular estructura, su gran área superficial y su carácter hidrofílico [8-10].

En este estudio, se han preparado y caracterizado membranas poliméricas de base PVA para su uso en PEMFCs por el método de disolución-vertido como alternativa al Nafion®. Todas las membranas se entrecruzaron con ácido sulfosuccínico (SSA) a dos concentraciones diferentes, 15 y 30 wt.%, con el fin de minimizar la absorción de disolvente y mejorar la conductividad protónica por adición de grupos sulfónicos. Se ha estudiado también el efecto de la sulfonación del PVA (SPVA) y la influencia de la adición de GO, sobre el rendimiento de las membranas en una monocelda de pila de combustible, así como sobre la capacidad de intercambio iónico (IEC), la capacidad de absorción de agua y la conductividad protónica.

2. Procedimiento experimental

2.1. Materiales

Grafito en polvo (tamaño de partícula < 20 μm), nitrato de sodio (NaNO_3), hidruro sódico (NaH), 1,3-propano sultona, alcohol polivinílico (PVA, 130 000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, 99% hidrolizado) y ácido sulfosuccínico (SSA, solución al 70% en agua) fueron suministrados por Sigma-Aldrich. Ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4 , 95%), peróxido de hidrógeno (H_2O_2 , 30%), etanol absoluto (EtOH), ácido clorhídrico (HCl) y permanganato potásico (KMnO_4) fueron suministrados por Scharlau.

Para la funcionalización del PVA se empleó 1, 3-propano sultona como precursor para la introducción de grupos ácido sulfónico. La efectividad del proceso de sulfonación de PVA se analizó mediante espectroscopia de FT-IR, observándose la aparición de dos nuevas señales en el espectro a 1217 y 1032 cm^{-1} , asignadas a la vibración del grupo ácido sulfónico.

La síntesis del óxido de grafeno se realizó por el Método de Hummers Modificado (MHM) [11] empleando grafito como material de partida. La caracterización del GO se efectuó por difracción de Rayos X (XRD). El pico presente a $2\theta = 26.5^\circ$ se ve desplazado a 11° en el GO, debido al incremento de la distancia interplanar respecto al grafito por la introducción de grupos funcionales en su superficie, lo que perturba el orden entre capas.

2.2. Preparación de membranas

Se prepararon tres tipos distintos de membranas por el método de disolución-vertido. El nombre asignado a cada una de las membranas fue PVA-X/SSA-Y, SPVA-X/SSA-Y y PVA-X/GO-Z/SSA-Y, donde X, Y y Z hacen referencia a la composición de PVA (SPVA), SSA y GO en la membrana, respectivamente. En una primera etapa, se prepararon disoluciones acuosas de PVA (o SPVA) al 5 wt.%. Para la preparación de las membranas de PVA/GO/SSA se añadió a cada una de ellas una disolución acuosa de GO al 1 wt.%, previamente sonicado. Finalmente, se añadió el agente entrecruzante, SSA, a dos concentraciones distintas, al 15 y al 30 wt.% respecto el PVA (SPVA) y se entrecruzaron a 110 °C.

2.3. Metodología experimental

Los espectros FT-IR se registraron en un equipo *Thermo Nicolette 5700 FT-IR*. En todas las medidas se realizaron 32 barridos y se trabajó con una resolución de 4 cm⁻¹. Todos los espectros se tomaron en el rango de 400 a 4000 cm⁻¹.

Los análisis de difracción de rayos X (XRD) se obtuvieron empleando un difractor *Panalytical X'pert* con radiación Cu K α ($\lambda_{K\alpha} = 0.15418$ nm) en el rango de 5 a 100°.

Los ensayos sobre morfología se llevaron a cabo sobre muestras fracturadas por criogenización con un microscopio electrónico de barrido *Hitachi S-4800*, trabajando con un voltaje de 15 y 30 kV.

Los análisis termogravimétricos (TGA) se efectuaron en un equipo *Mettler Toledo TGA/SDTA 851^e* cubriendo el rango de 25 a 800 °C a una velocidad de barrido de 10 °C/min.

Los ensayos en monocelda de combustible se realizaron sobre probetas cuadradas de 4 cm de lado colocadas entre dos láminas difusoras de gas que también actuaban de catalizador. Se usó una celda *F107, H-TEC* equipada con un voltímetro digital *Fluke 73* y un multímetro *Keithley 2410*. Los ensayos se realizaron a temperatura ambiente, sometiendo previamente las muestras a una carga de 10 mW durante una hora para garantizar un régimen estacionario. Hidrógeno y oxígeno, preparados *in situ* y húmedos hasta saturación a 22 °C, se emplearon como alimento del ánodo y el cátodo, respectivamente. Se trabajó con una velocidad de flujo constante de 4.3 mL/min.

Los ensayos dieléctricos se ejecutaron en un equipo modular dotado de un femtoamperímetro *Keithley 6430*, una estufa *Heraeus UT-6* y una celda con control de contacto. Ensayos de polarización y despolarización isoterma se realizaron puntualmente sobre probetas circulares de 2 cm de diámetro en un rango de 30 a 120 °C a intervalos de 10 °C con una relación de voltaje de carga de 300 V/mm y cubriendo un rango de frecuencias de 10⁻⁴ a 1 Hz.

Las medidas de IEC se realizaron por valoración ácido-base. Las membranas, previamente secadas a vacío y 60 °C durante 24 horas, se sumergieron en 50 mL de una disolución de NaCl 1M durante 24 horas. Transcurridas las 24 horas, se llevó a cabo la valoración del sobrenadante. Los valores de IEC en mequiv./g se obtuvieron con la siguiente ecuación:

$$IEC = \frac{V_{NaOH} \times C_{NaOH}}{W_{seca}}$$

donde W_{seca} representa la masa (g) de la muestra de membrana sin hidratar.

La conductividad protónica de las membranas se midió empleando un analizador de frecuencia *Alpha* y una celda activa *Concept 40, Novocontrol Technologies BmgH & Co*. Las medidas se realizaron a temperatura ambiente sobre probetas circulares de 2 cm de diámetro previamente hidratadas en el rango de frecuencias de 10⁻² a 10⁶ Hz. La conductividad protónica de las membranas en S/cm se calculó utilizando la siguiente ecuación:

$$\sigma = \frac{L}{RA}$$

donde L es el espesor (cm) de la membrana, R es la resistencia (Ω) y A es el área de la interfaz (cm^2) entre la membrana y el electrodo. La resistencia se midió a partir de la intersección del semicírculo con el eje real (Z) en la zona de altas frecuencias en el gráfico de impedancia compleja.

Los ensayos de absorción de agua se realizaron sobre probetas rectangulares de tamaño $4 \times 1 \text{ cm}^2$ secadas a vacío y $60 \text{ }^\circ\text{C}$. Las probetas secas se pesaron y se sumergieron en agua destilada a $60 \text{ }^\circ\text{C}$. Se realizaron medidas gravimétricas a distintos tiempos hasta alcanzar el equilibrio de absorción. La cantidad de agua absorbida (wt.%) se calculó a partir de la siguiente ecuación:

$$\text{Absorción agua (\%)} = \frac{W_{\text{equilibrio}} - W_{\text{seca}}}{W_{\text{seca}}} \times 100$$

donde $W_{\text{equilibrio}}$ es la masa (g) de la muestra una vez alcanzado el equilibrio y W_{seca} la masa (g) de la muestra seca.

3. Resultados y discusión

El comportamiento estructural, morfológico y térmico de las membranas se estudió por espectroscopia FT-IR, SEM y TGA, respectivamente.

Los espectros de FT-IR obtenidos se muestran en la Figura 1. A altas frecuencias se observan dos señales anchas sobre 3400 y 2950 cm^{-1} , asignadas a la vibración del grupo hidroxilo ($-\text{OH}$) y a la vibración asimétrica del grupo metileno ($-\text{CH}_2-$), respectivamente. En todas las membranas se observa una señal alrededor de 1720 cm^{-1} correspondiente a la vibración del grupo éster ($-\text{CO}-\text{O}-$) del SSA, así como dos señales sobre 1217 y 1032 cm^{-1} , asignadas a la vibración del grupo ácido sulfónico ($-\text{SO}_3\text{H}$).

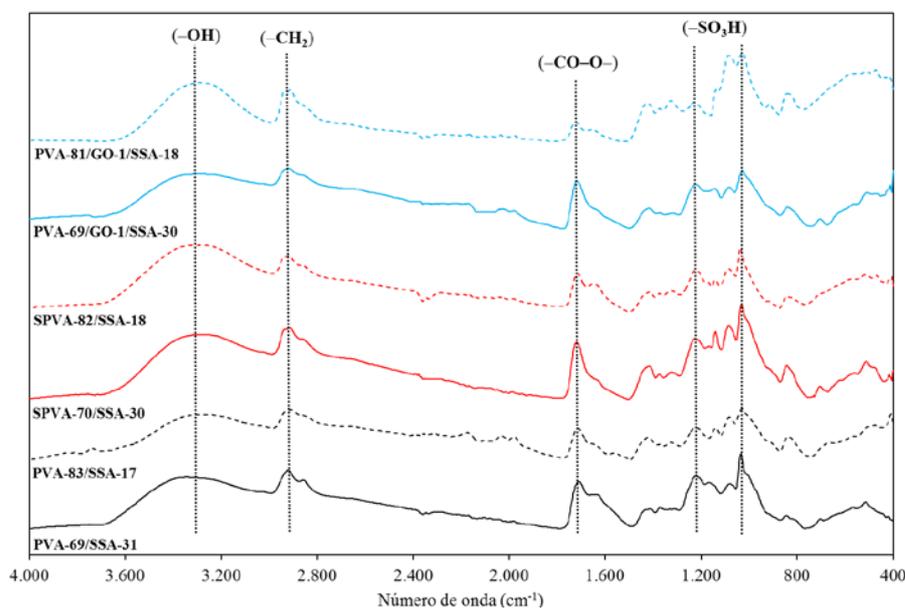


Figura 1: Espectro de FT-IR de las membranas estudiadas

La morfología de la sección transversal de las membranas PVA-69/SSA-31, SPVA-70/SSA-30 y PVA-69/GO-1/SSA-30 se muestra en la Figura 2. La membrana PVA-69/SSA-37, Figura 2a, presenta una morfología compacta y homogénea correspondiente a la matriz polimérica de PVA. Sin embargo, al sulfonar el PVA la membrana se vuelve mucho más porosa, presentando una morfología esponjosa como se observa en la Figura 2b. La membrana de PVA-69/GO-1/SSA-30 muestra una morfología laminar, Figura 2c, lo que sugiere una distribución homogénea del GO en el PVA. Esta distribución se debe a que los grupos iónicos en el GO como los grupos carboxilato mejoran la interacción interfacial

entre la matriz hidrofílica de PVA, mientras que el carácter anfótero del GO es el responsable de la eficiente exfoliación.

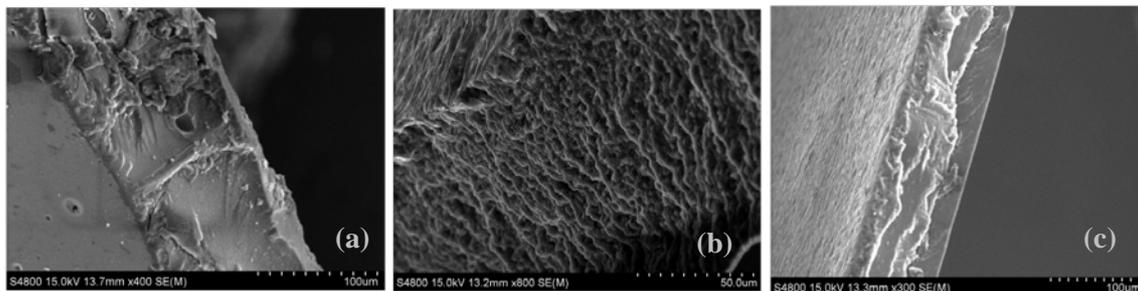


Figura 2: Imagen SEM de la sección transversal de las membranas a) PVA-69/SSA-31 b) SPVA-70/SSA-30 c) PVA-69/GO-1/SSA-30

La estabilidad térmica de las membranas se evaluó por análisis termogravimétrico (TGA). En la Fig. 3a y 3b se muestran las curvas termogravimétricas y las derivadas de primer orden, respectivamente. En ellas se observan tres procesos de descomposición claramente diferenciados. El primero, entre 150 y 200 °C, se atribuye a la descomposición de los grupos hidroxilo (-OH) presentes en la matriz polimérica. El segundo, entre 170 y 240 °C, corresponde a la descomposición de los grupos sulfónicos. El tercero detectado entre 300 y 480 °C es debido a la descomposición de la cadena polimérica principal. La Fig. 4 muestra la estructura de los tres tipos de membranas en estudio y las rupturas de cadena que se producen en cada proceso de descomposición.

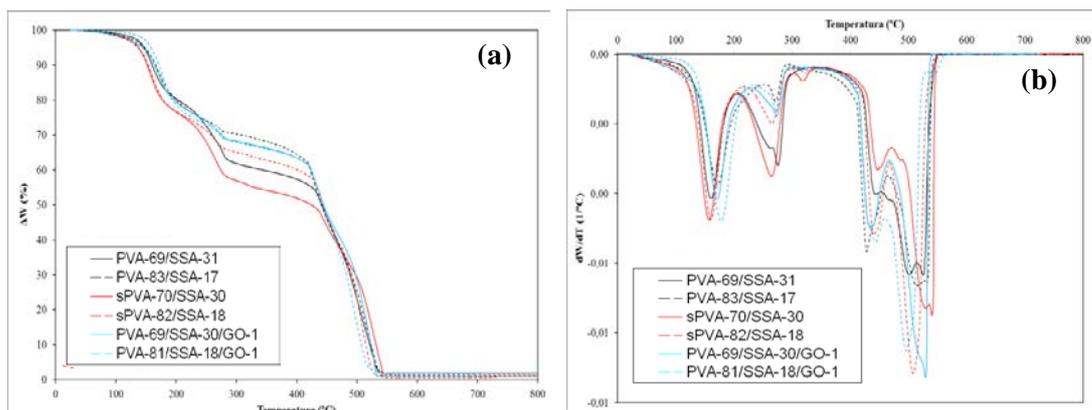


Figura 3: a) Curvas termogravimétricas; b) derivadas de primer orden de las membranas preparadas

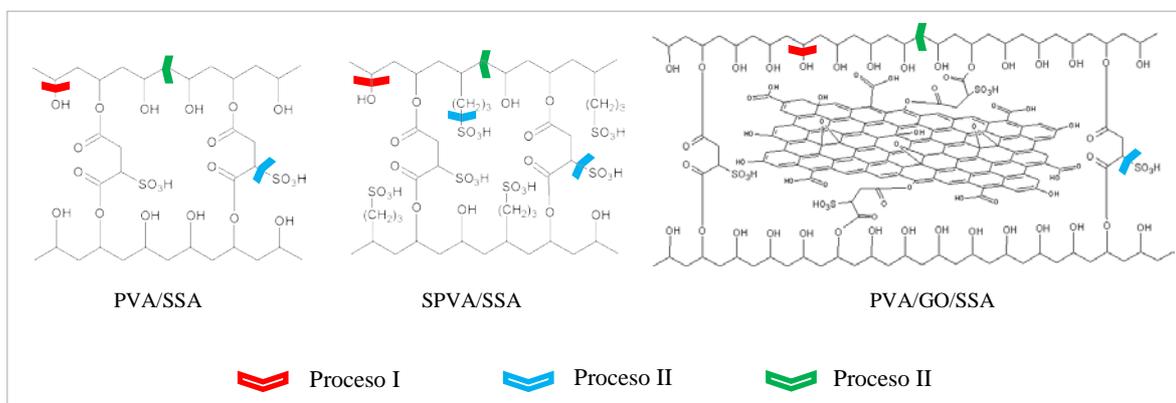


Figura 4: a) Estructura de la membrana de PVA/SSA, SPVA/SSA y PVA/GO/SSA y ruptura de cadenas de cada proceso de descomposición

En la tabla 1 se muestran los valores de temperatura de pico (T_{pico}) y el porcentaje de pérdida de masa (ΔW) en cada uno de los procesos de descomposición. Las membranas con mayor proporción de SSA son las que sufren una pérdida de masa menor en el primer proceso de descomposición ya que poseen menor proporción de grupos hidroxilo debido a su mayor grado de esterificación. Para las membranas de SPVA el segundo proceso de descomposición presenta dos etapas asociadas a los grupos sulfónicos del SSA y del SPVA, respectivamente.

Tabla 1: Valores de T_{pico} y ΔW (%) de cada proceso de descomposición

Membrana	Proceso I		Proceso II		Proceso III	
	T_{pico} (°C)	ΔW (%)	T_{pico} (°C)	ΔW (%)	T_{pico} (°C)	ΔW (%)
PVA-69/SSA-31	160.4	20.8	275.7	19.2	525.2	58.2
PVA-83/SSA-17	171.4	25.6	271.8	4.0	427.9 / 531.8	69.1
sPVA-70/SSA-30	157.1	23.8	264.7 / 319.0	19.6 / 2.5	445.4 / 484.7 / 540.8	52.9
sPVA-82/SSA-18	160.5	24.8	265.6 / 324.3	10.1 / 2.2	439.3 / 508.7	62.4
PVA-69/GO-1/SSA-30	168.4	20.5	273.4	8.1	431.7 / 473.0 / 522.6	70.3
PVA-81/GO-1/SSA-18	177.8	26.2	273.6	7.2	495.8 / 545.3	64.9

En la Fig. 5 se muestran las curvas de polarización y potencia de las membranas en estudio y del Nafion 117, empleado como referencia.

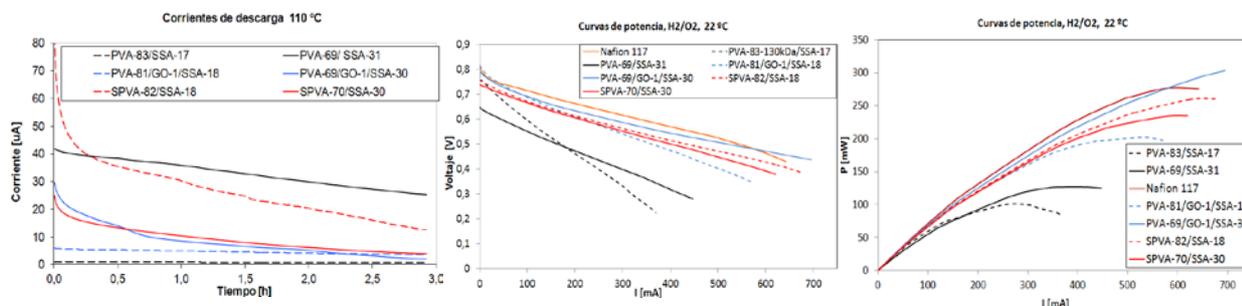


Figura 5: Curvas de polarización a 110 °C y de potencia a 22 °C ensayadas con hidrógeno y oxígeno.

En la tabla 2 se muestran los valores de la corriente de fugas, i_0 , obtenida durante la polarización de los materiales en el rango de temperaturas de ensayo. Todos los materiales analizados presentan corrientes de fuga menores que las del Nafion 117. En todos los materiales se observa un aumento de la corriente con la temperatura de acuerdo con un aumento de la movilidad molecular. Sin embargo, a partir de 90 °C disminuye debido a la desintegración térmica de los grupos hidroxilo del material. Los ensayos indican que al añadir GO disminuye la permitividad imaginaria y al sulfonar el PVA el efecto es mayor a partir de los 90 °C. La permitividad imaginaria aumenta al aumentar la movilidad molecular.

Tabla 2: Valores de i_0 obtenida durante la polarización

Membrana	$i_{0,pol} (\cdot 10^{-6} \text{ A})$									
	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)									
	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120
PVA-69/SSA-31	85,72	84,32	79,42	25,18	25,35	15,89	29,98	116,93	125,89	59,90
PVA-83/SSA-17	0,06	0,15	0,32	0,46	0,71	1,07	1,79	4,84	5,63	0,35
SPVA-70/SSA-30	0,41	1,18	3,23	9,12	18,38	28,04	31,55	23,59	3,96	0,07
SPVA-82/SSA-18	0,45	1,46	4,07	8,99	13,77	18,62	22,75	23,21	12,59	0,04
PVA-69/ GO-1/SSA-30	0,49	1,82	4,74	7,88	7,95	9,23	10,40	9,34	2,09	18,96
PVA-81/ GO-1/SSA-18	0,37	0,85	1,71	2,70	3,60	4,19	5,55	10,31	16,45	10,22
Nafion 117	134,94	84,05	130,57	474,97	651,38	634,49	510,63	404,28	383,59	392,41

Tabla 3: Valores de IEC, absorción de agua, conductividad protónica, MPP, ϵ'' y $i_{0,pol}$

Membrana	IEC (mequiv/g)	Absorción de agua (%)	σ ($\cdot 10^{-3} \text{ S/cm}$)	MPP (mW)	ϵ'' (a 0.06 Hz)	$i_{0,pol}$ ($\cdot 10^{-6} \text{ A}$)
PVA-69/SSA-31	1.81	52.29	0.39	126,75	0,73	85,72
PVA-83/SSA-17	0.55	121.11	0.32	99,63	0,06	0,06
SPVA-70/SSA-30	2.04	35.26	0.24	235,01	0,10	0,45
SPVA-82/SSA-18	1.03	93.58	1.47	260.31	0,08	0,41
PVA-69/ GO-1/SSA-30	1.67	27.52	0.26	303,79	0,19	0,37
PVA-81/ GO-1/SSA-18	0.60	40.73	0.84	201,93	0,13	0,49
Nafion 117	0.91	19.54	3.47	276,83	5,68	134,94

Los valores de IEC, absorción de agua, conductividad protónica, MPP, permitividad dieléctrica imaginaria (ϵ'') y corriente de fugas en la polarización se muestran en la tabla 3.

La IEC representa la relación molar entre los grupos sulfónicos y carboxilato presentes en la cadena polimérica. Las membranas más entrecruzadas muestran mayor IEC. El valor más alto corresponde a la membrana SPVA-70/SSA-30, ya que tanto el SSA como el SPVA contienen grupos sulfónicos en su estructura. Las membranas con GO muestran valores de IEC menores a los obtenidos en las membranas de SPVA. Este efecto se debe a que la incorporación de GO en la membrana aporta grupos carboxilato al medio que son menos ácidos que el sulfónico. La absorción de agua en las PEM se encuentra directamente relacionada con la conductividad protónica. Sin embargo, una absorción excesiva puede disminuir la estabilidad mecánica de la membrana. Las membranas con mayor grado de entrecruzamiento presentan valores de conductividad inferiores, ya que un incremento del grado de entrecruzamiento hace que las membranas presenten una estructura más compacta y rígida, provocando una disminución del volumen libre capaz de contener moléculas de agua. Sin embargo, la adición de GO favorece la movilidad de los protones a través de la membrana por su capacidad para formar canales iónicos, presentando la membrana PVA-69/GO-1/SSA-30 el valor de MPP más elevado, valor superior al del Nafion 117.

En la tabla 3 también se muestran los valores de MPP, al aumentar la concentración de entrecruzante, la potencia que es capaz de proporcionar la pila aumenta. Se puede observar que tanto al añadir GO como SPVA la potencia de la pila mejora. Durante los ensayos utilizando oxígeno como comburente, se encontró que dos de las membranas ensayadas produjeron una potencia máxima parecida a la del Nafión117 (276.83 mW): la membrana de PVA-69/GO-1/SSA-30 y SPVA-82/SSA-18 con un MPP de 303.79 mW y 260.31 mW, respectivamente.

3. Conclusiones

La adición de GO a la matriz polimérica provoca un aumento de la potencia de la pila mayor que la sulfonación del PVA, presentando el valor mayor de MPP la membrana con GO más entrecruzada, PVA-69/GO-1/SSA-30. La capacidad que posee el GO para formar canales iónicos hace que el transporte de protones se produzca a través de éstos sin necesidad de presentar una capacidad de absorción de agua elevada.

4. Agradecimientos

Los autores quieren agradecer la ayuda aportada por la Generalitat Valenciana con la Beca Santiago Grisolia, *GRISOLIA/2013/03*; al Ministerio de Economía y Competitividad por el programa de investigación DOMEPOL, ENE2011-28735-C02-01, y la beca predoctoral FPI-BES-2012-055316 (*EEBB-I-2014-08119*).

5. Referencias

- [1] HOGERS, G. *Fuel cell Technology Handbook*. CRC Press: Nueva York, 2003.
- [2] 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., 2010, vol.173, pp.17–34.
- [3] HUANG, C. H. WU, H. M. CHEN, C. C. WANG, C. W. KUO, P. L. *Preparation, characterization and methanol permeability of proton conducting membranes based on sulfonated ethylene-vinyl alcohol copolymer*. J. Membr. Sci., 2010, vol. 353, pp.1–9.
- [4] XUE, S. YIN, G. *Proton exchange membranes based on poly(vinylidene fluoride) and sulfonated poly(ether ether ketone)*. Polymer, 2006, vol. 47, pp. 5044–5049.
- [5] FU, R. Q. HONG, L. LEE, J. Y. *Membrane design for direct ethanol fuel cells: A hybrid proton-conducting interpenetrating polymer network*. Fuel Cells, 2008, vol. 8, pp.52–61.
- [6] LIN, C. W. HUANG, Y. F. KANNAN, A. M. *Semi-interpenetrating network based on cross-linked poly(vinyl alcohol) and poly(styrene sulfonic acid-co-maleic anhydride) as proton exchange fuel cell membranes*. J. Power Sources 2007, vol.164, pp.449–456.
- [7] MARTÍNEZ-FELIPE, A. MOLINER-ESTOPIÑÁN, C. IMRIE, C. T. RIBES-GREUS A. *Characterization of crosslinked poly(vinyl alcohol)-based membranes with different hydrolysis degrees for their use as electrolytes in Direct Methanol Fuel Cells*. J. Appl. Polym. Sci., 2012, vol. 124, pp. 1000-1011.
- [8] JUNG, I. DIKIN, D. A. PINER, R. D. RUOFF, R. S. *Tunable electrical conductivity of individual graphene oxide sheets reduced at “low” temperatures*. Nano Lett., 2008, vol. 8, pp. 4283–4287.
- [9] KHILARI, S. PANDIT, S. GHANGREKAR, M. M. PRADHAN, D. DAS, D. *Graphene oxide-impregnated PVA–STA composite polymer electrolyte membrane separator for power generation in a single-chambered microbial fuel cell*. Ind. Eng. Chem. Res., 2013, vol. 52, pp. 11597–11606.
- [10] YU, A. ROES, I. DAVIES, A. CHEN, Z. *Ultra-thin transparent and flexible graphene films for supercapacitor application*. Appl. Phys. Lett., 2010, vol. 96, pp. 253105–253108.
- [11] LIANG, R. CAO, H. QIAN, D. ZHANG, J. QU, M. *Designed synthesis of SnO₂-polyaniline-reduced graphene oxide nanocomposites as an anode material for lithium-ion batteries*. J. Mater. Chem., 2011, vol. 21, pp. 17654.