

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NUEVOS ELECTROLITOS POLIMÉRICOS PARA APLICACIONES EN PILAS DE COMBUSTIBLE ALIMENTADAS CON BIO-ALCOHOLES

Programa de Doctorado en Ingeniería y Producción Industrial

Soraya Carmen Sánchez Ballester

Directores de tesis: Amparo Ribes Greus y Vicente Soria Sanchis

Presentación oral (duración 2 minutos)

1. Antecedentes y estado actual

La creciente demanda de fuentes de energía más eficientes, limpias y compatibles con el medio ambiente ha desencadenado un interés creciente en alternativas a los combustibles fósiles. Entre esas nuevas fuentes de energía, las pilas de combustible de membrana de intercambio protónico (PEMFCs), especialmente las pilas de combustible de metanol directas (DMFCs), se consideran una fuente de energía alternativa prometedora para vehículos y dispositivos electrónicos portátiles debido a su alta eficiencia, alta densidad de corriente y la utilización de combustibles no contaminantes.

Las DMFCs son dispositivos que utilizan energía electroquímica para producir electricidad, agua y calor utilizando metanol líquido como combustible y oxígeno del aire como comburente. Uno de los componentes fundamentales en una PEMFC es el electrolito de membrana polimérica (PEM), 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. Idealmente, los electrolitos deben presentar las siguientes propiedades: elevada conductividad protónica, baja permeabilidad al agua y al metanol, aislantes electrónicos y deben ser resistentes mecánica y químicamente.

Actualmente, las membranas más empleadas en PEMFCs son los polímeros perfluorados, siendo el más utilizado el Nafion® de *DuPont*. Se trata de un polímero formado por una cadena polimérica principal de poli(tetrafluoroetileno) (PTFE) de naturaleza hidrofóbica, responsable de su estabilidad mecánica con cadenas laterales unidas por enlaces éter y acabadas con grupos sulfónicos ($-\text{SO}_3\text{H}$) que poseen naturaleza

hidrofílica y que son los responsables del transporte iónico. 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, su baja conductividad a bajos niveles de humedad o alta temperatura y su elevada capacidad de difundir el metanol sin reaccionar a través de la membrana, efecto denominado *crossover*, limitan su rendimiento y su uso en pilas de combustible alimentadas con bio-alcoholes.

Estas limitaciones han motivado la búsqueda de materiales alternativos, entre los que se plantea 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. Adicionalmente, las propiedades de las membranas de PVA pueden mejorarse por funcionalización de la cadena polimérica principal y/o por adición de una carga inorgánica.

2. Objetivo

La presente tesis doctoral, tiene como objetivo la preparación y caracterización de nuevas membranas poliméricas para su uso como electrolitos en pilas de combustible alimentadas con bio-alcoholes

Con este fin se han preparado distintas membranas de base PVA como alternativa al Nafion® por el método de disolución-vertido. 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. Asimismo, se estudió el efecto de la sulfonación de la matriz polimérica de PVA (SPVA) y la influencia de la adición de GO, sobre las propiedades físico-químicas y de transporte de las membranas, así como sobre su funcionamiento en una monocelda de pila de combustible.

3. Etapas de investigación y Resultados

Desde el inicio del trabajo experimental, se han desarrollado las siguientes etapas:

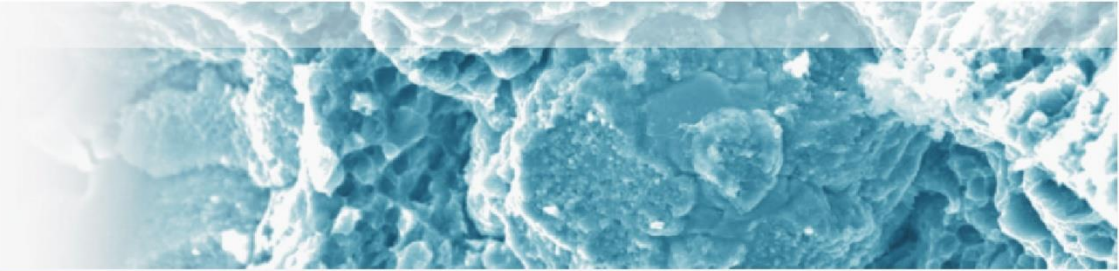
- Síntesis y caracterización de materiales base.

- Óxido de grafeno (GO). La síntesis del GO se realizó a partir de la oxidación de grafito por el Método de Hummers Modificado (MHM). La caracterización del GO se efectuó por difracción de Rayos X (XRD) y microscopia electrónica de barrido (SEM).
- SPVA. La funcionalización del PVA se realizó con 1, 3-propano sulfonato como precursor para la introducción de grupos ácido sulfónico en su estructura. El SPVA se caracterizó por espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FT-IR).
- Preparación y caracterización de membranas entrecruzadas de base PVA.
 - Preparación de las membranas por el método de Disolución-Vertido tomándose como variable la adición de GO, la sulfonación del PVA y la concentración de entrecruzante (SSA).
 - Entrecruzamiento térmico de las membranas
 - Caracterización estructural, morfológica y térmica de las membranas. Se emplearon las técnicas de FT-IR y XRD para la determinación estructural. La técnica de SEM para el estudio morfológico y el TGA para su estudio térmico.
- Estudio de las propiedades de transporte de las membranas y de su funcionamiento en una monocelda de pila de combustible. Para ello se llevaron a cabo ensayos de absorción de agua y metanol, permeabilidad al metanol, capacidad de intercambio iónico (IEC) y conductividad protónica. Finalmente se estudió el rendimiento de las membranas en una monocelda de pila de combustible.

4. Resultados más prometedores

La adición de GO a la matriz polimérica provoca un aumento en el rendimiento de la pila mayor que la sulfonación del PVA. El SPVA presenta en su estructura grupos sulfónicos, grupos mucho más ácidos que los carboxilatos presentes en el GO. Sin embargo, el hecho de que el GO sea capaz de formar canales iónicos a través de los

cuales se produce el transporte protónico hace que las membranas aditivadas con GO presenten mejores rendimientos en los ensayos de monocelda de pila de combustible.



Síntesis y caracterización de nuevos electrolitos poliméricos para aplicaciones en pilas de combustible alimentadas con bio-alcoholes

Programa de Doctorado en Ingeniería y Producción Industrial

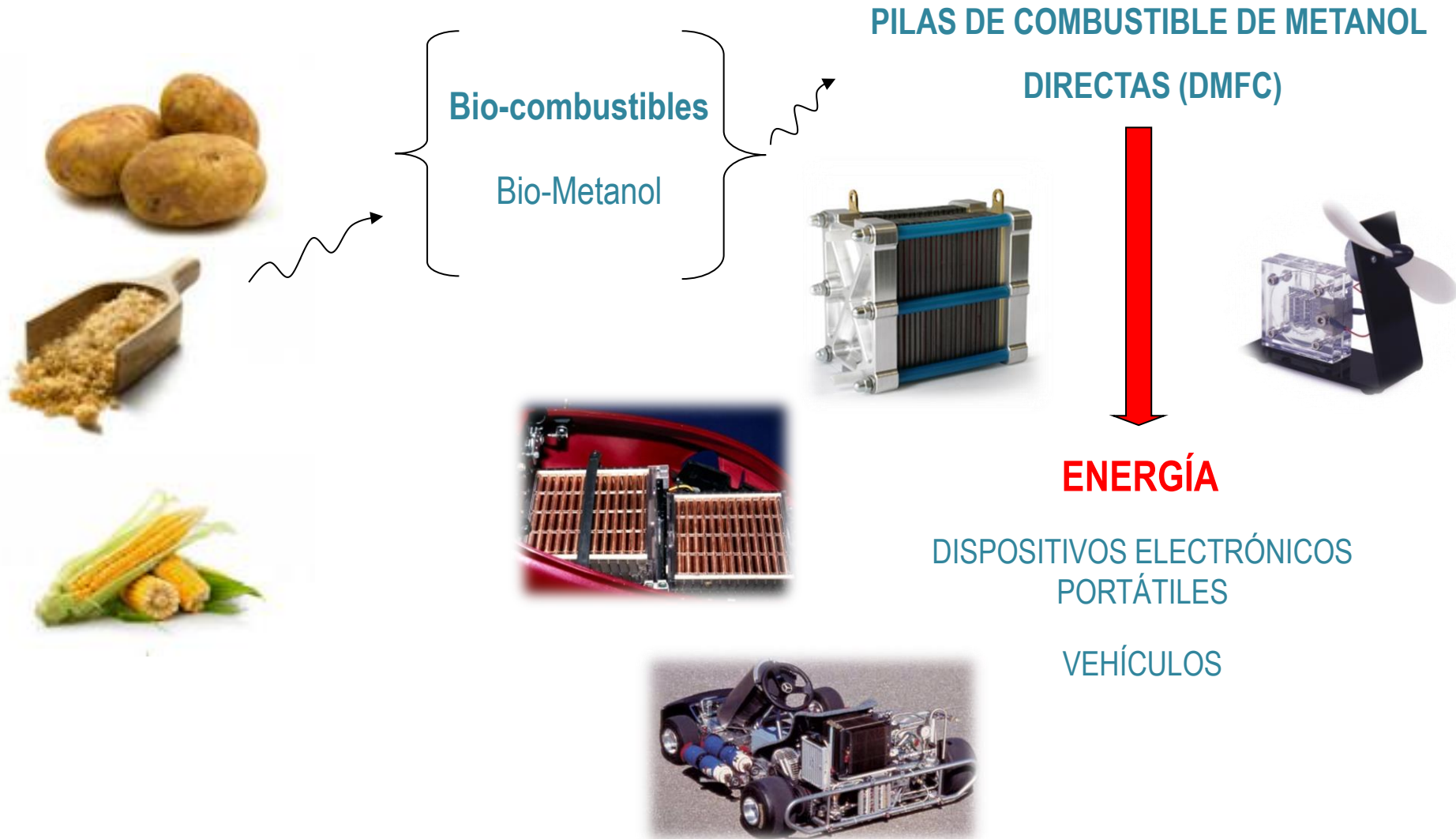
Alumna: Soraya C. Sánchez Ballester

Directores: Amparo Ribes Greus y Vicente Soria Sanchis



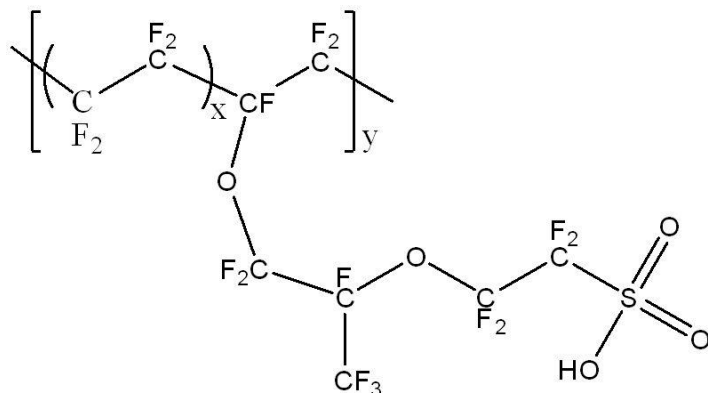
1. Antecedentes y Estado Actual

- Creciente demanda de fuentes de energía alternativas a los combustibles fósiles -



1. Antecedentes y Estado Actual

- Nafion® -



>> Elevada **conductividad protónica** en su estado totalmente hidratado

>> Excelente **estabilidad química**

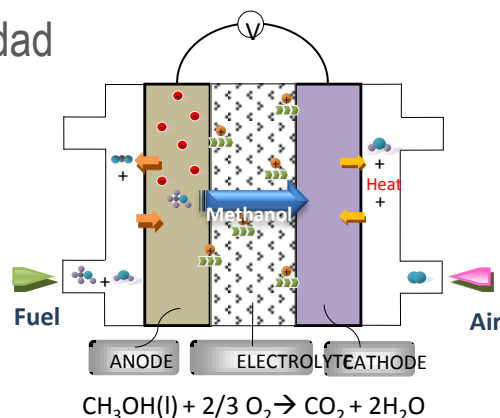
>> Buena **estabilidad mecánica**

LIMITACIONES

>> Baja **conductividad protónica** a bajos niveles de humedad

>> Elevado **coste**

>> **CROSSOVER**



Búsqueda de materiales alternativos

Alcohol polivinílico (PVA)

- Bajo coste

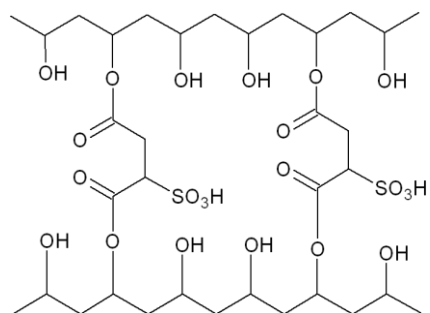
- Propiedad barrera al metanol

- Capacidad de entrecruzarse químicamente

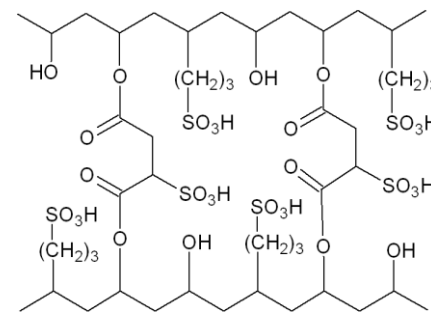
2. Objetivo

Obtención y caracterización de nuevas membranas de base PVA para su uso como electrolitos en DMFCs

PVA/SSA



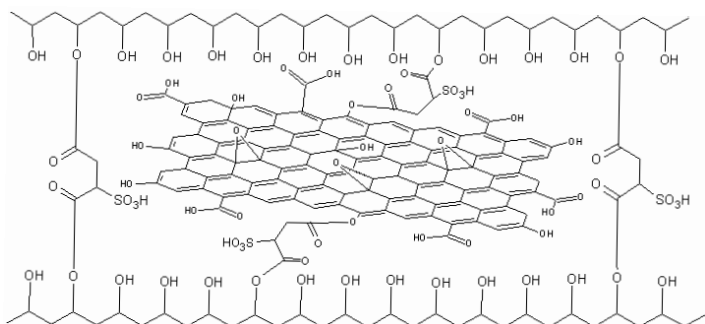
SPVA/SSA



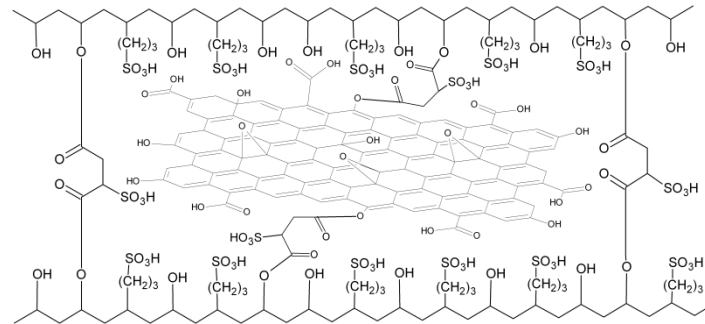
Efecto de la sulfonación del PVA

Efecto de la adición de GO

PVA/GO/SSA



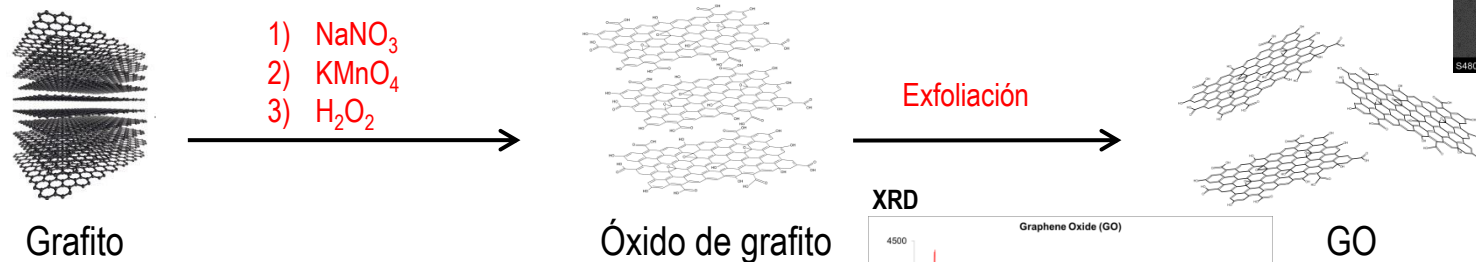
SPVA/GO/SSA



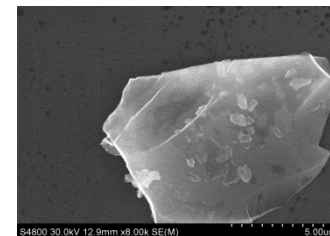
3. Etapas de investigación y Resultados

1. Síntesis y caracterización de materiales base

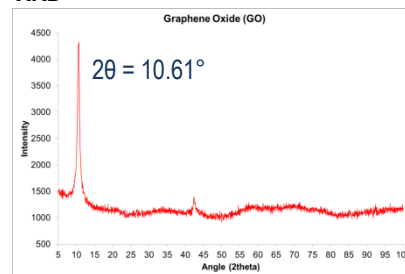
- Óxido de grafeno (GO) >> Método de Hummers Modificado (MHM)



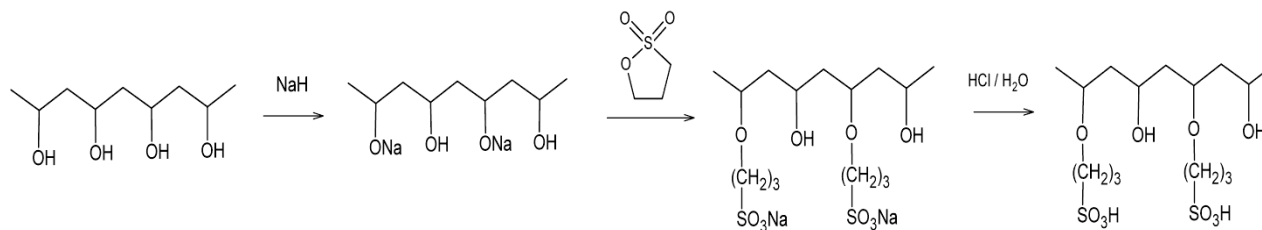
SEM



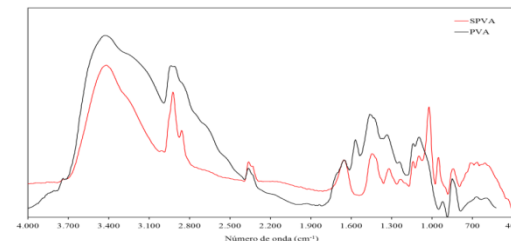
XRD



- PVA sulfonado >> SPVA



FTIR



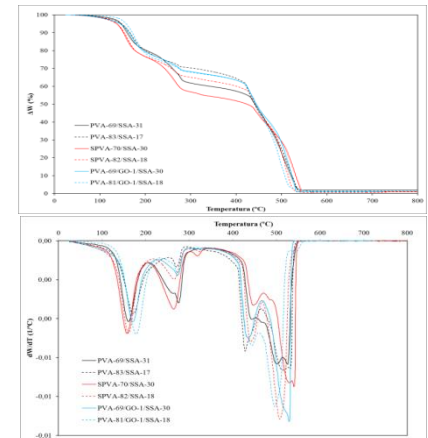
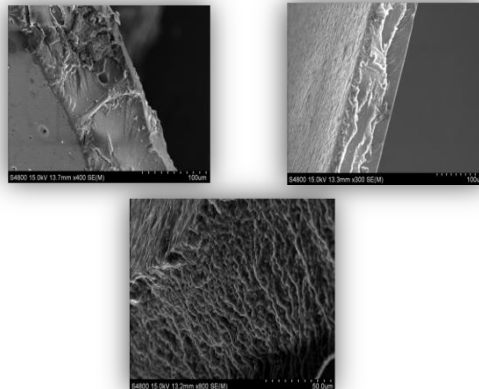
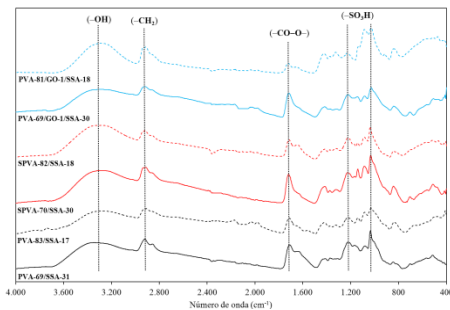
3. Etapas de investigación y Resultados

2. Preparación y caracterización de membranas entrecruzadas de base PVA

- Preparación de membranas por el método de disolución-vertido
- Entrecruzamiento térmico



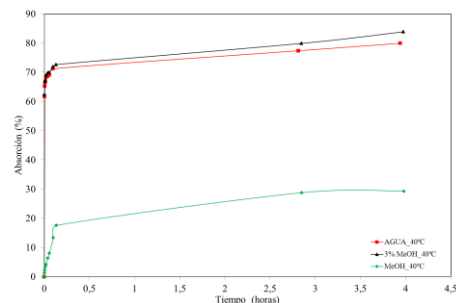
- Caracterización estructural, morfológica y térmica de las membranas



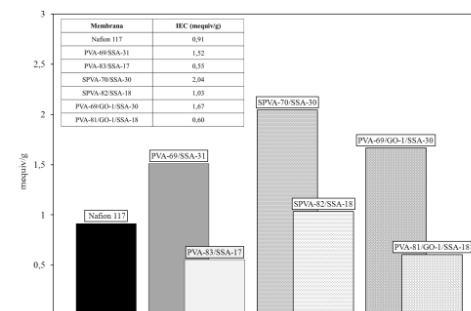
3. Etapas de investigación y Resultados

3. Estudio de las propiedades de transporte de las membranas y de su funcionamiento en una monocelda de pila de combustible.

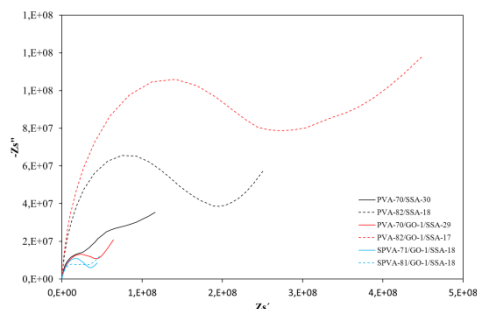
Absorción de agua y metanol



Capacidad de intercambio iónico (IEC)



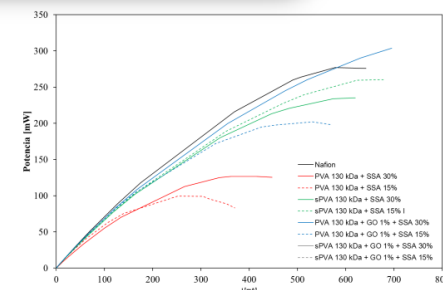
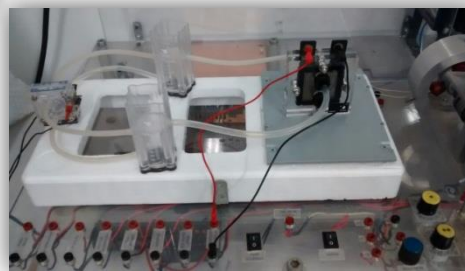
Conductividad protónica



Permeabilidad al metanol

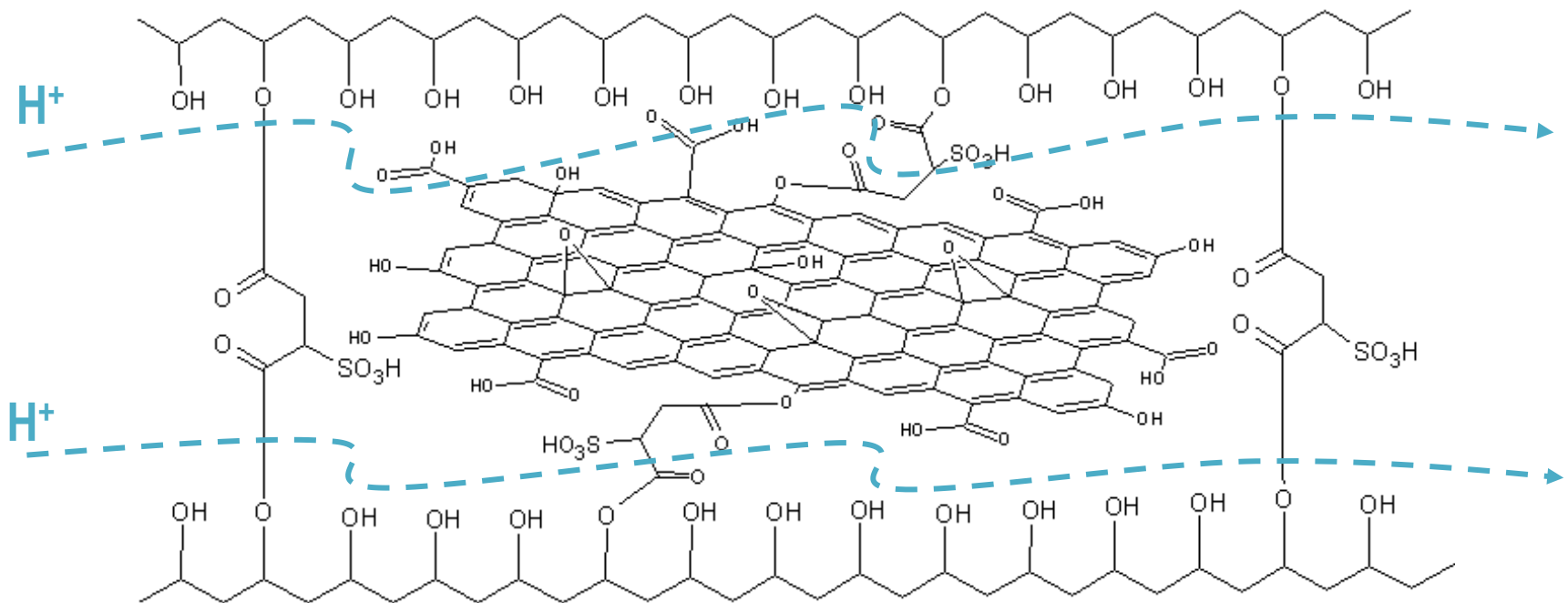


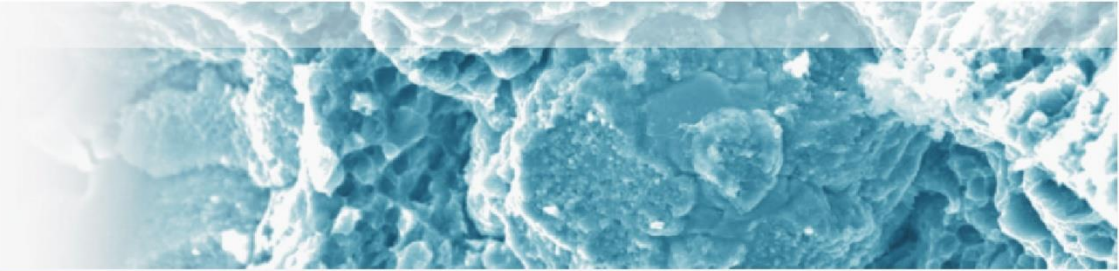
Funcionamiento en una monocelda de pila de combustible



4. Resultados más prometedores

- La adición de GO a la matriz polimérica de PVA provoca un aumento en el rendimiento de la pila mayor que la sulfonación del PVA, debido a la capacidad que presenta el GO de formar canales iónicos por los que se produce el transporte de protones.





Síntesis y caracterización de nuevos electrolitos poliméricos para aplicaciones en pilas de combustible alimentadas con bio-alcoholes

Programa de Doctorado en Ingeniería y Producción Industrial

Alumna: Soraya C. Sánchez Ballester

Directores: Amparo Ribes Greus y Vicente Soria Sanchis

