



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



ESCUELA TÉCNICA
SUPERIOR INGENIEROS
INDUSTRIALES VALENCIA

TRABAJO FIN DE GRADO EN INGENIERÍA QUÍMICA

**OBTENCIÓN, CARACTERIZACIÓN Y
VALIDACIÓN PRELIMINAR DE
MEMBRANAS POLIMÉRICAS
FUNCIONALIZADAS BASADAS EN POLI
(VINIL ALCOHOL) PARA APLICACIONES
ENERGÉTICAS.**

AUTORA: RAQUEL CERVERÓ CAMPOS

TUTORA: ALICIA IBORRA CLAR

COTUTORA: AMPARO RIBES GREUS

Curso Académico: 2017-18

*A todas esas personas que han recorrido este largo camino junto a mí.
En especial a mis padres, hermano y abuela, por su amor y apoyo incondicional.
Y a ellas, por ser mi refugio todo este tiempo.*

RESUMEN

Las pilas de combustible de electrolito polimérico (PEMFC), y más concretamente las pilas de combustible alimentadas por alcoholes, se consideran una fuente de energía renovable, limpia y eficiente que permite prevenir el agotamiento global de los combustibles fósiles y disminuir la contaminación a la que estamos expuestos. Sin embargo, para su uso masivo, se requiere la optimización de su funcionamiento y, en especial, el diseño de nuevas membranas más económicas y versátiles que mejoren el funcionamiento de dichas pilas.

Así, con el fin de contribuir al desarrollo de esta tecnología, en este estudio, se han desarrollado nuevas membranas poliméricas basadas en poli(vinil alcohol) (PVA) para su uso como electrolito en pilas de combustible de etanol directo. Para ello, se modificó su estructura mediante la adición de un agente entrecruzante como el ácido sulfosuccínico (SSA) y la inclusión de nanopartículas de óxido de grafeno (GO) y óxido de grafeno sulfonado (SGO) con el objetivo de aumentar la conductividad protónica, así como controlar la capacidad de absorción y reducir el fenómeno de *crossover*.

Tras la obtención de las membranas a través de un proceso de disolución-vertido, se realizó la caracterización de las propiedades físico-químicas en términos de morfología, estabilidad termo-oxidativa, propiedades térmicas y conductividad protónica. Posteriormente se sometieron las membranas a condiciones de servicio simuladas con el fin de realizar una validación preliminar en términos de absorción y permeación al etanol, seguido de la evaluación de la estabilidad hidrotérmica mediante el estudio de la morfología, estabilidad termo-oxidativa, propiedades térmicas y conductividad protónica después de 100 días de inmersión.

En general, la funcionalización de las membranas con la incorporación de grupos sulfónicos a la cadena polimérica del PVA mejoran la estabilidad termo-oxidativa y las propiedades térmicas. La adición de nanopartículas de GO y SGO disminuyen la capacidad de absorción, y consecuentemente reduce la permeabilidad de las membranas al etanol. Además, se consigue una adecuada estabilidad hidrotérmica y una mejora en cuanto al fenómeno de *crossover* de combustible.

RESUM

Les piles de combustible d'electròlit polimèric (PEMFC), i més concretament les piles de combustible alimentades per alcohols, es consideren una font d'energia renovable, neta i eficient que permet prevenir l'esgotament global dels combustibles fòssils i disminuir la contaminació a la que estem exposats. No obstant això, per al seu ús massiu, es requereix optimitzar el seu funcionament i en especial dissenyar noves membranes més econòmiques i versàtils que milloren el funcionament d'aquestes piles.

Així, per tal de contribuir al desenvolupament d'aquesta tecnologia, en aquest estudi s'han desenvolupat noves membranes polimèriques basades en poli(vinil alcohol) (PVA) per al seu ús com a electròlit en piles de combustible d'etanol directe. Per a això, es va modificar la seua estructura mitjançant l'addició d'un agent d'entrecruament com l'àcid sulfosuccínic (SSA) i la inclusió de nanopartícules d'òxid de grafè (GO) i òxid de grafè sulfonat (SGO) amb l'objectiu d'augmentar la seua conductivitat protònica, així com controlar la capacitat d'absorció i reduir el fenomen de *crossover*.

Després de l'obtenció de les membranes a través d'un procés de dissolució-abocament, es va realitzar la caracterització de les propietats físico-químiques en termes de morfologia, estabilitat termo-oxidativa, propietats tèrmiques i conductivitat protònica. Posteriorment es van sotmetre les membranes a condicions de servei simulades per tal de realitzar una validació preliminar en termes d'absorció i permeació a l'etanol, seguit de l'avaluació de l'estabilitat hidrotèrmica mitjançant l'estudi de la morfologia, estabilitat termo-oxidativa, propietats tèrmiques i conductivitat protònica després de 100 dies d'immersió.

En general, la funcionalització de les membranes amb la incorporació de grups sulfònics a la cadena polimèrica del PVA millora l'estabilitat termo-oxidativa. L'addició de nanopartícules de GO i SGO disminueix la capacitat d'absorció, i conseqüentment redueix la permeabilitat de les membranes a l'etanol. A més, s'aconsegueix una adequada estabilitat hidrotèrmica i una millora pel que fa al fenomen de *crossover* de combustible.

ABSTRACT

The polymeric electrolyte fuel cells (PEMFC) and more specifically fuel cells powered by alcohols are considered a source of clean, efficient and renewable energy, that contribute to prevent the global depletion of fossil fuels and reduce the ambient pollution to which we are exposed. However, for its massive implantation, they must be optimised and re-designed for being a versatile and economic feasible alternative for energy production.

In order to contribute to the development of the fuel cell technology, new polymeric membranes based on poly (vinyl alcohol) (PVA) have been developed in this study for its use as electrolytes in direct ethanol fuel cells. For this purpose, its structure was modified by the addition of a crosslinking agent such as sulfosuccinic acid (SSA) and combined with graphene oxide (GO) and sulfonated graphene oxide (SGO) nanoparticles in order to increase its proton conductivity, as well as control the absorption capacity and reduce the crossover phenomenon.

After obtaining the membranes by means of a solution-casting process, the characterisation of the physico-chemical properties was carried out in terms of morphology, thermo-oxidative stability, thermal properties and proton conductivity. Subsequently, the membranes were subjected to simulated service conditions in order to perform a preliminary validation in terms of absorption and permeation to ethanol, followed by the evaluation of hydrothermal stability by studying the morphology, thermo-oxidative stability, thermal properties and proton conductivity after 100 days of immersion.

In general, the functionalisation of the membranes with the incorporation of sulfonic groups to the PVA polymer chain improved the thermo-oxidative stability. The addition of GO and SGO nanoparticles decreased the absorption capacity, and consequently reduced the permeability of the membranes to ethanol. In addition, an adequate hydrothermal stability and an improvement in the fuel crossover phenomenon was achieved.

ÍNDICE DE CONTENIDOS

RESUMEN	1
RESUM.....	3
ABSTRACT	5
ÍNDICE DE CONTENIDOS	7
1. PROPÓSITO DEL TRABAJO	9
1.1. Justificación.....	9
1.2. Objetivo.....	10
2. INTRODUCCIÓN	11
2.1. La pila de combustible.....	11
2.2. Membranas polielectrolito para pilas de combustible de hidrógeno	13
2.3. Membranas polielectrolito (PEM) para pilas de combustible alimentadas por bioalcoholes (DAFCs)	16
2.4. Membranas polielectrolito basadas en poli(vinil alcohol) (PVA).....	17
3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	19
3.1. Materiales y reactivos	19
3.1.1. <i>Obtención de Óxido de Grafeno.....</i>	19
3.1.2. <i>Obtención de Óxido de Grafeno sulfonado.....</i>	20
3.2. Obtención de membranas	21
3.3. Técnicas de caracterización físico-química	23
3.3.1. <i>Análisis Termogravimétrico (TGA).....</i>	23
3.3.2. <i>Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)</i>	24
3.3.3. <i>Espectrometría de impedancia Dieléctrica-Térmica (DETA).....</i>	24
3.4. Validación preliminar.....	26
3.4.1. <i>Estudio de permeación de disolución acuosa de etanol</i>	26
3.4.2. <i>Procedimiento de inmersión en condiciones de funcionamiento simuladas</i>	26
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	29
4.1. Apariencia de membranas	29
4.2. Caracterización físico-química	32
4.2.1. <i>Estabilidad termo-oxidativa.....</i>	32

4.2.2 <i>Propiedades térmicas</i>	33
4.2.3. <i>Conductividad protónica</i>	36
4.3. Validación en condiciones de servicio simuladas	38
4.3.1. <i>Absorción de disolución acuosa de etanol</i>	38
4.3.2. <i>Permeación etanol</i>	39
4.3.3. <i>Estabilidad hidrotérmica</i>	40
5. CONCLUSIONES	51
6. PRESUPUESTO PARCIAL	53
6.1. Mano de obra	53
6.2. Equipos y herramientas	53
6.3. Material fungible	55
6.4. Gastos adicionales	57
7. PRESUPUESTO TOTAL	59
BIBLIOGRAFÍA	61

1. PROPÓSITO DEL TRABAJO

1.1. Justificación

Los combustibles fósiles, como pueden ser el carbón, el petróleo o el gas natural, son las fuentes de energía más utilizadas para la generación de energía estacionaria y de transporte, siendo solo una pequeña parte de la energía producida proveniente de fuentes renovables, tal y como se muestra en la **Figura 1.1**.

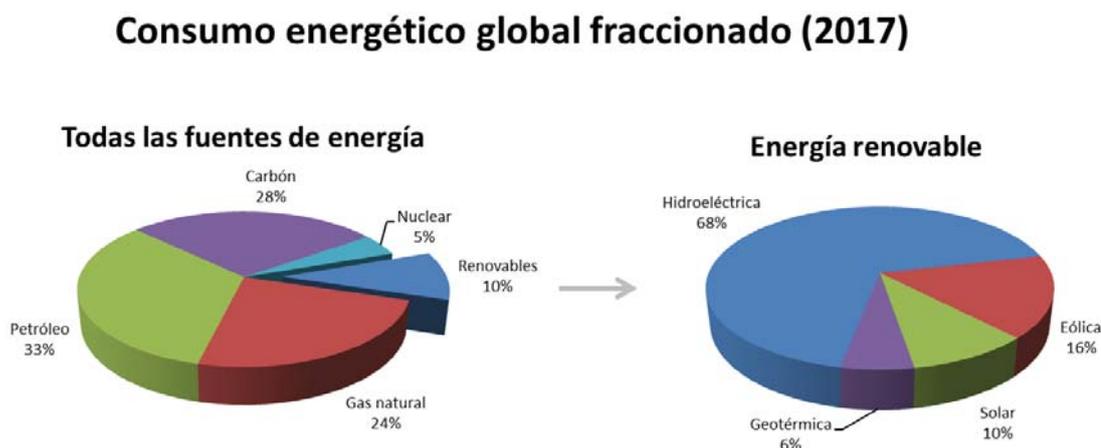


Figura 1.1. Consumo mundial de energía del año 2017 [1].

En la actualidad, la demanda global y el elevado consumo de energía a base de combustibles fósiles están aumentando a una alarmante velocidad debido al incremento de la población mundial y el necesario desarrollo de la tecnología para la industria, especialmente en países y regiones emergentes.

Asociado al uso continuado de estas fuentes no renovables surgen varios problemas, entre ellos el posible agotamiento y el aumento de las emisiones de gases de efecto invernadero, especialmente dióxido de carbono, procedentes de la combustión de combustibles fósiles. De hecho, estas emisiones de gases de efecto invernadero están contribuyendo a un aumento de la temperatura media del planeta [2], [3], [4]. Por este motivo, existe una gran preocupación en la búsqueda de fuentes alternativas de energía renovable para prevenir el agotamiento global de estos combustibles fósiles, además de evitar o reducir las emisiones de productos contaminantes a la atmósfera.

Actualmente, el desarrollo de productos ecológicos y de sistemas de almacenamiento y conversión de energía de bajo coste y alto rendimiento son una de las áreas de investigación más exploradas [5]. En este sentido, las pilas de combustible de membrana de intercambio protónico (PEMFC) son sistemas electroquímicos de conversión y almacenamiento de energía realmente prometedores. Las PEMFC son dispositivos amigables con el medio ambiente, producen energía limpia y sostenible con muy bajas emisiones de CO₂. Además, para producir mayores eficiencias energéticas y disminuir aún más el impacto ambiental asociado, se ha considerado la aplicabilidad de biocombustibles alternativos como el metanol y el etanol. Estas pilas de combustible

pueden utilizarse para el suministro de energía en aplicaciones de transporte (automóviles, autobuses, camiones, motores de trenes) así como en aplicaciones estacionarias (estaciones de energía descentralizadas, suministro de energía en el hogar) y en aplicaciones móviles (ordenadores portátiles, teléfonos móviles, dispositivos portátiles, etc.) [6].

En estas pilas de combustible sus características más importantes dependen fundamentalmente de la membrana que contribuye el electrolito. A esta membrana se exige que impida el transporte de etanol a través de ella para evitar el fenómeno conocido como *crossover*, ya que éste afecta negativamente al funcionamiento de la membrana, puesto que produce una combustión directa del combustible sin la correspondiente corriente de electrones, propia de las pilas de combustible.

1.2. Objetivo

El objetivo de este Trabajo de Final de Grado es obtener, caracterizar y estudiar el comportamiento en condiciones de servicio simuladas de membranas poliméricas para su uso como electrolitos en las pilas de combustible de etanol directo (DEFC). Para ello se consideró la consecución de los siguientes objetivos parciales:

- Elaborar membranas basadas en poli(vinil alcohol) (PVA) como matriz polimérica, ácido sulfosuccínico (SSA) como agente entrecruzante y la inclusión de diferentes cantidades de nanopartículas de óxido de grafeno (GO) y óxido de grafeno sulfonado (SGO).
- Caracterizar las propiedades físico-químicas de las membranas obtenidas en términos de apariencia, estabilidad termo-oxidativa, propiedades térmicas y conductividad protónica.
- Estudiar la estabilidad hidrotérmica en condiciones de servicio simuladas, así como evaluar el comportamiento de absorción y de permeabilidad a una disolución de etanol.

2. INTRODUCCIÓN

2.1. La pila de combustible

Las pilas de combustible son dispositivos electroquímicos capaces de generar directamente energía eléctrica a partir de la energía química, consiguiendo rendimientos relativamente altos.

Una pila de combustible es, fundamentalmente, un conjunto de celdas individuales formadas por dos electrodos, ánodo y cátodo, donde se produce la oxidación del hidrógeno y la reducción del oxígeno respectivamente, y por un electrolito que permite el paso de los iones que generan ambas reacciones. Además, con la oxidación del combustible se liberan los electrones, que viajan por un circuito externo hasta llegar al lugar donde se reduce el oxidante.

Existen diferentes tipos de pilas que, normalmente, se clasifican según el tipo de electrolito que utilizan, tal y como se refleja en la **Tabla 2.1**. Existen pilas de combustible de baja temperatura como las alcalinas, las de ácido fosfórico, las de intercambio protónico (PEM). Además, también están las de alta temperatura como las de carbonatos fundidos y las de óxidos sólidos.

Tabla 2.1. Clasificación de los diferentes tipos de pilas de combustible y sus características principales [7], [8].

	AFC	PEMFC	SOFC	DMFC	MCFC	PAFC
Nombre	Alcalinas	Membranas de intercambio protónico	Óxidos sólidos	Metanol directo	Carbonatos fundidos	Ácido fosfórico
Electrolito	Base fuerte, KOH	Membrana de polímero sólido	Óxidos sólidos	Membrana polimérica	Carbonatos fundidos	Ácido fosfórico
Carga	OH ⁻	H ⁺	O ²⁻	H ⁺	CO ₃ ²⁻	H ⁺
Catalizador	Ni, Pt, Ag, Au	Platino	Perovskitas	Platino	Níquel	Platino
T^a funcionamiento	90-250°C	60-80°C	800-1000 °C	40-120 °C	600-700°C	150-220 °C
Eficiencia eléctrica	60-70%	40-60%	50-60%	> 40%	50-60%	36-42%
Aplicaciones	Espaciales	Transporte y equipos portátiles	Generación eléctrica	Equipos portátiles	Generación eléctrica	Generación eléctrica

En la actualidad, las pilas de combustible que más interés suscitan son las pilas de membrana polimérica (PEM), debido a su capacidad de producir energía eléctrica limpia, prácticamente sin contaminación. A este tipo se le denomina pila de combustible de membrana de intercambio protónico (PEMFC) cuyo esquema se muestra a continuación en la **Figura 2.1**. Algunas de las ventajas más importantes de las pilas de

combustible de este tipo son su bajo rango de temperaturas de trabajo, que les permite disponer de una rápida puesta en marcha, mayor vida útil, una disminución de la corrosión al utilizar un electrolito sólido y una alta densidad de potencia. En cambio, como desventaja se tiene el alto precio y escasez de los catalizadores, la sensibilidad a impurezas de los electrolitos y la necesidad de humidificación de los gases para aumentar la conductividad de la membrana incrementando así los costes totales [9].

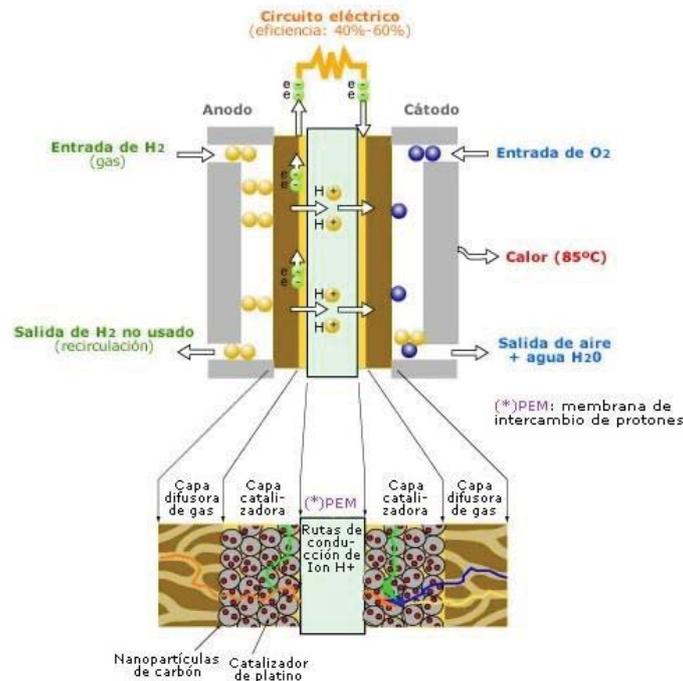
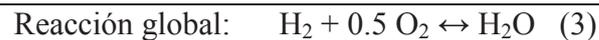
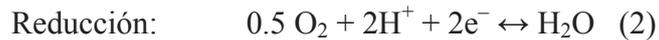
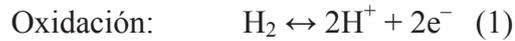


Figura 2.1. Esquema de una pila de combustible de membrana polimérica (PEM).

En estas pilas, la membrana polimérica es el componente principal puesto que es la que se encarga de evitar el contacto de los reactantes y que de este modo se produzcan las reacciones y el flujo de electrones. El funcionamiento de dichas pilas se basa en un combustible, comúnmente hidrógeno, que es suministrado al ánodo sobre el que hay depositado un catalizador, normalmente Platino, el cual permite acelerar la reacción de oxidación del combustible. Por otro lado, el oxidante, generalmente aire u oxígeno, se suministra al cátodo sobre el que también se encuentra un catalizador que aumenta la velocidad de la reacción de reducción [2]. Se utilizan electrodos porosos de carbono que permiten la difusión de gases con una fina capa de Platino depositada sobre ellos, a modo de catalizador. Como puede observarse, entre ambos electrodos se encuentra la membrana polimérica, la cual tiene una doble función. Por un lado, separar el flujo de reactantes y por otro lado actuar de electrolito, es decir, permitir el transporte de protones libres a través de ella. Se pretende que estas membranas poliméricas posean una elevada conductividad protónica, siendo impermeable a los combustibles, gases y electrones. Para su aplicación, la conductividad protónica de una membrana debe ser en torno a los $10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, conductividad típica de la membrana de Nafion® [10]. Además deben poseer estabilidad hidrolítica y térmica, resistencia mecánica, baja permeabilidad a especies reactivas, así como al combustible, para evitar caídas de potencial o el cruce

de combustible del ánodo al cátodo (*crossover*) y bajo coste, entre otras [11]. De este modo, los electrones que se generan viajan por un circuito externo hasta el cátodo, donde reaccionan con los protones y el oxígeno generando corriente eléctrica [10]. A continuación, en las ecuaciones (1) y (2) se muestran las reacciones que se producen en los electrodos de una pila de combustible de hidrógeno, siendo la ecuación (3) la reacción global.



Una pila de combustible debe operar bajo condiciones tales que el agua obtenida como subproducto no se evapore más rápido de lo que es producida, ya que la membrana debe mantenerse hidratada para ser buena conductora protónica [12]. Este requerimiento limita la temperatura de operación a valores inferiores a 100 °C, requisito fundamental para obtener una buena eficiencia [13].

Los principales retos en el desarrollo de este tipo de pilas de combustible son la disminución del coste de producción y el aumento de la eficiencia energética. Esto se puede conseguir a través de la reducción de la cantidad de platino utilizado en la capa catalítica, puesto que es un material escaso y caro, así como en la mejora de las prestaciones de la membrana polimérica.

El esfuerzo realizado en las últimas décadas se ha centrado en el desarrollo de pilas de combustible de membrana polimérica alimentadas por hidrógeno. Es por ello que los electrolitos actualmente desarrollados para funcionar con hidrógeno como combustible presentan una elevada permeabilidad cuando se utilizan con otro tipo de combustibles, como son los alcoholes, lo que provoca una disminución de su rendimiento. En este sentido, se requiere de una adecuada selección de los materiales y técnicas para la fabricación de membranas poliméricas para pilas de combustible alimentadas por estos combustibles alternativos.

2.2. Membranas polielectrolito para pilas de combustible de hidrógeno

Durante los años 60 se creó la primera membrana polimérica basada en poliestireno sulfonado, utilizada por los vuelos Gemini de la NASA como generador de energía auxiliar. El siguiente paso, y el más importante para el desarrollo de membranas para PEMFC, fue la sustitución de éstas por las membranas perfluorosulfonadas de Dupont en los años 70, denominadas Nafion® [11], [14], [10]. Esta membrana tiene un esqueleto de politetrafluoroetileno (PTFE) con cadenas laterales terminadas en grupos sulfonato, como se muestra en la **Figura 2.2**. La propiedad más destacable que presenta este polímero es su estabilidad química [15].

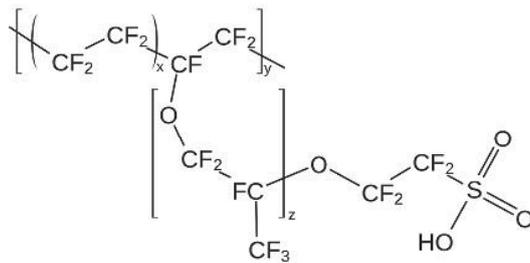


Figura 2.2. Estructura del polímero denominado Nafion®.

Desde entonces, se han desarrollado nuevas membranas que aportaran mejores propiedades. De este modo, fueron diseñadas una gran variedad de membranas sulfonadas con el mismo esqueleto fluorocarbonado tipo PTFE, con cadenas laterales unidas por enlace éter y terminadas en grupos sulfonato, grupos que otorgan mayores conductividades protónicas [16]. La primera membrana comercial de este tipo fue Nafion® 120, seguida de la llamada Nafion® 117. Los diferentes tipos de membrana Nafion® presentaban espesores distintos, siendo las de menor las que se seleccionaron para usar el hidrógeno como combustible. Las de mayor espesor se utilizan para pilas DAFC con el fin de reducir el fenómeno de *crossover* [11].

Posteriormente, Dow Chemical Company desarrolló membranas de mayores densidades de potencia que las de Nafion® y menores precios [12]. La **Figura 2.3** muestra la estructura de estas membranas.

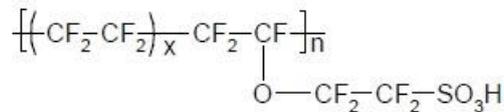


Figura 2.3. Estructura del polímero Dow®.

Tras el éxito de Dow®, Dupont disminuyó el peso equivalente y el grosor de sus membranas perfeccionando así las membranas Nafion®.

Por otro lado, otra compañía llamada Gore desarrolló membranas bajo el nombre comercial de Gore-Select®, estas membranas están basadas en un ionomero perfluorosulfonado micro-reforzado con Teflon®, obteniendo conductividades diez veces mayores y mejores resultados en PEMFC que las de Nafion® [12], [14], [17], [18].

Otras empresas como Asahi Chemical y Asahi Glass Company también desarrollaron membranas perfluorosulfonadas con cadenas laterales de gran longitud conocidas como Aciplex® y Flemion®, cuya estructura se muestra en la **Figura 2.4** [10], [12], [19].

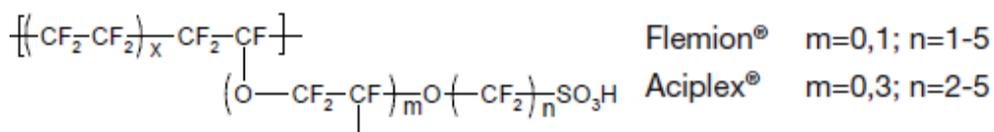


Figura 2.4. Estructura de los polímeros Flemion® y Aciplex® [10].

El desarrollo de una gran variedad de membranas ha permitido aumentar la densidad de potencia de las PEM y la durabilidad de las mismas. Como inconveniente de todas estas membranas se tiene el elevado precio, la limitada vida útil debido a la degradación química y mecánica y la fuerte disminución de su conductividad protónica debido a la deshidratación que presenta la membrana al aumentar la temperatura por encima de 100 °C, lo cual hace que estas membranas sean inapropiadas para temperaturas superiores [10], [20], [21].

Por ello, se han estudiado diferentes alternativas como la inclusión de clusters o agregados iónicos a la membrana, la mejora de la conductividad mediante la introducción de sustancias hidrófilas para mantener la hidratación de la membrana a mayores temperaturas [16]. También se ha tratado de utilizar disolventes con mayor punto de ebullición que el del agua [22]. Además, se ha tratado con el injerto y posterior sulfonación de polímeros convencionales, obteniéndose membranas con menor coste y conductividades comparables al Nafion®. El proceso de injerto se muestra en la **Figura 2.5**.

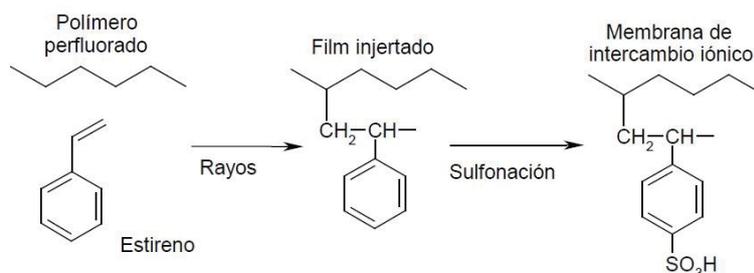


Figura 2.5. Preparación de membrana mediante injerto de poliestireno.

Por otro lado, para solucionar los problemas que presentan estas membranas se han desarrollado gran variedad de polímeros con grupos arileno en la cadena principal, aportando mayor estabilidad térmica además de ser sulfonados posteriormente con el fin de obtener membranas conductoras de protones. Algunos de estos polímeros son polifeniléteres, polietersulfonas, polietercetonas (PEEK), polisulfuros de fenileno, o poliimidaz (PI). También, se incluyen los polibencimidazoles (PBI), polibenzoxazoles y polibenzotiazoles. En cualquier caso, todos estos polímeros requieren una elevada humedad para poder favorecer la conductividad protónica y para ello, se han desarrollado membranas dopadas o mezcladas con ácidos fuertes, permitiendo operar a temperaturas más elevadas. El ácido más utilizado para el dopaje de polímeros es el ácido fosfórico (H₃PO₄) y los polímeros empleados han sido los polibencimidazoles (PBIs). El PBI es un polímero económico capaz de trabajar a temperaturas superiores a 100 °C disminuyendo el envenenamiento de CO en el catalizador. Este tipo de membranas son las más estudiadas y empleadas en pilas de combustible generalmente empleando hidrógeno como combustible pero también con metanol y etanol [10], [23], [24].

Otra alternativa es el uso de electrolitos poliméricos obtenidos a partir de polímeros naturales como son el quitosán, la pectina, fosfato de quitina, gelatina, agar, ácido

algúnico, celulosa y sus derivados, siendo el polímero más utilizado el quitosan (CS). No obstante, la conductividad intrínseca de éste es extremadamente baja [11].

2.3. Membranas polielectrolito (PEM) para pilas de combustible alimentadas por bioalcoholes (DAFCs)

La elección del combustible para una pila de combustible, debe considerar algunos factores como el coste, el transporte, la disponibilidad y el almacenamiento del mismo. El tipo de combustible utilizado condiciona considerablemente la temperatura de operación y, consecuentemente, el tipo de electrólito y los otros componentes utilizados en la pila.

Como se ha comentado anteriormente, las pilas de combustible que más interés han creado son las de membrana polimérica alimentadas con hidrógeno. El hidrógeno es el elemento más ligero y abundante, constituyendo aproximadamente el 75% de la materia del Universo. Además, produce energía limpia y bajas emisiones cuyos únicos subproductos son agua y calor. No obstante, el uso de hidrógeno como combustible tiene varias desventajas. El problema principal es su manejo y almacenamiento, además de que se requiere de una corriente de entrada de hidrógeno muy pura para evitar el envenenamiento de los catalizadores, lo cual disminuiría el rendimiento de la pila [13],[25]. Por todo ello, se ha investigado el uso de combustibles alternativos, donde se puede destacar la utilización de alcoholes, como el metanol y etanol en pilas DMFC y DEFC, respectivamente. Entre ellos, el etanol posee ciertas ventajas como combustible frente a otros alcoholes como el metanol. El etanol es un combustible muy interesante ya que proporciona una densidad de energía volumétrica muy cercana a la de la gasolina (21 MJ l^{-1} y 31 MJ l^{-1} , respectivamente). A ello se le puede añadir que no cuenta con el problema de almacenamiento que tiene el hidrógeno. Además, se trata de un producto con una baja toxicidad, a diferencia del metanol. Asimismo, puesto que el proceso de obtención del etanol en su mayor parte es por fermentación de la biomasa, el etanol representa una fuente de energía sostenible. Igualmente, al ser un hidrocarburo oxigenado se produce la combustión completa durante su aplicación para la producción de energía liberando muy pequeñas cantidades de CO, además también presenta una significativa reducción de las emisiones de CO₂ [8].

El desarrollo de una membrana polimérica para pilas de combustible alimentadas por alcohol directo (DAFC) eficaz no solo debe permitir el transporte de protones, sino que también debe evitar el transporte de alcohol a través de ella, lo que reduciría la eficiencia de la utilización del combustible y afectaría negativamente al rendimiento. Este es uno de los problemas más importantes generales para las DAFC, la permeación del combustible del ánodo al cátodo o fenómeno conocido como *crossover* [26].

En este sentido, se ha trabajado en el desarrollo de nuevas membranas poliméricas basadas en poli(vinil alcohol) (PVA). Estas membranas están siendo objeto de investigación como electrolito para DAFCs puesto que el PVA es un polímero fácil de obtener, de bajo coste, respetuoso con el medio ambiente y biodegradable. Además, presenta buenas propiedades mecánicas, alto comportamiento hidrofílico, estabilidad

química y capacidad de modificación del material [27]. Aunque el principal problema del PVA es su solubilidad en agua, ésta se puede subsanar mediante la adición de un agente entrecruzante con el fin de mantener sus propiedades. Los grupos $-OH$ de la cadena de PVA permiten su reticulación o entrecruzamiento, de este modo se produce un aumento de la estabilidad térmica, mecánica e hidrolítica además de reducir la absorción de agua/disolución e incluso de evitar el fenómeno de *crossover* [11], [28], [29].

2.4. Membranas polielectrolito basadas en poli(vinil alcohol) (PVA)

El poli(vinil alcohol) (PVA) es un polímero producido industrialmente a través de la hidrólisis en medio básico del poli(acetato de vinilo), descubierto por el químico alemán Fritz Klatte en 1912. Éste polímero tiene una estructura química relativamente simple con un grupo hidroxilo colgante y se comercializa según su grado de hidrólisis [1], [30]. La **Figura 2.6** muestra la estructura química del PVA total y parcialmente hidrolizado.

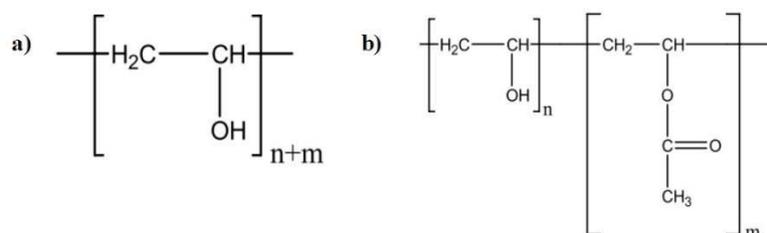


Figura 2.6. Estructura química del PVA a) totalmente hidrolizado y b) parcialmente hidrolizado.

El PVA es considerado un material biodegradable y un excelente aislante, alcanzando valores de conductividad de $10^{-10} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. También es un polímero altamente soluble en agua, por ello es necesaria la reticulación para proporcionar estabilidad química [31], [32]. El PVA parece ser un material muy atractivo y es uno de los polímeros más utilizados durante la preparación de membranas de intercambio protónico para pilas de combustible alimentadas por alcoholes, teniendo en cuenta que puede funcionar como una excelente barrera para el cruce de combustible por su alta selectividad a los alcoholes. Asimismo, como ya se ha comentado anteriormente, el PVA también tiene muy buenas propiedades mecánicas y buena estabilidad química, adecuadas para preparar PEM. Es por ello que se espera que las membranas poliméricas basadas en PVA puedan ser una buena alternativa como electrolito para pilas de combustible [30].

Sin embargo, el PVA es un material que no posee conductividad protónica, por lo que se requiere aportar esta conductividad ya sea modificando su estructura química o combinándolo con otras sustancias que sí la tengan. Algunos de los métodos considerados para ello han sido el uso de agentes sulfonantes como son el ácido sulfúrico concentrado, ácido clorosulfónico, ácido sulfoacético y ácido sulfoftálico [30] que aporten grupos sulfónicos, o la modificación del PVA por copolimeración con otras unidades monoméricas como poliestireno (ácido sulfónico-ácido co-maleico) (PSSA-MA), poliestireno (ácido sulfónico) (PSSA), SPEEK, Nafion® [30] o polianilina (PAni)

[33]. Además, se puede producir entrecruzamiento del PVA si estos agentes sulfónicos tienen dos o más grupos funcionales, siendo algunos de los agentes entrecruzantes más empleados para esta aplicación el glutaraldehído (GA), el poli(ácido acrílico) (PAA) [34], el ácido sulfosuccínico (SSA) [29], [35], [36], [37] o el quitosán (CS) [38], entre otros. Entre ellos, el SSA aporta mejoras en algunas propiedades como las térmicas, hidrotérmicas y mecánicas del PVA ya que los grupos hidroxilos de éste pueden reaccionar con los grupos de ácido carboxílico que presenta el SSA en su estructura.

No obstante, aunque se ha logrado un progreso significativo en la optimización de las membranas en los últimos años, todavía hay aspectos y problemas importantes a considerar. Las membranas basadas en PVA presentan inconvenientes en su funcionamiento, si bien estos inconvenientes se podrían solucionar con la combinación o modificación de la estructura comentada anteriormente, así como con la introducción de materiales inorgánicos dispersados que permitan una mejora de las prestaciones. Por lo tanto, la optimización de las membranas para pilas de combustible requiere una amplia investigación en términos de selección de materiales y sus modificaciones y uso de diferentes métodos y condiciones [39].

En este estudio, la optimización del PVA consiste en la consecución de un aumento de la conductividad protónica producido por la modificación de su estructura y a través del proceso de entrecruzamiento químico, empleando ácido sulfosuccínico (SSA) como donante de los grupos hidrófilos ($-\text{SO}_3\text{H}$), así como con la inserción de partículas de óxido de grafeno (GO) y óxido de grafeno sulfonado (SGO).

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1. Materiales y reactivos

Durante la realización de este trabajo de investigación se utilizó poli(vinil alcohol) (PVA) (99% hydrolysed, $M_w=130000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$), ácido sulfosuccínico (SSA) como agente entrecruzante al 70% en agua, polvo de grafito (tamaño de partícula $<20 \mu\text{m}$), nitrato de sodio (NaNO_3) 99.5%, ácido sulfanílico (99%) y nitrito de sodio (NaNO_2 , 99,5%) de Sigma Aldrich; ácido clorhídrico (HCl) 37% de Panreac; etanol absoluto ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), permanganato potásico extra puro (KMnO_4), ácido sulfúrico (H_2SO_4) 95-98%, y peróxido de hidrógeno (H_2O_2) 30% de Scharlau y agua desionizada.

3.1.1. Obtención de Óxido de Grafeno

El óxido de grafeno (GO) se obtuvo a partir de grafito en polvo mediante el método Hummers modificado [40]. Para ello, se mezclaron 2 g de grafito en polvo y 1 g de nitrato sódico (NaNO_3) en 46 ml de ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4). Esta mezcla se mantuvo en continua agitación en un baño de hielo que se enfrió a $0 \text{ }^\circ\text{C}$. Posteriormente se añadieron 6 g de permanganato potásico (KMnO_4) y se mantuvo en constante agitación a una temperatura controlada que no excediera los $20 \text{ }^\circ\text{C}$. Se retiró el baño de hielo y la temperatura de la suspensión se mantuvo a $35 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 30 min. La disolución obtenida se diluyó con 92 ml de agua desionizada en continua agitación durante 1 h a una temperatura de $35 \text{ }^\circ\text{C}$. A continuación, se añadieron 280 ml de agua desionizada lentamente con agitación a la pasta obtenida, de color gris pardo, causando una efervescencia violenta y un aumento de temperatura hasta los $98 \text{ }^\circ\text{C}$. Después de 30 min, la disolución se filtró y se trató con una disolución acuosa al 30% de peróxido de hidrógeno (H_2O_2). Tras el tratamiento con el peróxido, la suspensión se volvió de color amarillo brillante. Esta suspensión se filtró dando como resultado un residuo sólido amarillo/marrón. La filtración se llevó a cabo mientras la suspensión todavía estaba caliente para evitar la precipitación de la sal ligeramente soluble de ácido metílico formada como una reacción secundaria. Después, se realizó el lavado del producto resultante varias veces con HCl y posteriormente con etanol hasta que se alcanzó un pH 7. Finalmente, el óxido de grafeno (GO) en polvo se dispersó en agua destilada durante 3 h mediante ultrasonificación y posteriormente, se filtró y se secó en una estufa de vacío durante 12 h. La apariencia del GO obtenido y su estructura química se muestran en las **Figuras 3.1** y **3.2**, respectivamente. Además, se puede observar su morfología microscópica en la **Figura 3.3**.



Figura 3.1. Apariencia del óxido de grafeno en polvo.

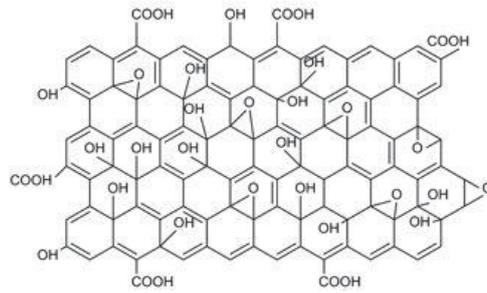


Figura 3.2. Estructura química del óxido de grafeno (GO).

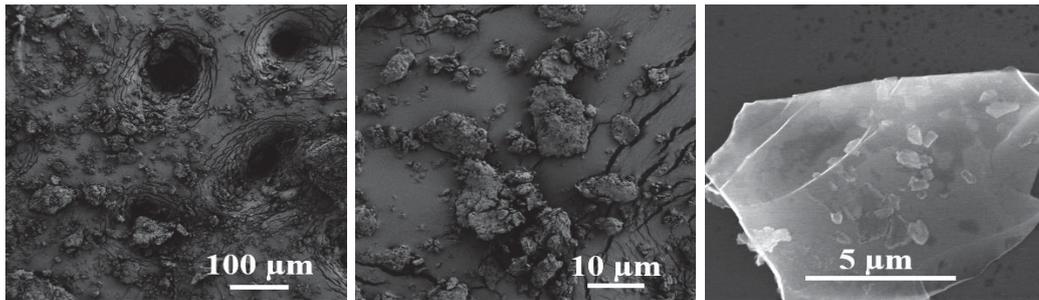


Figura 3.3. Morfología microscópica de las nanopartículas de GO.

3.1.2. Obtención de Óxido de Grafeno sulfonado

El óxido de grafeno sulfonado (SGO) se obtuvo a partir de GO por adición de radical libre usando la sal de aril diazonio del ácido sulfanílico siguiendo los pasos que a continuación se detallan. Se añadieron 50 mg de GO a 8 ml de solución de ácido sulfanílico 0.06 M a 70 °C. Después, se añadieron gota a gota 2 ml de solución de nitrito de sodio $6 \cdot 10^{-3}$ M bajo agitación continua, y la mezcla se mantuvo a 70 °C durante 12 h. La sal de diazonio de ácido sulfanílico obtenida in situ a partir de la reacción del ácido sulfanílico con nitrito de sodio se convirtió en radical arilo por transferencia de un electrón deslocalizado de GO. El radical arilo reaccionó entonces rápidamente con los átomos de carbono en las capas GO para formar nuevos enlaces covalentes, cambiando la hibridación de sp^2 a sp^3 [41]. El producto se lavó varias veces con agua destilada y se centrifugó hasta pH 7. Finalmente, el SGO obtenido se filtró y se secó en una estufa de vacío durante 12 h. En la **Figura 3.4** se muestra la estructura química del óxido de grafeno sulfonado por modificación con radicales.

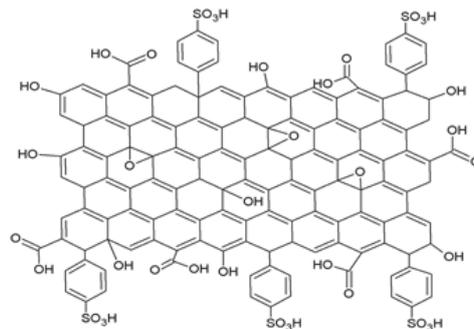


Figura 3.4. Estructura química del óxido de grafeno sulfonado (SGO).

3.2. Obtención de membranas

La obtención de las membranas basadas en PVA se llevó a cabo mediante la preparación de una disolución acuosa de PVA con una concentración del 5% en peso. Para ello, se pesó la masa correspondiente en una balanza de precisión Mettler Toledo AB 135-S y se introdujo en un matraz de 100 ml junto a un imán de agitación. Se añadieron 50 ml de agua desionizada y se colocó el matraz dentro de un baño de silicona para favorecer el calentamiento, el cual estaba sobre una placa calefactora con agitación magnética (IKA® RCT basic) a 90 °C y un sistema de reflujo durante 6 h. Se utilizó un termómetro (IKA® ETS-D5) para controlar la temperatura. Pasadas las 6 h, se añadió el 30% en peso del peso del PVA de ácido sulfosuccínico (SSA) y se dejó en agitación durante 24 h para conseguir una buena homogeneización, tal y como se muestra en la **Figura 3.5**.



Figura 3.5. Montaje experimental para la preparación de la disolución de PVA.

Paralelamente, se procedió a la adición de óxido de grafeno (GO) a distintas composiciones, siendo éstas de 0.25%, 0.50%, 0.75% y 1.00% en peso sobre el del PVA. Se preparó en un vial una disolución para cada concentración, calculando la masa correspondiente, añadiendo 10 ml de agua desionizada. Éstas disoluciones se dispersaron por ultrasonificación en una cuba ultrasónica modelo ATM40-2LCD ATU durante un cierto tiempo. Las disoluciones de 0.25 y 0.50% de GO se dispersaron durante 30 min, mientras que las de 0.75 y 1.00% se ultrasonificaron durante 1 h. Posteriormente la disolución de GO se añadió al matraz de disolución de PVA y se dejó en agitación durante 30 min, tal y como se muestra en la **Figura 3.6**.



Figura 3.6. Montaje experimental para la preparación de la disolución de GO y SGO.

Se repitió el mismo proceso para la obtención de membranas de SGO, con las mismas concentraciones de PVA y SSA y las mismas composiciones que las de GO. Finalmente, se hizo un vertido de 8 ml de la disolución de PVA sobre moldes redondos de teflón y se dejó secar a temperatura ambiente hasta conseguir la total evaporación del disolvente. Una vez evaporado el disolvente, se obtuvo la membrana polimérica. A continuación, en la **Figura 3.7** se muestra el proceso de vertido.



Figura 3.7. Proceso de vertido para la obtención de membranas.

Una vez obtenidas las membranas, éstas se sometieron a entrecruzamiento gracias a las moléculas del SSA, el cual es un agente entrecruzante que mediante activación térmica consigue aumentar la estabilidad térmica así como aportar grupos funcionales sulfónicos que mejoran la conductividad protónica [42]. El proceso de entrecruzamiento se llevó a cabo en una estufa de convección Heraeus UT-6060 a una temperatura de 110 °C durante 2 h. Se colocaron las membranas obtenidas entre dos láminas de teflón reforzado con fibra de vidrio y, además, se colocaron dos discos metálicos encima para asegurar una buena dispersión del calor.

Una vez realizado el entrecruzamiento, se guardaron las membranas entrecruzadas en bolsas de plástico tipo zip. En la **Figura 3.8** se muestra la estufa de convección empleada para el proceso de entrecruzamiento, así como el aspecto de una membrana, concretamente de una membrana de PVA/SSA/GO, antes y después del entrecruzamiento.



Figura 3.8. Estufa de convección Heraeus UT-6060 y apariencia de una membrana antes y después del proceso de entrecruzamiento.

3.3. Técnicas de caracterización físico-química

3.3.1. Análisis Termogravimétrico (TGA)

El proceso de degradación y la estabilidad térmica de las membranas se estudiaron mediante análisis termogravimétrico (TGA). Esta técnica ofrece ensayos isotermos y ensayos dinámicos. En los ensayos isotermos, la muestra se mantiene a una temperatura constante durante un periodo de tiempo y se mide la variación de masa, mientras que en los ensayos dinámicos la muestra experimenta un cambio de temperaturas a una velocidad de calentamiento constante. De este modo, una variación en la masa del material significará un cambio físico o químico de la muestra, conociéndose la temperatura exacta a la que se produce.

El equipo utilizado fue un analizador termogravimétrico Mettler Toledo TGA/STDA 851, como el mostrado en la **Figura 3.9**. Para la realización del ensayo, se introdujeron las muestras con una masa de entre 3 y 5 mg, en cápsulas de alúmina de 70 μl y se colocaron en el equipo, previamente calibrado. Las mediciones de TGA se llevaron a cabo sometiendo las muestras a un ensayo dinámico, basado en un calentamiento de 25 $^{\circ}\text{C}$ a 800 $^{\circ}\text{C}$, con una velocidad de calentamiento de 10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, en una atmósfera de oxígeno con un caudal de alimentación de 50 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$. Previamente se realizó un ensayo del blanco, es decir, el ensayo de una cápsula vacía para poder tomar la línea base de referencia.

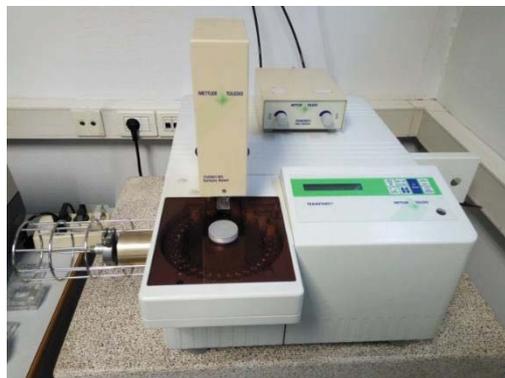


Figura 3.9. Analizador termogravimétrico Mettler Toledo TGA/STDA 851.

3.3.2. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

La técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC) se basa en someter a la muestra a un programa controlado de temperatura. Con esta técnica se pueden observar y cuantificar las diferentes transiciones energéticas que sufre un material, ya sea durante un proceso de enfriamiento o calentamiento.

Para llevar a cabo este análisis, se utilizó en un equipo Mettler Toledo DSC 822^e con un sistema de refrigeración acoplado, como el que se muestra en la **Figura 3.10**. Las muestras con una masa de entre 3 y 5 mg, pesadas en una balanza electrónica Mettler Toledo modelo XS105 Dualrange, se introdujeron en cápsulas de aluminio de 40 μl previamente perforadas en la tapa para permitir la salida de posibles gases liberados durante el ensayo. A continuación, se sellaron herméticamente las cápsulas con la ayuda de una pequeña prensa de sellado del mismo fabricante y se colocaron en el equipo. Previamente se realizó un ensayo de blanco como línea base de referencia. El método empleado fue un análisis de tres segmentos consecutivos de calentamiento, enfriamiento, calentamiento entre las temperaturas de 20 $^{\circ}\text{C}$ y 220 $^{\circ}\text{C}$ con una velocidad de 10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, en atmósfera inerte de nitrógeno con un caudal de 50 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$.

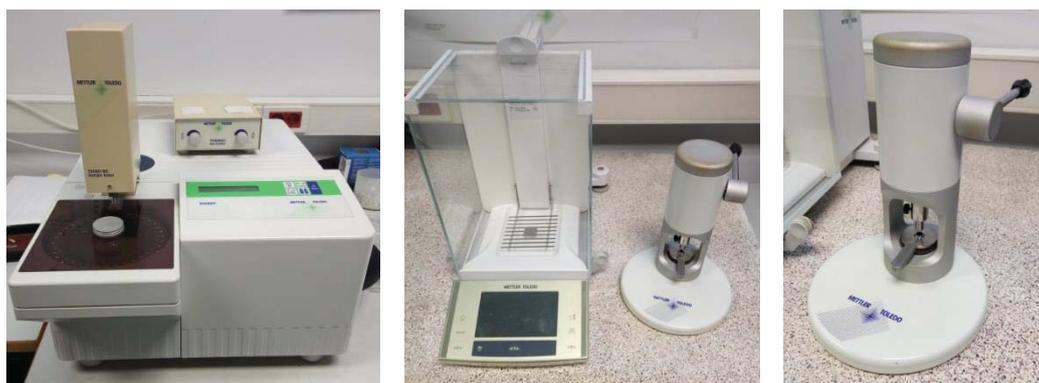


Figura 3.10. Analizador DSC Mettler Toledo 822^e, balanza electrónica Mettler Toledo XS105 y prensa Mettler Toledo.

3.3.3. Espectrometría de impedancia Dieléctrica-Térmica (DETA)

La técnica de espectrometría de impedancia dieléctrica-térmica (DETA) se basa en la aplicación de una señal de corriente alterna (AC) de pequeño potencial (E) aplicada sobre un electrodo midiendo la respuesta en valores de corriente (I) a diferentes frecuencias. De esta forma, se obtienen medidas de corriente, tiempo y potencial obteniendo medidas de impedancias y frecuencias en el denominado espectro de impedancias. La impedancia (Z) es un término empleado en circuitos de corriente alterna (AC) que describe la resistencia eléctrica utilizada. Las mediciones de impedancia se llevaron a cabo para evaluar la conductividad del protón, puesto que la buena conductividad es necesaria para la aplicación práctica en DEFC.

Según la ley de Ohm, en circuitos de corriente continua la resistencia se define en la **Ecuación 3.1**.

$$R(\Omega) = \frac{E(V)}{I(A)} \quad (\text{Ecuación 3.1})$$

Por otro lado, para circuitos de corriente alterna se define como la **Ecuación 3.2**.

$$E(V) = I \cdot Z \quad (\text{Ecuación 3.2})$$

donde R es la resistencia medida en ohmios (Ω), Z la impedancia medida en ohmios (Ω), E es el voltaje medido en voltios (V) e I es la corriente medida en amperios (A).

La resistencia ideal solo tiene magnitud mientras que la impedancia tiene tanto magnitud como un ángulo de fase que generalmente se representan en forma de un número complejo, es decir, la impedancia de un sistema tiene un componente real y un componente imaginario siguiendo la **Ecuación 3.3**.

$$|Z|(\Omega) = \sqrt{(Z_r^2 + Z_j^2)} \quad (\text{Ecuación 3.3})$$

El ángulo de fase está relacionado con la impedancia mediante la **Ecuación 3.4**:

$$\theta = \tan^{-1} \left(\frac{Z_j}{Z_r} \right) \quad (\text{Ecuación 3.4})$$

Los datos obtenidos de estos ensayos se representan por los diagramas de Bode que se basan en la frecuencia (f), el ángulo de fase (θ) y el módulo de la impedancia ($|Z|$). Estos diagramas muestran toda la información necesaria para obtener el valor de la resistencia, la cual se determina sobre el dominio del $\log |Z|$ para el punto máximo del ángulo de fase a frecuencias altas [28].

Las mediciones de impedancia se realizaron utilizando el equipo Novocontrol Broadband Dielectric Impedance Spectrometer (BDIS), conectado con un analizador Novocontrol Alpha-A Frequency Response Analyzer. La **Figura 3.11** muestra una imagen del espectrómetro dieléctrico utilizado para el análisis de conductividad.



Figura 3.11. Espectrómetro dieléctrico de banda ancha Novocontrol.

Previamente al análisis, las membranas se sumergieron en agua desionizada durante 24 h y se determinó el espesor promedio mediante un micrómetro Mitutoyo Comparator Stand 215-611 BS-10M tomando seis medidas en diferentes posiciones de la muestra. Se realizó un único barrido (*single sweep*) a temperatura ambiente en un rango de frecuencia de 10^{-2} a 10^7 Hz.

La conductividad protónica σ de las muestras se calculó a partir de la **Ecuación 3.5**.

$$\sigma = \frac{L}{A \cdot R} \quad (\text{Ecuación 3.5})$$

donde σ es conductividad ($S \cdot cm^{-1}$), L el espesor de la muestra (cm), A el área del electrodo (cm^2) y R la resistencia (Ω) obtenida del diagrama de Bode [45].

3.4. Validación preliminar

3.4.1. Estudio de permeación de disolución acuosa de etanol

Se estudió la permeabilidad al etanol de las membranas obtenidas mediante una célula de difusión de vidrio con dos depósitos o módulos, cada uno de 1 L de capacidad, tal y como se muestra en la **Figura 3.12**. Para ello, se colocaron las membranas firmemente sujetadas entre los dos módulos, conteniendo agua destilada y una disolución de etanol 2 M, respectivamente. Se midió indirectamente la permeabilidad a través de la variación en la conductividad eléctrica de ambas disoluciones. Se consideró la utilización del software LabView para procesar las señales obtenidas en función del tiempo. Las medidas se llevaron a cabo en condiciones termostáticas a la temperatura de 40 °C en continua agitación magnética.

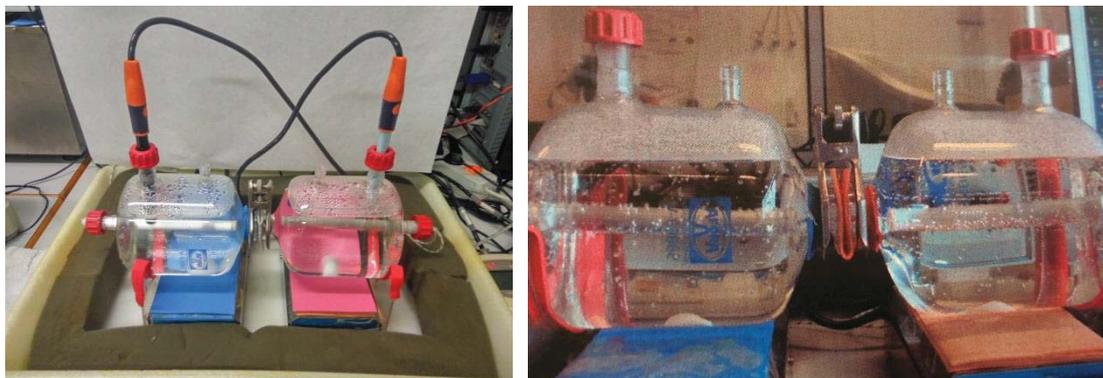


Figura 3.12. Módulo experimental para el estudio de la permeabilidad.

3.4.2. Procedimiento de inmersión en condiciones de funcionamiento simuladas

Para estudiar el comportamiento y la degradación de las membranas de PVA/SSA, PVA/SSA/GO y PVA/SSA/SGO se realizó el seguimiento de dichas muestras mediante un estudio de estabilidad hidrotérmica así como la monitorización de la cantidad de agua absorbida de cada una de ellas en función del tiempo. Estos fenómenos están directamente relacionados con el rendimiento de estos materiales [46]. El estudio se llevó a cabo en un baño isotérmico Selecta Unitronic Bath.

Se simularon las condiciones de funcionamiento de las pilas de combustible. Por un lado, se preparó una disolución 2 M de etanol de acuerdo a la bibliografía [47], [48] y se fijó la temperatura del baño a 40 °C. El efecto del cruce del combustible depende de la concentración de etanol en la alimentación. Una concentración óptima de etanol se consideró alrededor de 2 M de etanol en agua. Una mayor concentración así como una temperatura más alta en la célula aumenta la difusión del combustible a través de la membrana y, por lo tanto, disminuye el rendimiento de la célula [49].

Se dispuso de tubos de ensayo debidamente etiquetados para cada tipo de membrana obtenida, las cuales fueron cortadas en tiras para facilitar el manejo e introducción en dicho tubo sin que se rompiesen, tal y como se muestra en la **Figura 3.13**.



Figura 3.13. Membrana recortada para introducir en tubos de ensayo y montaje en baño isoterma Selecta Unitronic Bath con tubos de ensayo sumergidos en su interior.

Por un lado, se llevó a cabo la monitorización de la absorción de disolución para cada membrana. La absorción de disolución de etanol de las membranas nanocompuestas se determinó por diferencia de masa antes y durante la hidratación. Las membranas se sumergieron en una disolución 2 M de etanol y se realizaron las extracciones correspondientes, mostradas en la **Tabla 3.1**, eliminando cuidadosamente el exceso de disolución adherida a la superficie de la membrana con papel y pesándolas rápidamente en una microbalanza (M_t). El peso de las membranas secas (M_0) se determinó antes de introducirlas en la disolución. Este proceso se repitió hasta la saturación de las muestras, donde el valor de la disolución absorbida se mantuvo constante. La absorción de disolución fue calculada por la **Ecuación 3.6**.

$$M (\%) = \frac{M_t - M_0}{M_0} \times 100 \quad (\text{Ecuación 3.6})$$

Tabla 3.1. Secuencia de las extracciones planificadas para el estudio de absorción de disolución.

Extracción	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Tiempo (días)	1	2	3	6	7	14	21	28	35	42	49	56	63

Por otro lado, para el estudio de la degradación, tras cada intervalo de tiempo se extrajo la muestra del tubo de ensayo, se retiró el agua superficial con ayuda de un paño seco y se secaron a vacío durante 48 h a la temperatura de 30 °C, para eliminar el agua que permanecía libre en su estructura, en una estufa de vacío Heraeus Vacutherm, como la

que se muestra en la **Figura 3.14**. Finalmente, las muestras extraídas se caracterizaron mediante diferentes técnicas, que se explican en el siguiente apartado.



Figura 3.14. Estufa de vacío Heraeus Vacuotherm.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En esta sección, se presentan los resultados obtenidos a partir de la metodología anteriormente detallada. De este modo, se tienen resultados en términos de la apariencia de las membranas obtenidas, junto con su caracterización físico-química. De forma general, se estudió el efecto de la incorporación de óxido de grafeno (GO) y óxido de grafeno sulfonado (SGO) a distintas concentraciones, siendo 0.25%, 0.50%, 0.75% y 1.00% en peso sobre la cantidad de PVA. Asimismo, se llevó a cabo la validación preliminar de las membranas mediante un proceso de inmersión en condiciones de servicio simuladas. Se estudió la capacidad de absorción de las membranas sometidas a un proceso de inmersión y se estudiaron los cambios producidos en las membranas en distintas etapas durante la inmersión. Del mismo modo, se llevó a cabo el estudio de la permeación de etanol, íntimamente relacionado con el fenómeno de crossover.

4.1. Apariencia de membranas

En el desarrollo y preparación de membranas, se consideró la optimización de las condiciones de operación del proceso de disolución-vertido. En esta sección se evaluó la apariencia de las diferentes membranas de forma previa y posterior al proceso de entrecruzamiento térmico. Las imágenes de las membranas obtenidas se muestran en la **Figura 4.1**.

En general, tras la evaporación del disolvente, se obtuvieron membranas homogéneas con una apariencia transparente, que se fue transformando en un tono pardo aumentando de intensidad a mayor cantidad de partículas de GO y SGO, siendo el color de las membranas con mayor porcentaje de GO/SGO más intenso. Cabe mencionar que la presencia de GO resultó en un color ligeramente más oscuro que en las membranas conteniendo SGO. En cuanto al tacto de estas membranas, se obtuvieron films flexibles y manejables. Además, se percibió una textura suave con una cara brillante y otra más áspera y opaca, debido a la distinta interfase entre film/molde y film/aire.

Tras el proceso de entrecruzamiento térmico, la apariencia de las membranas cambió. En todos los casos, las membranas mostraron un color marrón oscuro e intenso para todas las composiciones. Las membranas se volvieron más rígidas y frágiles, con ciertas ondulaciones en la superficie debido a las posibles tensiones ocurridas durante el proceso de entrecruzamiento. Además, seguían conservando la misma textura suave y las diferencias entre ambas caras, una más lisa y la otra más rugosa.

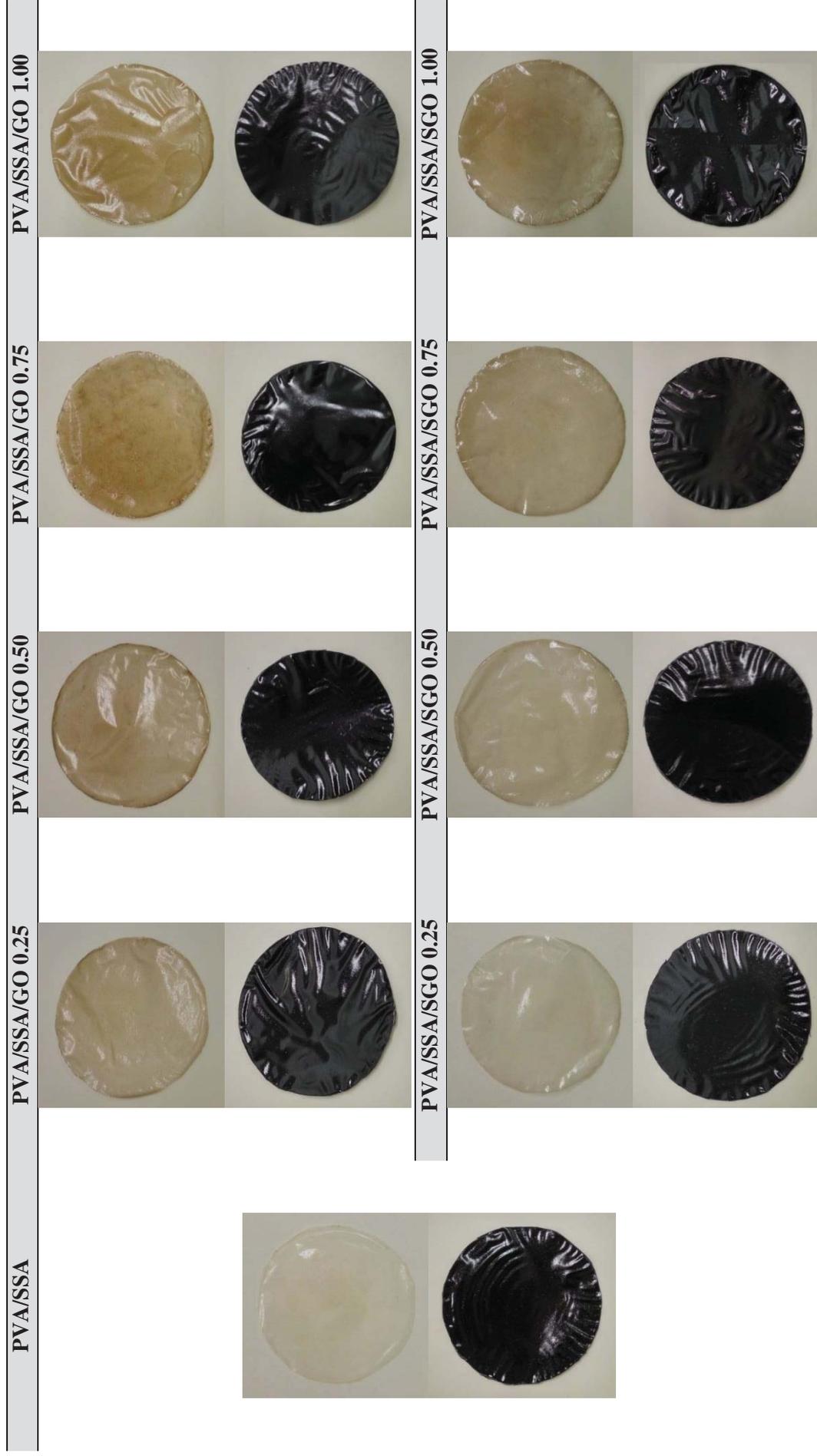


Figura 4.1. Apariencia de las membranas obtenidas sin entrecruzar –apariciencia traslúcida– y tras el proceso de entrecruzamiento –apariciencia opaca–.

La apariencia superficial de las membranas se estudió en mayor profundidad a través de microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FE-SEM). En la **Figura 4.2** se muestra, para la membrana PVA/SSA la distinta morfología en función de las diferentes caras –aire y molde–. La rugosidad observada en la cara que está en contacto con el molde se debe a la porosidad de éste, puesto que fue obtenido por un proceso de mecanizado.

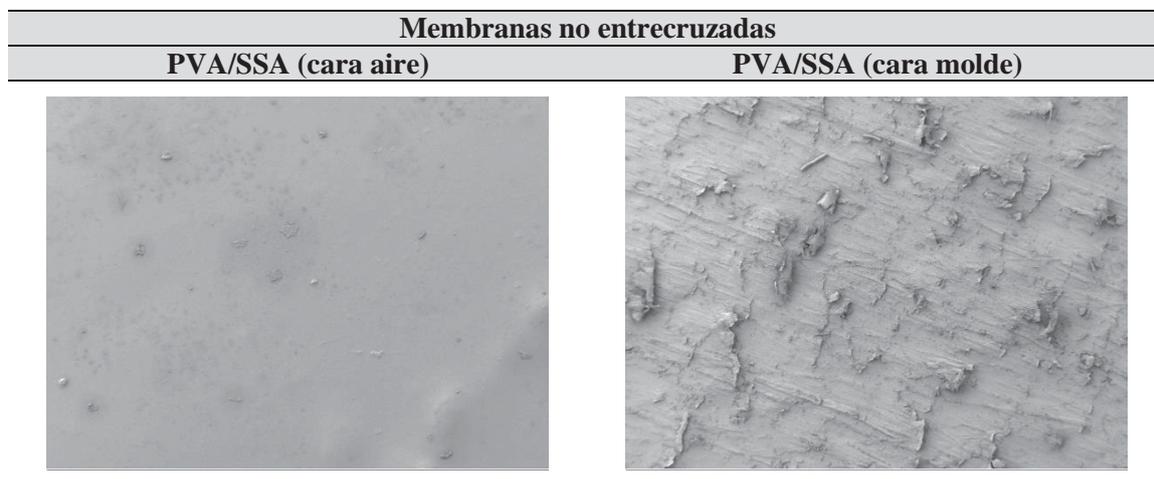


Figura 4.2. Apariencia microscópica de las diferentes caras –en contacto con el aire y en contacto con el molde– para la membrana de PVA/SSA no entrecruzada.

Además, se estudió el efecto del entrecruzamiento y la adición de nanopartículas en la cara en contacto con el aire, comparando la membrana de PVA/SSA no entrecruzada con la entrecruzada, además de con la membrana funcionalizada con GO al 1.00 %wt. (PVA/SSA/GO 1.00), como se muestra en la **Figura 4.3**. En todos los casos se observó el oscurecimiento con el entrecruzamiento pero la misma apariencia, independientemente de la adición o no de partículas de GO o SGO.

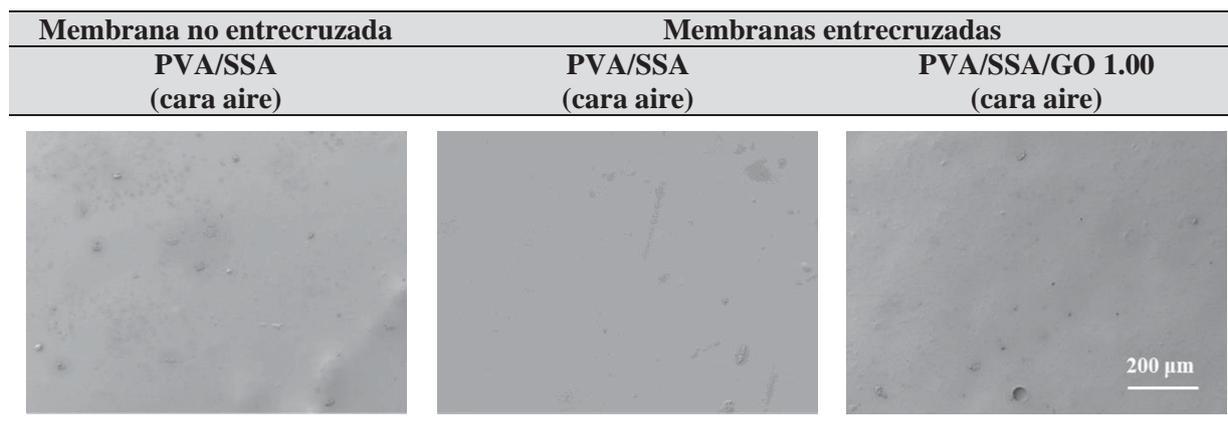


Figura 4.3. Apariencia microscópica de la cara en contacto con el aire de la membrana de PVA/SSA no entrecruzada y de las membranas de PVA/SSA y PVA/SSA/GO 1.00 entrecruzadas.

4.2. Caracterización físico-química

4.2.1. Estabilidad termo-oxidativa

La estabilidad termo-oxidativa de las membranas se estudió mediante termogravimetría (TGA). Para ello, se evaluó la variación de la masa en función de la temperatura. En la **Figura 4.4** se representan las curvas termogravimétricas (TG), así como las correspondientes curvas derivadas (DTG).

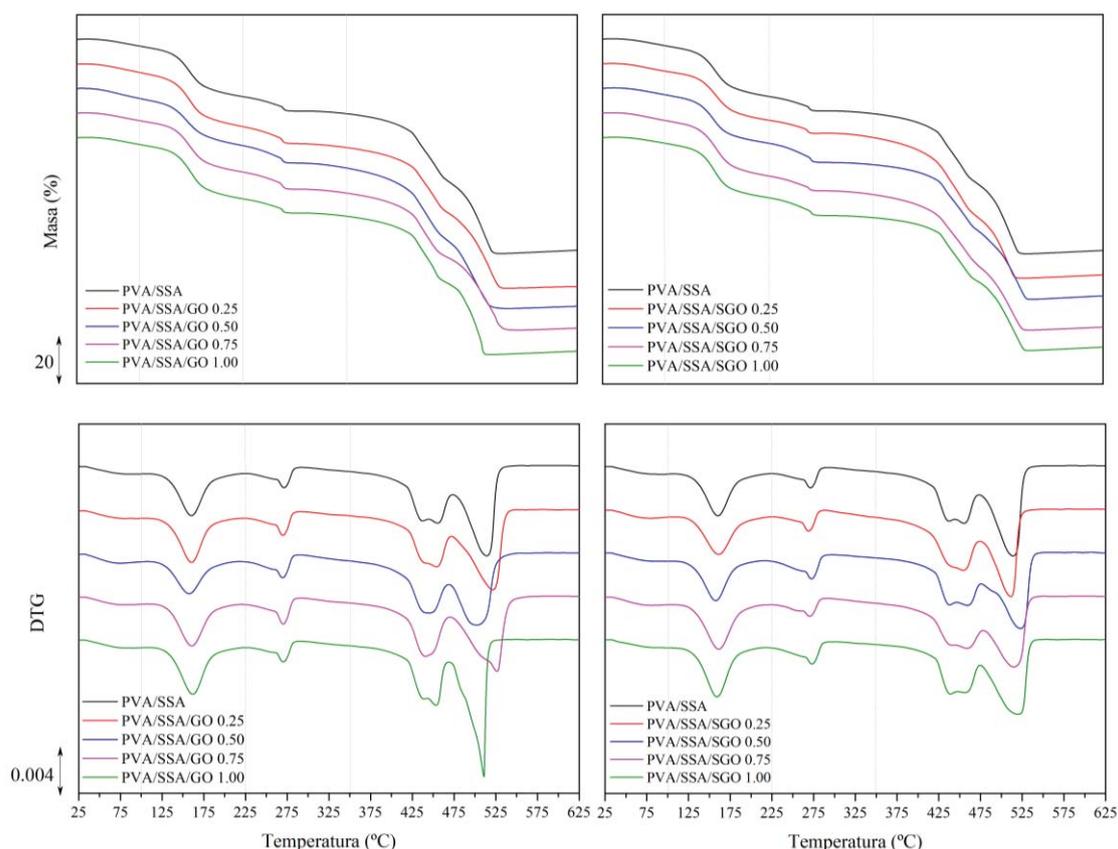


Figura 4.4. Curvas termogravimétricas y sus respectivas derivadas para las membranas poliméricas desarrolladas basadas en PVA/SSA, GO y SGO.

En las curvas termogravimétricas se observó un comportamiento de termo-oxidación en múltiples etapas. La primera etapa se percibió en el rango de temperaturas de 25 a 100 °C, teniendo lugar la pérdida de moléculas de agua libre. La segunda etapa, entre 100 y 225 °C, está asociada a la pérdida de moléculas de agua ligada. La tercera etapa tuvo lugar entre 225 y 350 °C y se atribuye al proceso de desulfonación, degradación de grupos hidroxilo y ruptura de los enlaces éster producidos en el entrecruzamiento [37], [50]. Y por último, tuvo lugar la degradación del esqueleto polimérico del PVA a partir de los 350 °C [35], [37].

Las temperaturas características de los picos obtenidos en la curva DTG se muestran en la **Tabla 4.1**, asociándose T_{p1} a la temperatura de liberación de agua libre, T_{p2} a la temperatura de liberación de agua ligada y T_{p3} a la temperatura relacionada con la etapa de desulfonación, degradación de grupos hidroxilo y ruptura de los enlaces éster.

Tabla 4.1. Temperaturas de los picos característicos de las diferentes etapas en la curva DTG de las membranas desarrolladas.

	GO/SGO (%wt.)	Tp₁ (°C)	Tp₂ (°C)	Tp₃ (°C)
PVA/SSA	0.00	72.80	159.25	271.14
	0.25	72.80	159.07	270.63
PVA/SSA/GO	0.50	74.92	158.51	270.43
	0.75	76.05	160.69	270.29
	1.00	79.30	161.66	270.35
PVA/SSA/SGO	0.25	77.62	158.66	270.30
	0.50	78.44	158.07	271.60
	0.75	79.25	161.22	271.44
	1.00	80.06	160.22	272.93

A partir de los resultados obtenidos, se percibió que al aumentar la cantidad de GO también aumentó la temperatura de liberación del agua libre (Tp₁), ya que la estructura es cada vez más compacta. Este efecto se percibió de igual modo sobre las membranas que contienen SGO, que también se produce un ligero aumento en la Tp₁.

En cuanto a la temperatura de agua ligada (Tp₂), se observó un comportamiento similar.

Por otro lado, se percibió una temperatura de descomposición (Tp₃) de los grupos –OH, grupos sulfónicos y enlaces éster alrededor de los 270 °C, similar en todas las composiciones estudiadas.

En general, independientemente de la composición de las membranas propuestas, se percibió que todas ellas son estables en las condiciones de trabajo de las pilas de combustible de etanol directo, en términos de temperatura, que está en el rango de 40 a 120 °C [7], [8].

4.2.2 Propiedades térmicas

Se estudiaron las propiedades térmicas de las membranas poliméricas desarrolladas mediante la técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC). En este apartado, se caracterizaron las membranas en el estado de partida, con el objetivo de profundizar en el análisis de las transiciones térmicas ocurridas en función de la temperatura, estudiadas en el anterior apartado. Para ello, se realizó un primer segmento de calentamiento, donde se pudo estudiar la historia térmica del material, seguido de un segmento de enfriamiento, en el cual se provoca una historia térmica conocida a todas las membranas y, finalmente, se llevó a cabo un segundo segmento de calentamiento, que permite una comparación de los distintos materiales con una misma historia térmica.

Los termogramas de las membranas analizadas se muestran en la **Figura 4.5** en términos de los segmentos definidos. Se caracterizó la membrana basada en PVA/SSA sin nanopartículas, así como las que contenían diferentes concentraciones de GO y SGO, respectivamente.

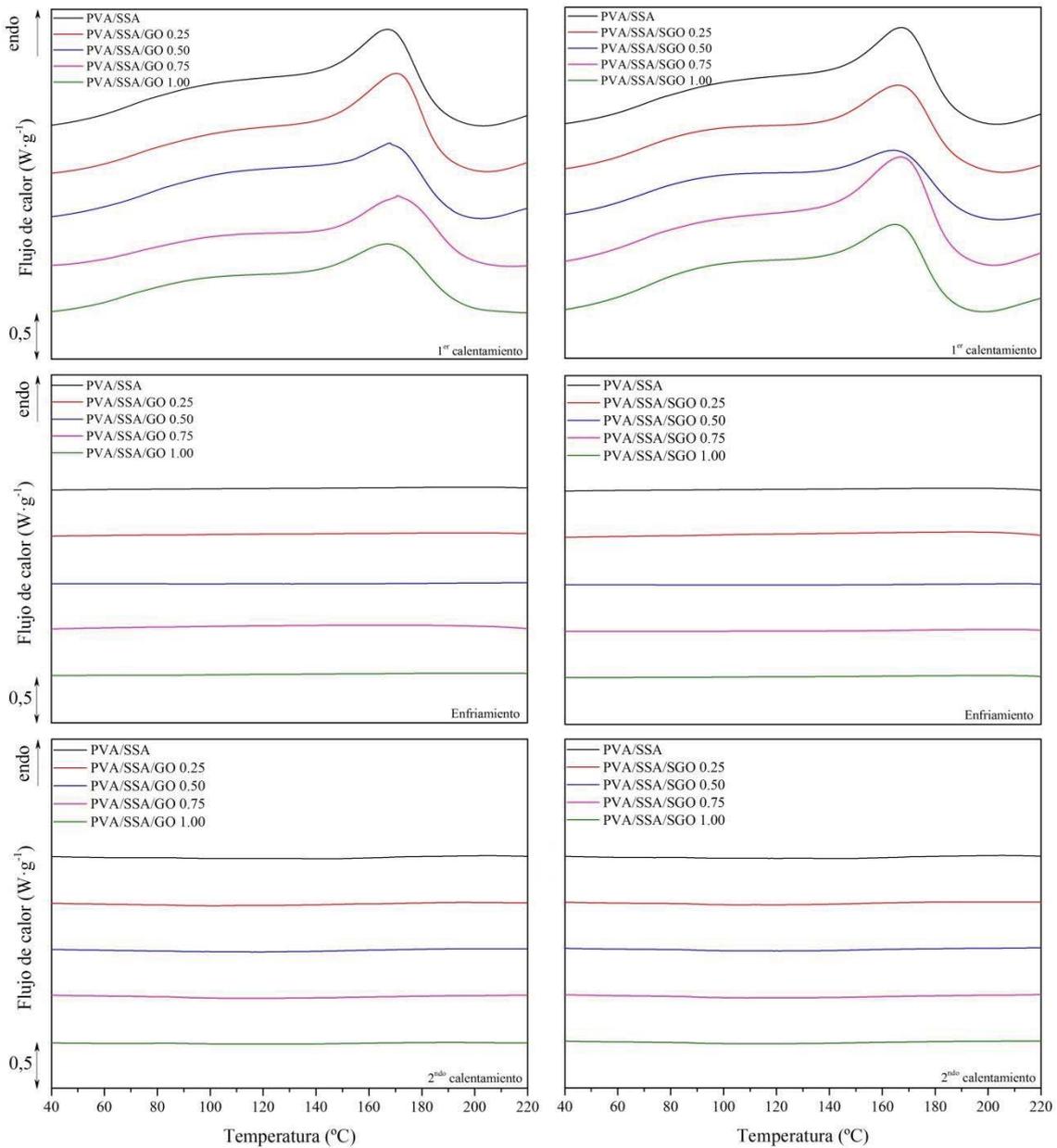


Figura 4.5. Termogramas calorimétricos de las membranas poliméricas desarrolladas basadas en PVA/SSA, GO y SGO.

En las curvas del primer calentamiento, independientemente de la presencia de GO o SGO, aparecen dos picos endotérmicos destacables. El primer pico es amplio y suave, aparece a una temperatura entre 50 y 110 °C y está asociado a la pérdida de agua libre. A continuación, se percibió un segundo pico mucho más notable y estrecho, entre 150 y 200 °C, que se puede asociar a la liberación de agua ligada [51], [52]. El agua libre es aquella que queda físicamente retenida en el interior de las membranas mientras que el agua ligada es aquella que interacciona con los grupos hidroxilo del PVA y del SSA mediante puentes de hidrógeno [37], [50]. Este primer segmento de calentamiento, se caracterizó en términos de las temperaturas características de los citados picos para la liberación de agua libre (T_{p1}) y para la liberación de agua ligada (T_{p2}), cuyos valores se muestran en la **Tabla 4.2**.

Tabla 4.2. Temperaturas de los picos de liberación de agua libre y agua ligada en el estado inicial para las membranas desarrolladas.

	GO/SGO (%wt.)	Tp₁ (°C)	Tp₂ (°C)
PVA/SSA	0.00	99.68	159.70
PVA/SSA/GO	0.25	99.96	162.71
	0.50	100.73	162.19
	0.75	100.94	163.43
	1.00	100.58	162.75
	0.25	97.79	157.65
PVA/SSA/SGO	0.50	98.54	157.86
	0.75	99.84	158.91
	1.00	99.93	158.07

Los resultados obtenidos están en concordancia con los resultados termogravimétricos.

En general, una mayor cantidad de nanopartículas de GO produjo un ligero aumento de la temperatura de los picos de liberación de agua libre (Tp₁).

Por otro lado, la mayor disponibilidad de grupos capaces de formar enlaces por puente de hidrógeno en las partículas de GO produjo una interacción más fuerte con las moléculas de agua, aumentando la temperatura de liberación de agua ligada (Tp₂). No obstante, en el caso de las membranas que contienen SGO, la mayor presencia de grupos sulfónicos disminuye el número de grupos hidroxilo que pueden interaccionar con las moléculas de agua, lo que justificaría que la Tp₂ fuera menor en este caso.

Tras la eliminación de la historia térmica del material y una vez eliminada el agua contenida en el mismo, en los siguientes termogramas no se observan picos endotérmicos ni exotérmicos. De este modo, se considera que estas membranas basadas en PVA impiden la cristalización debido al entrecruzamiento por esterificación, ya que para una muestra semicristalina de este material el pico característico de la cristalización suele situarse alrededor de los 210 °C [50], [51], [52], [53]. Sin embargo, una ampliación en la escala de los termogramas para el segundo segmento de calentamiento representada en la **Figura 4.6**, mostró un fenómeno de transición vítrea del material, acompañado por un ligero pico endotérmico de liberación de moléculas de agua, con una entalpía asociada muy baja. Esta liberación sería de moléculas de agua remanentes en las membranas. En la **Tabla 4.3**, se muestran los valores obtenidos de la temperatura de transición vítrea (Tg).

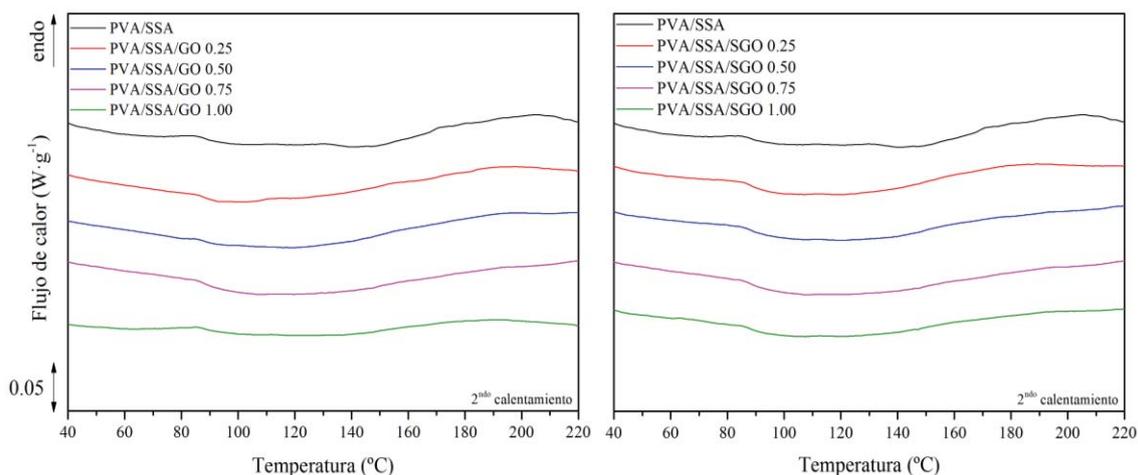


Figura 4.6. Termogramas calorimétricos con la escala ampliada, para el segundo calentamiento de las membranas poliméricas desarrolladas basadas en PVA/SSA, GO y SGO.

Tabla 4.3. Temperaturas de transición vítrea (T_g) de las membranas desarrolladas.

	GO/SGO (%wt.)	T_g (°C)
PVA/SSA	0.00	89.01
PVA/SSA/GO	0.25	89.68
	0.50	89.80
	0.75	90.80
	1.00	91.65
PVA/SSA/SGO	0.25	90.35
	0.50	90.64
	0.75	91.30
	1.00	91.68

El PVA/SSA presenta una temperatura de transición vítrea característica de 89.01 °C [54]. Esta temperatura aumentó con la presencia de partículas de GO y de SGO. La adición de partículas a la matriz de PVA, dificulta el movimiento de las cadenas poliméricas, que requieren de una mayor temperatura. Aun así, dado el estado entrecruzado de las moléculas de PVA, la transición percibida se considera poco relevante en el comportamiento de los distintos materiales.

4.2.3. Conductividad protónica

Se estudió la conductividad protónica de las membranas a partir de ensayos de impedancia dieléctrica-térmica mediante un barrido simple (*single sweep*) a una temperatura de 25 °C. En este sentido, se estudiaron las membranas basadas en PVA/SSA, así como aquellas que incorporaron partículas de GO y SGO.

La conductividad protónica ($\sigma_{\text{protónica}}$) es una propiedad que depende fuertemente del grado de hidratación del material puesto que el movimiento del protón en la membrana está asociado con el contenido de agua [55], es decir, la conductividad disminuye a medida que disminuye el contenido de agua [9]. Es por este motivo que las membranas

se ensayaron después de estar en un proceso de hidratación durante 24 h a través de la inmersión en agua destilada.

Las **Figuras 4.7** y **4.8** muestran el diagrama de Bode para las membranas basadas en PVA/SSA/GO y PVA/SSA/SGO, respectivamente. Estos diagramas representan el ángulo de fase (θ) y el módulo de la impedancia ($|Z|$) en función de la frecuencia (f), a la temperatura de 25 °C. A partir de ellos es posible obtener el valor de la resistencia, la cual se determina sobre el dominio del $\log |Z|$ para el punto máximo del ángulo de fase a frecuencias altas [28]. Una vez obtenida la resistencia, se calculó la $\sigma_{\text{protónica}}$ teniendo en cuenta el espesor de la membrana y el área del electrodo de ensayo, de acuerdo a la **Ecuación 3.5**.

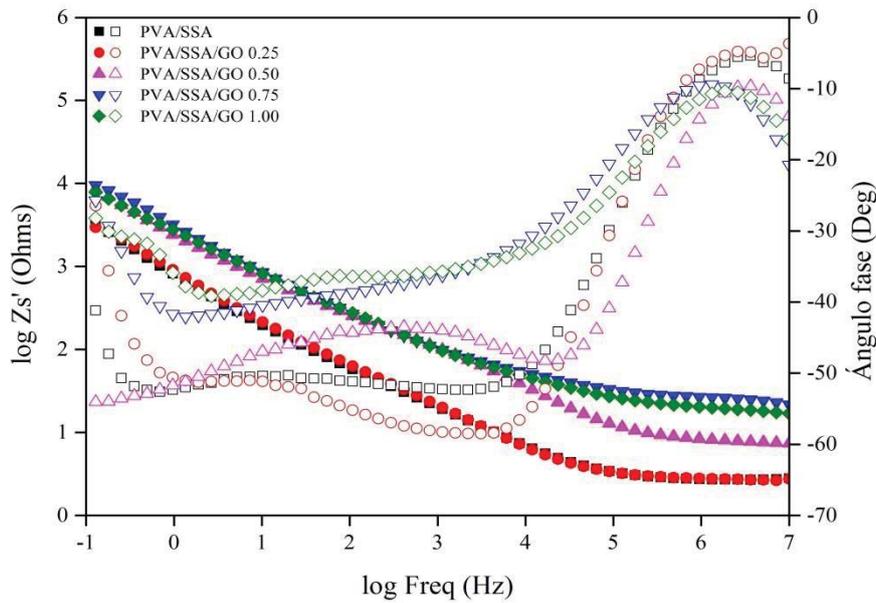


Figura 4.7. Diagrama de Bode de las membranas de PVA/SSA/GO a la temperatura de 25 °C.

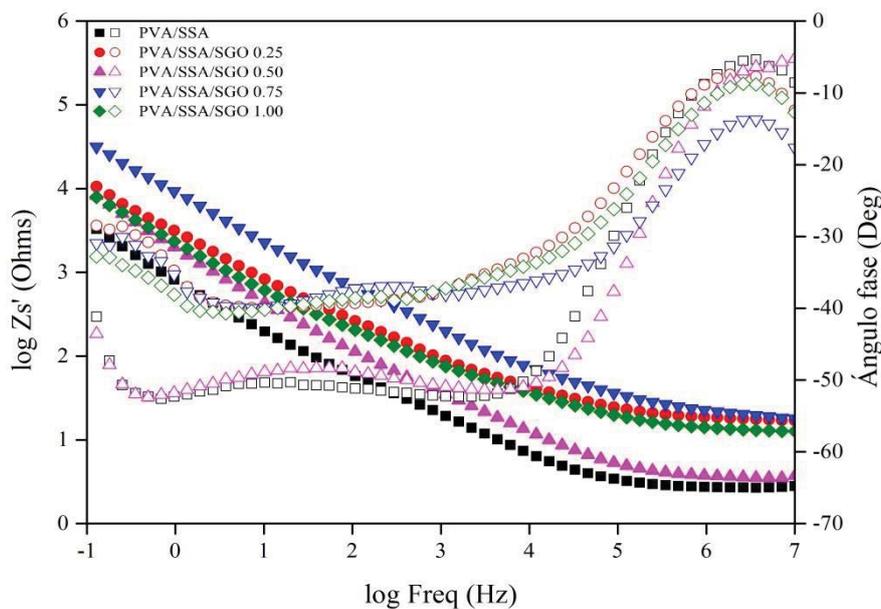


Figura 4.8. Diagrama de Bode de las membranas de PVA/SSA/SGO a la temperatura de 25 °C.

Se observó que la impedancia real alcanzó un valor constante y el ángulo de fase alcanzó un máximo cercano a cero para altas frecuencias. Los valores de conductividad protónica obtenidos se muestran en la **Tabla 4.4**.

Tabla 4.4. Conductividad protónica ($\sigma_{\text{protónica}}$) de las membranas hidratadas.

	GO/SGO (% wt.)	$\sigma_{\text{protónica}}$ ($\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$)
PVA/SSA	0.00	0.5861
	0.25	0.4691
PVA/SSA/GO	0.50	0.1459
	0.75	0.0520
	1.00	0.0915
PVA/SSA/SGO	0.25	0.0715
	0.50	0.4406
	0.75	0.1146
	1.00	0.1347

Aunque los valores de conductividad protónica para las membranas propuestas fueron inferiores a los de la membrana de referencia Nafion® $-10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ [9]–, se consideró el estudio en mayor profundidad en términos de absorción y permeación al etanol de estas membranas, así como su comportamiento tras estar sometidas a condiciones de servicio. Este estudio se justifica dada la alta permeabilidad del Nafion® al etanol, traducida en el fenómeno crossover, que resulta en una disminución del rendimiento de las pilas alimentadas con este tipo de combustibles.

4.3. Validación en condiciones de servicio simuladas

4.3.1. Absorción de disolución acuosa de etanol

El rendimiento de las membranas empleadas en pilas de combustible, está directamente relacionado con la estabilidad hidrotérmica y una buena capacidad de hidratación de la misma. Sin embargo, un exceso de agua en la estructura puede causar la deformación de las membranas, reduciendo las propiedades mecánicas, favoreciendo el fenómeno de *crossover* y, por tanto, disminuyendo el rendimiento [56], [57].

Para el estudio de la absorción de la disolución acuosa de etanol 2 M, las membranas se mantuvieron en inmersión a 40 °C, de este modo la disolución penetró en ellas aumentando su tamaño y masa en función del tiempo. El porcentaje de absorción se calculó mediante el estudio de la masa en función del tiempo de inmersión. En la **Figura 4.9** se puede observar el comportamiento de absorción hasta la saturación para las membranas de PVA/SSA, PVA/SSA/GO y PVA/SSA/SGO, respectivamente.

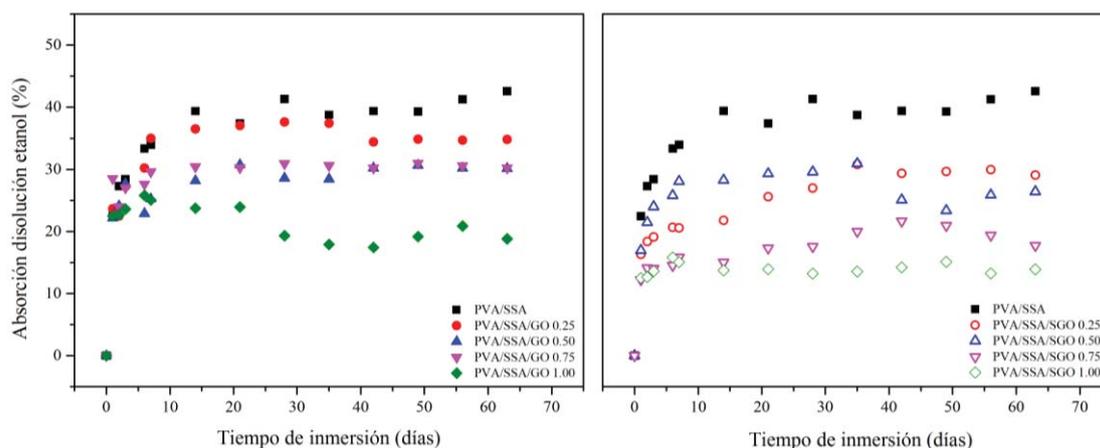


Figura 4.9. Perfil de absorción de disolución en función del tiempo para los distintos materiales.

En función a los resultados obtenidos, se observó que la membrana de PVA/SSA absorbió hasta el 40% de la disolución de etanol. Se produjo una absorción rápida durante los primeros días de inmersión, acompañada de un proceso más progresivo hasta alcanzar la saturación alrededor del día 14 de inmersión. No obstante, se consideró el estudio durante un tiempo más largo para corroborar este comportamiento.

En cuanto a la presencia de partículas de GO, a medida que aumentó la cantidad de éstas, se redujo la absorción de la disolución por parte de las membranas, consiguiendo membranas con alrededor de un 20% de hinchamiento. Las nanopartículas de GO obstaculizaron la penetración del disolvente a través de las membranas, lo que podría relacionarse en una reducción del fenómeno de *crossover*. En cuanto a la adición de SGO, se observó un comportamiento similar, disminuyendo la absorción a medida que aumentaba el contenido de partículas, llegando a porcentajes de absorción de disolución más bajos en comparación con las membranas conteniendo GO.

4.3.2. Permeación etanol

La permeación al etanol se evaluó en un montaje experimental diseñado para tal efecto a partir de la variación de conductividad en función del tiempo de dos depósitos separados por la membrana, uno de ellos de agua destilada y otro con una disolución acuosa de etanol 2 M en condiciones termostáticas a 40 °C durante 50 min. Se estudió en este caso el efecto de la presencia de partículas de GO en la matriz de PVA/SSA, cuyo resultado se muestra en la **Figura 4.10**.

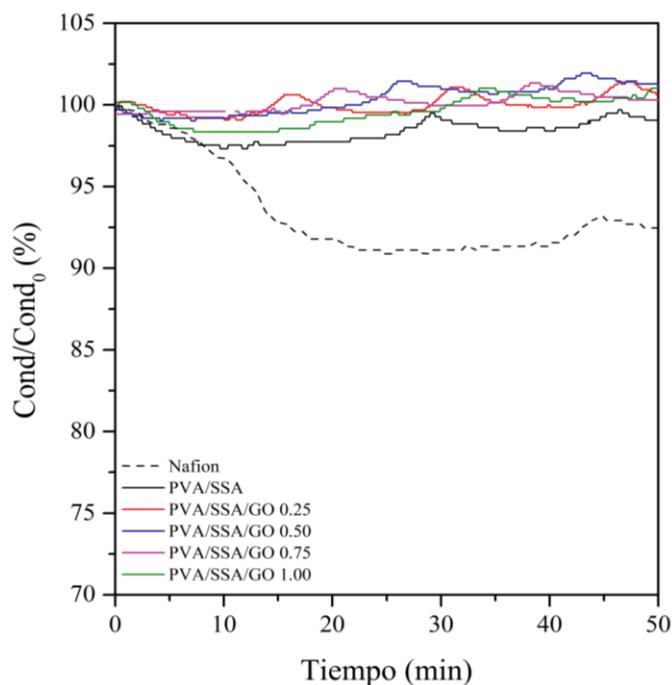


Figura 4.10. Variación de la conductividad del depósito de agua para la solución de etanol de 2 M.

A partir de los resultados obtenidos, se percibió una ligera disminución -2.5% de la conductividad para la membrana de PVA/SSA, relacionada con un mínimo efecto de *crossover*.

La presencia de partículas de GO en las membranas, permite mantener la conductividad a lo largo del tiempo, relacionado con la impermeabilidad al etanol de las membranas propuestas.

Si se comparan estos resultados con el comportamiento de la membrana de Nafion®, se observa, que esta última sufre de una elevada permeabilidad al etanol, indeseable para esta aplicación. En el caso del Nafion®, la conductividad del depósito disminuyó en un breve espacio de tiempo -10% , corroborando su comportamiento permeable al etanol, especialmente en las primeras etapas del ensayo. En comparación con ella, las membranas de PVA/SSA/GO se consideraron impermeables al etanol en estas condiciones.

4.3.3. Estabilidad hidrotérmica

Como se ha comentado en apartados anteriores, el rendimiento de las membranas utilizadas como electrolitos en pilas de combustible está fuertemente relacionado con la estabilidad hidrotérmica del material. Para estudiar su comportamiento, las membranas se mantuvieron en inmersión en una solución de etanol 2 M durante un largo periodo de tiempo -100 días, analizándose la apariencia macroscópica, la estabilidad termo-oxidativa, las propiedades térmicas y la conductividad protónica durante y al final del proceso de inmersión.

En la **Figura 4.11** se muestra la variación de la apariencia macroscópica. Como se puede observar, tras 100 días de inmersión todas las membranas cambiaron su color marrón oscuro e intenso hacia una tonalidad más clara. Este cambio de tonalidad fue más perceptible para la membrana de PVA/SSA y para las que contenían SGO, que adquirieron un color marrón amarillento. En subsiguientes apartados se estudiaron las causas de este cambio en la apariencia.

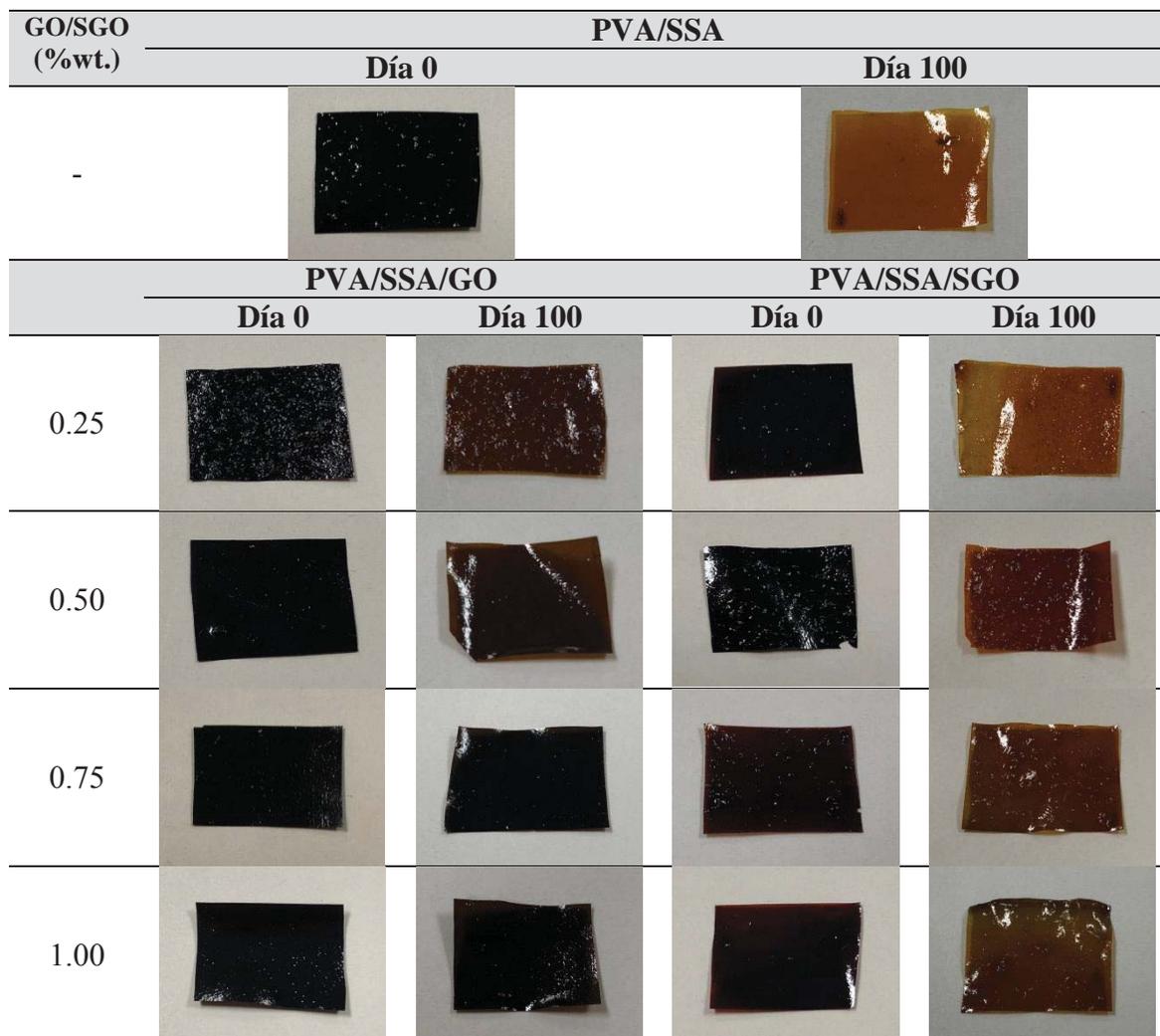


Figura 4.11. Apariencia de las membranas en el estado de partida y tras 100 días de inmersión.

Con el objetivo de estudiar los posibles cambios en las membranas durante la inmersión, se caracterizó la estabilidad termo-oxidativa de las mismas a lo largo de todo el proceso. Las curvas termogravimétricas, así como sus curvas derivadas, se muestran en las **Figuras 4.12** y **4.13** para las membranas basadas en PVA/SSA/GO y PVA/SSA/SGO. Las temperaturas características (T_{p1} , T_{p2} y T_{p3}) de los distintos procesos de descomposición termo-oxidativa se muestran en la **Tabla 4.5**. Tal y como se describió en la anterior sección, estas temperaturas están relacionadas con la liberación de agua libre, agua ligada y descomposición de grupos hidroxilo, enlaces éster y grupos sulfónicos.

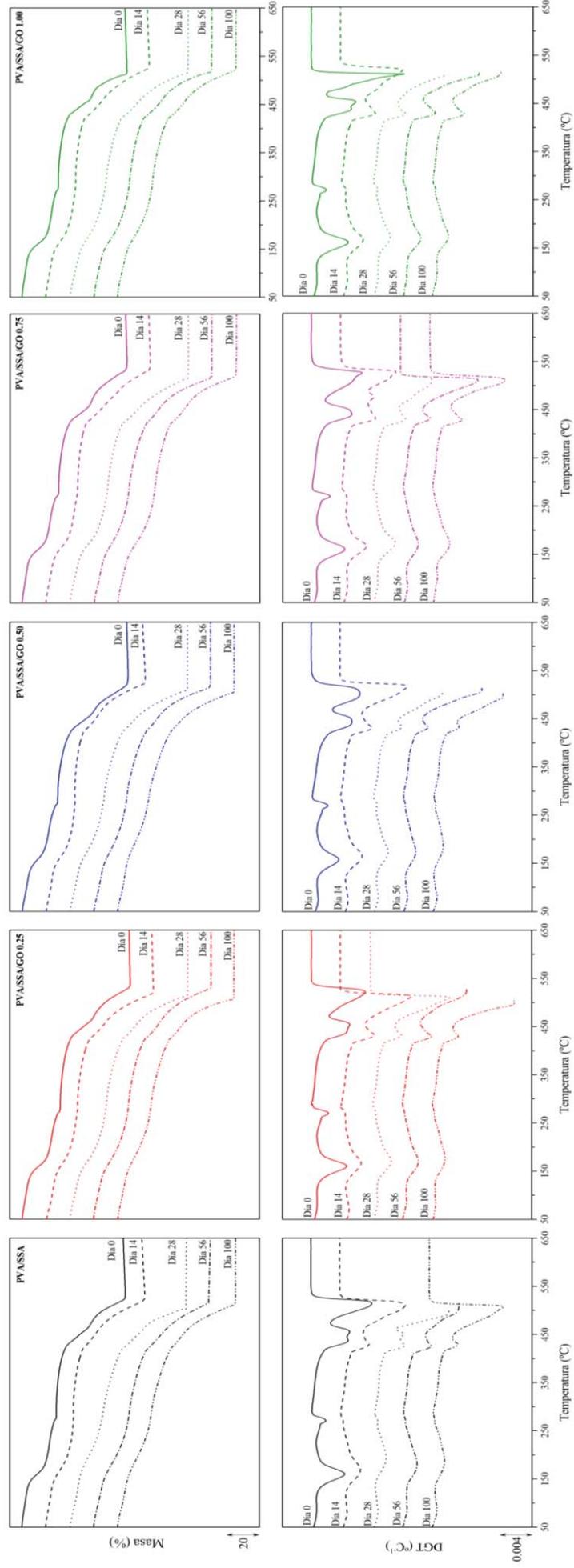


Figura 4.12. Curvas termogravimétricas, y sus respectivas derivadas para las membranas poliméricas desarrolladas basadas en PVA/SSA/GO en función del tiempo de inmersión.

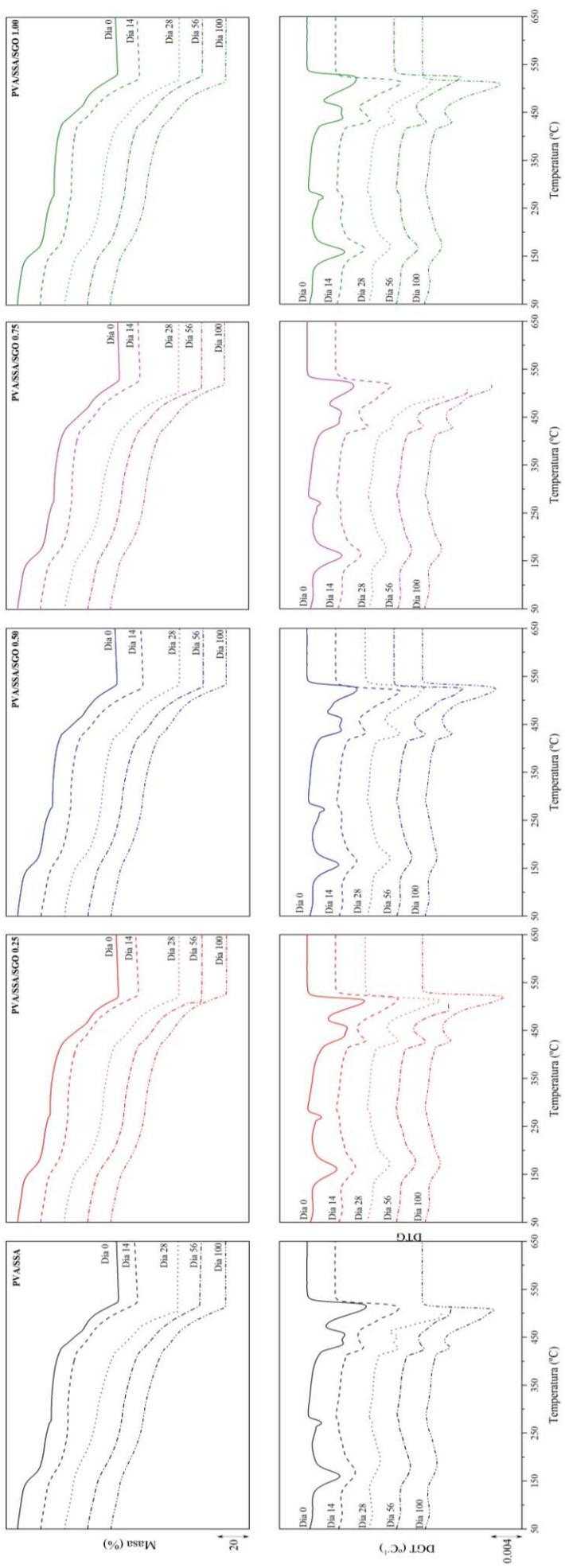


Figura 4.13. Curvas termogravimétricas, y sus respectivas derivadas para las membranas poliméricas desarrolladas basadas en PVA/SSA/SGO en función del tiempo de inmersión.

Tabla 4.5. Temperaturas de los picos característicos de las diferentes etapas en la curva DTG.

	GO/SGO (%wt.)	Tiempo (Días)	Tp₁ (°C)	Tp₂ (°C)	Tp₃ (°C)
PVA/SSA	-	0	77.63	160.25	271.14
		14	79.25	168.98	269.24
		28	84.82	188.12	269.61
		56	87.80	180.78	270.58
		100	87.23	187.83	269.37
PVA/SSA/GO	0.25	0	76.58	160.32	269.81
		14	79.02	167.25	274.18
		28	83.90	171.35	276.62
		56	87.78	173.35	276.62
		100	90.41	176.45	281.50
	0.50	0	74.92	157.51	269.60
		14	78.42	164.85	269.48
		28	81.67	173.10	273.54
		56	82.49	176.80	275.17
		100	83.30	183.30	279.23
0.75	0	80.59	160.69	270.29	
	14	83.15	166.70	270.54	
	28	87.07	169.34	271.17	
	56	87.07	171.63	272.79	
	100	91.95	172.32	274.42	
1.00	0	82.01	161.66	270.35	
	14	85.25	166.97	271.13	
	28	88.38	172.80	271.28	
	56	89.20	174.02	275.00	
	100	93.24	174.96	275.00	
PVA/SSA/SGO	0.25	0	77.86	161.19	268.90
		14	78.67	165.22	273.36
		28	77.04	172.99	272.33
		56	82.73	174.60	273.79
		100	84.60	175.42	275.41
	0.50	0	75.09	157.58	272.43
		14	79.70	164.85	273.01
		28	83.63	171.16	273.82
		56	83.63	173.38	278.70
		100	85.26	174.65	281.95
	0.75	0	80.49	161.22	270.29
		14	82.40	164.36	271.68
		28	83.55	172.95	271.30
		56	84.87	173.31	272.11
		100	85.17	176.52	272.92
1.00	0	80.53	159.03	272.93	
	14	82.15	165.41	273.08	
	28	86.22	169.09	273.90	
	56	87.03	169.90	275.52	
	100	87.84	174.33	279.58	

La evaluación de las curvas obtenidas mediante el análisis termo-oxidativo después de la inmersión, mostró como el pico asociado a la liberación de moléculas de agua libre (T_{p1}) se mantuvo con una apariencia constante, aunque desplazado hacia temperaturas más elevadas. El aumento de la temperatura fue mayor para las membranas que contienen GO y SGO.

En cuanto a la liberación de agua ligada, el pico característico de la curva DTG (T_{p2}) se convirtió en un pico más ancho y ligeramente menos intenso, desplazado hacia temperaturas más altas cuando aumenta el tiempo de inmersión. Esta observación corrobora la capacidad de hidratación de las membranas desarrolladas. Con respecto a la composición, no se percibieron diferencias reseñables, mostrando todas las membranas estudiadas un comportamiento similar.

Por lo que respecta al pico característico de la desulfonación, degradación de grupos hidroxilo y enlaces éster (T_{p3}), se observó una considerable reducción de la intensidad del mismo en la curva de DTG para todas las membranas estudiadas en función del tiempo de inmersión.

Por último, en las curvas DTG también se observó una reducción de la temperatura de la etapa asociada a la descomposición del esqueleto polimérico del PVA en función del tiempo de inmersión. Tras 100 días de inmersión en la disolución 2 M de etanol, las membranas hinchadas pierden estabilidad termo-oxidativa, lo que podría afectar al tiempo de uso de estas membranas.

Una vez estudiada la estabilidad termo-oxidativa, se llevó a cabo el estudio de las propiedades térmicas de las membranas desarrolladas a lo largo de la inmersión. Las curvas calorimétricas obtenidas se muestran en la **Figura 4.14**. Igualmente, las temperaturas características (T_{p1} y T_{p2}) de los picos encontrados se muestran en la **Tabla 4.6**.

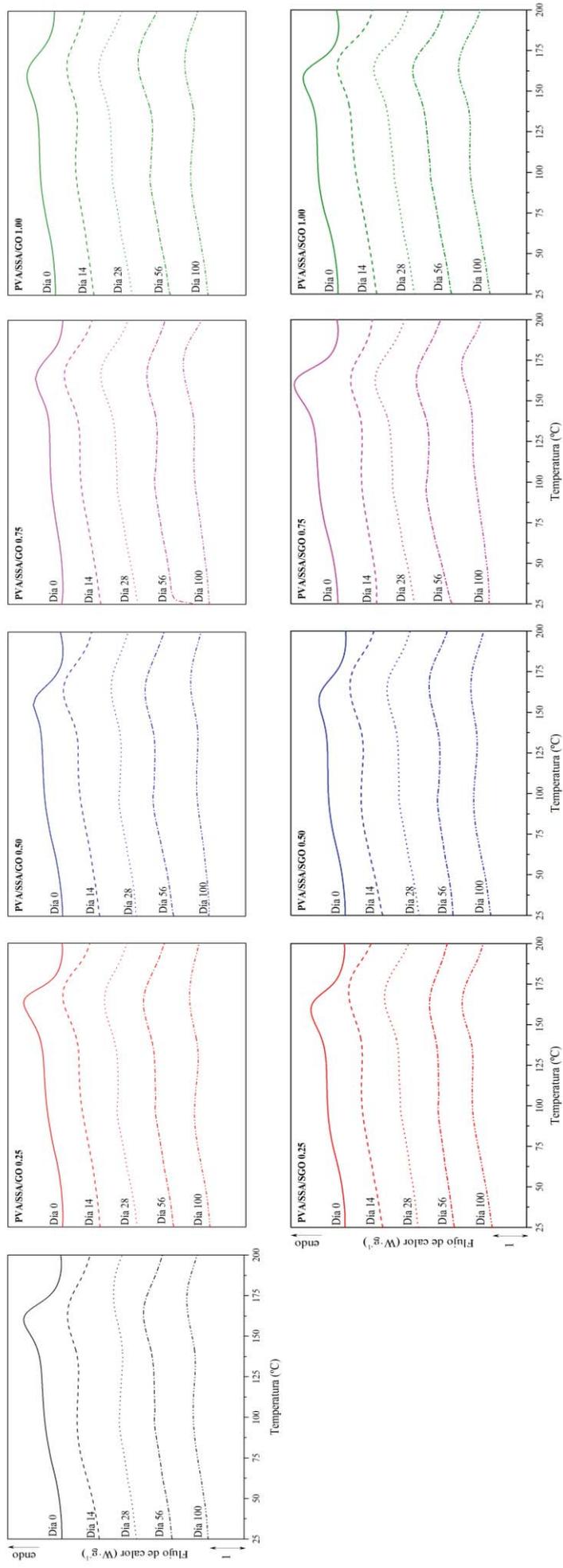


Figura 4.14. Curvas calorimétricas de las membranas poliméricas desarrolladas basadas en PVA/SSA, PVA//SSA/GO y PVA/SSA/SGO en función del tiempo de inmersión.

Tabla 4.6. Temperaturas de los picos característicos de las diferentes etapas en las curvas calorimétricas de las membranas desarrolladas para los distintos tiempos de inmersión.

	GO/SGO (%wt.)	Tiempo (Días)	Tp₁ (°C)	Tp₂ (°C)
PVA/SSA	-	0	91.16	159.70
		14	92.58	161.20
		28	96.00	163.02
		56	97.27	163.31
		100	99.78	171.52
	0.25	0	96.12	162.09
		14	97.28	167.16
		28	96.58	162.51
		56	98.17	162.63
		100	98.94	165.91
PVA/SSA/GO	0.50	0	97.36	155.33
		14	97.54	163.47
		28	96.68	164.20
		56	97.82	164.39
		100	100.84	166.17
	0.75	0	94.44	163.70
		14	97.38	165.14
		28	98.43	165.77
		56	99.06	166.67
		100	103.88	173.17
	1.00	0	99.84	159.19
		14	101.31	165.23
		28	101.52	166.28
		56	100.47	169.21
		100	102.03	170.05
	0.25	0	93.36	157.92
		14	97.55	161.21
		28	97.97	164.86
		56	98.18	164.23
		100	102.58	165.28
PVA/SSA/SGO	0.50	0	95.65	156.38
		14	97.12	164.61
		28	97.96	163.87
		56	98.17	164.59
		100	98.17	166.00
	0.75	0	89.58	159.31
		14	92.10	159.84
		28	97.34	162.41
		56	97.65	164.38
		100	104.88	169.48
	1.00	0	97.93	157.21
		14	101.20	164.40
		28	101.83	162.31
		56	102.52	163.15
		100	109.74	164.01

Al igual que se observó en el ensayo de estabilidad termo-oxidativa, ambos procesos de liberación de agua libre y ligada $-Tp_1$ y Tp_2- se desplazaron hacia mayores temperaturas en función del tiempo de inmersión. Este fenómeno fue más visible para las membranas conteniendo GO y SGO que para la basada en PVA/SSA, corroborando las observaciones anteriores y resaltando la capacidad de hidratación y retención de humedad, necesaria para una adecuada conductividad protónica en estas membranas.

En referencia al comportamiento en pila de combustible, se estudió la conductividad protónica ($\sigma_{\text{protónica}}$) de las membranas tras 100 días de inmersión en la disolución acuosa de etanol 2 M. Las **Figuras 4.15** y **4.16** muestran el diagrama de Bode para las membranas basadas en PVA/SSA/GO y PVA/SSA/SGO, respectivamente. Los resultados de $\sigma_{\text{protónica}}$ obtenidos se recogen en la **Tabla 4.7**.

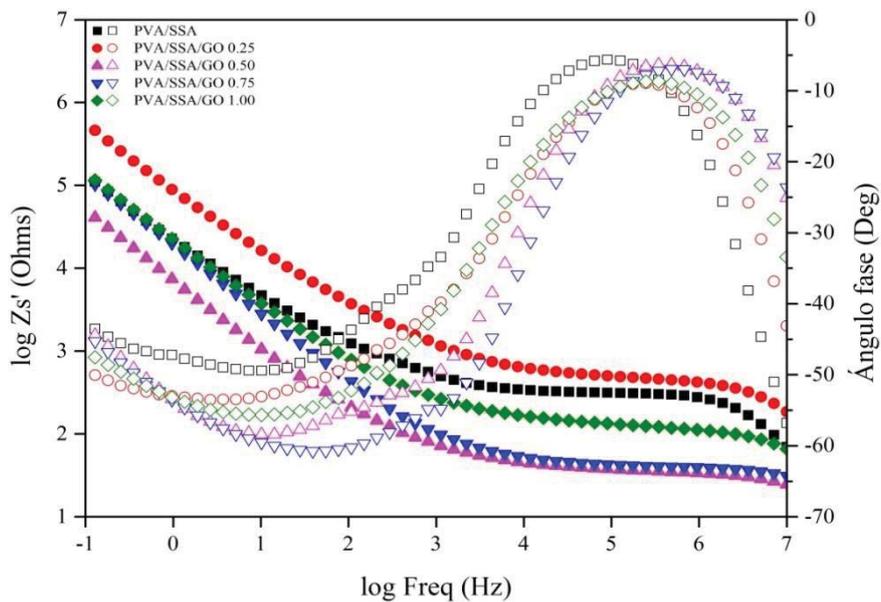


Figura 4.15. Diagrama de Bode de las membranas de PVA/SSA/GO a la temperatura de 25 °C tras de 100 días de inmersión.

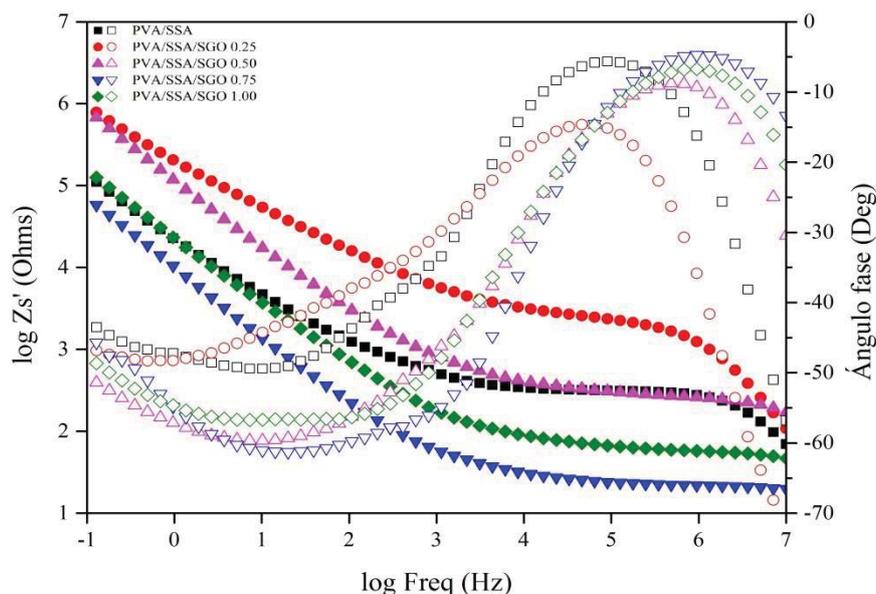


Figura 4.16. Diagrama de Bode de las membranas de PVA/SSA/SGO a la temperatura de 25 °C tras de 100 días de inmersión.

Tabla 4.7. Conductividad protónica ($\sigma_{\text{protónica}}$) de las membranas hidratadas tras 100 días de inmersión.

	GO/SGO (% wt.)	$\sigma_{\text{protónica}}$ (mS·cm ⁻¹)	Reducción (%)
PVA/SSA	0.00	0.0041	99.30
	0.25	0.0032	99.32
PVA/SSA/GO	0.50	0.0410	71.90
	0.75	0.0388	25.38
	1.00	0.0131	85.68
PVA/SSA/SGO	0.25	0.0044	93.85
	0.50	0.0684	84.48
	0.75	0.0741	35.34
	1.00	0.0193	85.67

La conductividad tras el proceso de inmersión disminuyó en todos los casos en comparación a la conductividad antes de la inmersión. Esta reducción podría deberse a la saturación del SSA libre, por lo que disminuye su capacidad como agente para el transporte de protones, disminuyendo la $\sigma_{\text{protónica}}$, tal y como se muestra en la **Tabla 4.7**.

En términos relativos, la membrana de PVA/SSA mostró una enorme reducción de la conductividad, así como las membranas conteniendo 0.25 %wt. de GO y SGO. En esa misma línea, las membranas con 0.50 y 1.00 %wt. de GO y SGO mostraron una reducción considerable, aunque ligeramente menor. Finalmente, las membranas conteniendo 0.75 %wt. de partículas, mostraron la menor reducción en porcentaje, siendo entre 25 y 35% para GO y SGO, respectivamente. En este caso, las membranas mostraron una conductividad similar a la manifestada de forma previa a la inmersión.

Ahora bien, en términos absolutos, las membranas con una mayor conductividad protónica fueron las membranas de PVA/SSA/GO y las de PVA/SSA/SGO. En concreto aquellas que contenían 0.50 y 0.75 %wt. de partículas.

5. CONCLUSIONES

Las conclusiones más relevantes que se han obtenido en el desarrollo del presente trabajo final de grado son:

- Se han obtenido membranas poliméricas entrecruzadas compuestas por PVA/SSA, PVA/SSA/GO y PVA/SSA/SGO mediante el método de disolución-vertido con una apariencia y manejabilidad adecuadas.
- Los estudios de estabilidad termo-oxidativa revelan que en todas las membranas de PVA/SSA, PVA/SSA/GO y PVA/SSA/SGO al aumentar la temperatura se producen los siguientes procesos: (I) liberación de agua libre alrededor de 80 °C; (II) liberación de agua ligada a la temperatura de 160 °C y (III) la descomposición de grupos sulfónicos, hidroxilo y éster alrededor de 270 °C, con la posterior descomposición de la cadena polimérica. Con la incorporación de las nanopartículas de GO y SGO se percibió un ligero incremento de la estabilidad termo-oxidativa.
- Se observó para la membrana de PVA/SSA una temperatura de transición vítrea de 89.01 °C, que aumentó ligeramente a medida que se incrementa la cantidad de nanopartículas de GO y SGO, llegando a las temperaturas de 91.65 y 91.68 °C para las membranas de PVA/SSA/GO y PVA/SSA/SGO al 1.00 %wt., respectivamente.
- La adición de GO y SGO también reduce la capacidad de absorción de la disolución acuosa de etanol, por lo que estas membranas representan una mejora frente al fenómeno de *crossover*, tanto con referencia a las membranas de PVA/SSA, como a las membranas comerciales de Nafion®.
- En términos de conductividad protónica, se observa una reducción de la misma tras el proceso de inmersión, especialmente en la membrana de PVA/SSA. La presencia de partículas de GO al 0.50 y 0.75 %wt., y SGO al 0.75 y al 1.00 %wt. mejoran la conductividad protónica de las membranas de PVA/SSA después de la inmersión.

En general, las membranas desarrolladas muestran resultados prometedores en relación a su facilidad de obtención, aspectos económicos y respeto hacia el medio ambiente de los materiales y procesos considerados. Aunque no se superó la conductividad protónica de la membrana de referencia en el sector (Nafion®), el control de la hidratación de las membranas y de la permeabilidad al etanol, sugirió la efectiva reducción del fenómeno de *crossover*. Además, la estabilidad de las membranas en condiciones de servicio simuladas y la facilidad de funcionalización de los materiales considerados, hacen que esta línea de investigación sea prometedora y requiera de una mayor dedicación para conseguir nuevos logros y resultados.

6. PRESUPUESTO PARCIAL

A continuación, se detalla el presupuesto de los costes producidos en la realización del presente Trabajo Final de Grado. Se ha considerado dividido el presupuesto en cuatro apartados, en función de la mano de obra, los costes de equipos y herramientas, el material fungible y los gastos adicionales.

Los precios aplicados aparecen sin el Impuesto sobre el Valor Añadido (IVA), que se aplica al final en el presupuesto total. Además, cabe destacar que los precios se corresponden con las tarifas legales vigentes y la moneda empleada es el euro (€).

6.1. Mano de obra

Este apartado corresponde a los gastos asociados al personal que ha trabajado en el estudio. Estas personas fueron, la Doctora en Ciencias Químicas responsable de la dirección del proyecto, el M. Sc. en Polímeros y Biopolímeros encargado de la supervisión de los trabajos de laboratorio y la Ingeniera Química que realizó el trabajo. El presupuesto referente a la mano de obra se presenta en la **Tabla 6.1**.

Tabla 6.1. Presupuesto referente a la mano de obra.

Mano de obra					
Ref	Ud	Descripción	Precio (€)	Cantidad	Importe (€)
O1	h	Ingeniera Química	20.00	640	12800.00
O2	h	M. Sc. En Polímeros y Biopolímeros	50.00	250	12500.00
O3	h	Doctora en Ciencias Químicas	100.00	50	5000.00
TOTAL (€)					30300.00

6.2. Equipos y herramientas

En este apartado se especifica el coste de amortización de los equipos y herramientas utilizadas, aunque éstas no fueron expresamente adquiridas para este estudio sino que el Grupo de Investigación en Funcionalización, Degradación y Reciclaje de Materiales Polímeros (DREMAP) del Instituto de Tecnología de Materiales (ITM) de la Universitat Politècnica de València (UPV) ya disponía de ellos. En este caso, se considera que los equipos son amortizados a lo largo de 10 años. Se muestra en la **Tabla 6.2** el precio detallado para 4 meses que ha tenido de duración el presente trabajo.

Tabla 6.2. Presupuesto referente a la amortización de los equipos y herramientas.

Equipos y herramientas						
Ref	Ud	Descripción	Precio Adquisición (€)	Precio Amortización (€)	Cantidad	Importe (€)
E1	año	Balanza de precisión. Mettler Toledo AB 135-S	800.00	80.00	0.4	32.00
E2	año	Placa calefactora con agitación magnética. IKA® RCT basic	692.00	69.20	0.4	27.68
E3	año	Sistema de reflujo	83.28	8.33	0.4	3.33
E4	año	Termómetro electrónico. IKA® ETS-D5	192.74	19.27	0.4	7.71
E5	año	Cuba ultrasónica. ATM40-2LCD ATU	304.00	30.40	0.4	12.16
E6	año	Estufa de convección. Heraeus UT-6060	988.38	98.84	0.4	39.54
E7	año	Estufa de vacío. Heraeus Vacutherm	4200.00	420.00	0.4	168.00
E8	año	Bomba de vacío	426.36	42.64	0.4	17.05
E9	año	Baño termostático. Selecta Unitronic Bath	2000.00	200.00	0.4	80.00
E10	año	Equipo de análisis de termogravimetría (TGA). Mettler Toledo TGA/STDA 851	28000.00	2800.00	0.4	1120.00
E11	año	Equipo de análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC). Mettler Toledo DSC 822	60000.00	6000.00	0.4	2400.00
E12	año	Balanza electrónica. Mettler Toledo XS105 Dualrange	3500.00	350.00	0.4	140.00
E13	año	Prensa de sellado. Mettler Toledo	1000.00	100.00	0.4	40.00
E14	año	Equipo Novocontrol Broadband Dielectric Impedance Spectrometer (BDIS). Analizador Novocontrol Alpha-A Frequency Response Analyzer	107242.00	10724.20	0.4	4289.68
E15	año	Reloj comparador. Mitutoyo	95.00	9.50	0.4	3.80
E16	año	Soporte para reloj comparador. Mitutoyo Comparator Stand 215-611 BS-10M	45.00	4.50	0.4	1.80
E17	año	Micrómetro. Mitutoyo	25.00	2.50	0.4	1.00
E18	año	Módulo de permeación	3534.38	353.44	0.4	141.38
E19	año	Ordenador personal	600.00	60.00	0.4	24.00
TOTAL (€)						8549.13

6.3. Material fungible

A continuación se detalla el material no amortizable, como son las materias primas, los reactivos y el material de laboratorio que se utilizó íntegramente para la realización del trabajo. De este modo, el precio mostrado es su valor de adquisición. Dentro de este apartado se diferencian dos grupos, el presupuesto de los reactivos y materias primas mostrado en la **Tabla 6.3** y el material de laboratorio, que se recoge en la **Tabla 6.4**.

Tabla 6.3. Presupuesto referente a los reactivos y las materias primas.

Reactivos y materias primas					
Ref	Ud	Descripción	Precio (€)	Cantidad	Importe (€)
R1	kg	Poli(vinil alcohol) (PVA) (99% hydrolysed, $M_w=130000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	157.00	0.018	2.83
R2	kg	Ácido sulfosuccínico (SSA) (70% en agua)	297.00	0.006	1.78
R3	kg	Polvo de grafito (tamaño de partícula <20 μm)	46.80	0.002	0.09
R4	kg	Nitrato de sodio (NaNO_3) 99.5%	16.60	0.001	0.02
R5	L	Ácido sulfanílico (99%)	484.00	0.008	3.87
R6	L	Nitrito de sodio (NaNO_2 , 99,5%)	16.36	0.002	0.03
R7	L	Ácido clorhídrico (HCl) 37%	11.57	0.2	2.31
R8	L	Etanol absoluto ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)	9.19	0.5	4.60
R9	kg	Permanganato potásico extra puro (KMnO_4)	118.00	0.006	0.71
R10	L	Ácido sulfúrico (H_2SO_4) 95-98%	6.20	0.046	0.29
R11	L	Peróxido de hidrógeno (H_2O_2) 30%	7.40	0.15	1.11
R12	L	Agua destilada	0.20	10	2.00
R13	L	Aceite de silicona 510 (dowcorning) hasta 200 °C	160.00	3	480.00
R14	Bala	Oxígeno	75.00	0.25	18.75
R15	Bala	Nitrógeno	75.00	0.25	18.75
TOTAL (€)					537.14

Tabla 6.4. Presupuesto referente al material de laboratorio.

Material laboratorio					
Ref	Ud	Descripción	Precio (€)	Cantidad	Importe (€)
M1	Ud	Cápsulas DSC. Mettler Toledo Al-Crucibles 40 µl	1.80	90	162.00
M2	Ud	Cápsulas TGA. Mettler Toledo Alumina Crucibles 70 µl	3.00	90	270.00
M3	Ud	Matraz aforado 100 ml	7.78	2	15.56
M4	Ud	Matraz aforado 1 L	22.82	2	45.64
M5	Ud	Vasos de precipitado 50 ml	10.00	9	90.00
M6	Ud	Tijeras	2.00	1	2.00
M7	Ud	Pipeta 5 ml	16.00	1	16.00
M8	Ud	Pipeta 10 ml	16.50	1	16.50
M9	Ud	Pipeta 20 ml	18.90	1	18.90
M10	Ud	Pera de goma para pipetas	4.52	1	4.52
M11	Ud	Vial 1,5 ml	0.13	20	2.60
M12	Ud	Vial 5 ml	0.15	20	3.00
M13	Caja	Bolsas zip	3.01	1	3.01
M14	Ud	Pinzas	3.10	1	3.10
M15	Ud	Tubos de ensayo de vidrio 150x12 mm	0.70	36	25.20
M16	Ud	Jeringa 5 ml	1.86	1	1.86
M17	Ud	Soporte pie de plato	9.55	2	19.10
M18	Ud	Pinza tres dedos doble ajuste	12.22	3	36.66
M19	Ud	Pinzas precisión punta rallada	20.60	2	41.20
M20	Ud	Film de Teflón® reforzado con fibra de vidrio 2 cm x 5 m	5.00	1	5.00
M21	Ud	Imán pequeño	1.50	2	3.00
M22	Ud	Imán grande	9.06	2	18.12
M23	Ud	Moldes Teflón®	22.76	8	182.08
M24	Ud	Pinzas de plástico para serpentín refrigerante	1.76	1	1.76
M25	Ud	Placa Petri Ø55 mm	0.20	9	1.80
TOTAL (€)					988.61

6.4. Gastos adicionales

En este apartado se muestran los gastos referidos a las licencias, software, material de oficina utilizado, así como al consumo de electricidad y agua, tal y como se muestran en la **Tabla 6.5**.

Tabla 6.5. Presupuesto referente a los gastos adicionales.

Concepto	Importe (€)
Licencia Origin	1000.00
Licencia STAR ^o Mettler Toledo	1500.00
Material de oficina y laboratorio	200.00
Consumo de electricidad y agua	150.00
TOTAL (€)	2850.00

7. PRESUPUESTO TOTAL

El presupuesto total se muestra en la **Tabla 7.1** y es la suma de todos los presupuestos parciales, añadiéndole el IVA.

Tabla 7.1. Presupuesto total.

Concepto	Importe (€)
Mano de obra	30300.00
Equipos y herramientas	8549.13
Reactivos y materias primas	537.14
Material laboratorio	988.61
Gastos adicionales	2850.00
TOTAL SIN IVA (€)	43224.88
IVA 21% (€)	9077.22
TOTAL (€)	52302.10

El presupuesto total para la realización del presente Trabajo Final de Grado es 52302.10 €.

Sin embargo, puesto que la mano de obra no se tuvo que pagar y el grupo de investigación ya disponía de todos los equipos y herramientas necesarias para la realización del trabajo, el presupuesto total se podría simplificar según se muestra en la **Tabla 7.2**.

Tabla 7.2. Presupuesto total simplificado.

Concepto	Importe (€)
Reactivos y materias primas	537.14
Material laboratorio	988.61
TOTAL SIN IVA (€)	1525.75
IVA 21% (€)	320.41
TOTAL (€)	1846.16

Resultando un presupuesto total real de 1846.16€.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] M. Sato and J. Hansen, “Fossil Fuel CO₂ Emissions and Energy Use,” New York, 2018.
- [2] F. Barbir, “Introduction,” in *PEM Fuel Cells*, Second Edi., F. Barbir, Ed. London: Elsevier, 2013, pp. 1–10.
- [3] M. S. Diallo, N. A. Fromer, and M. S. Jhon, “Nanotechnology for Sustainable Development,” in *Nanotechnology for Sustainable Development*, First Edit., M. S. Diallo, N. A. Fromer, and M. S. Jhon, Eds. London: Springer, 2014, pp. 1–16.
- [4] J. A. S. Aguirre, “MODELADO Y VALIDACIÓN EXPERIMENTAL DE UNA MONOCELDA Y UN STACK DE UNA PILA DE COMBUSTIBLE TIPO PEM,” Universidad de Sevilla, 2015.
- [5] U. R. Farooqui, A. L. Ahmad, and N. A. Hamid, “Graphene oxide: A promising membrane material for fuel cells,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 82, pp. 714–733, Feb. 2018.
- [6] J. A. Kerres, “Blended and Cross-Linked Ionomer Membranes for Application in Membrane Fuel Cells,” *Fuel Cells*, vol. 5, no. 2, pp. 230–247, Apr. 2005.
- [7] J. A. Asensio *et al.*, *Pilas de combustible de Membrana Polimérica*, vol. 68, no. 554. La Asociación, 2011.
- [8] J. Andrés Francesconi, “Modelado, Síntesis y Optimización del Proceso de Reformado de Bioetanol para la Producción de Hidrógeno Grado PEM,” Universidad Nacional del Litoral, 2008.
- [9] M. Primucci, “Experimental characterization and diagnosis tools for proton exchange membrane fuel cells,” Universidad Politécnica de Cataluña, 2012.
- [10] J. A. Asensio *et al.*, *Pilas de combustible de Membrana Polimérica*, vol. 68, no. 554. La Asociación, 2011.
- [11] A. Kraytsberg and Y. Ein-eli, “Review A Review of Advanced Materials for Proton Exchange Membrane Fuel Cells,” 2014.
- [12] S. J. Peighambaroust, S. Rowshanzamir, and M. Amjadi, *Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications*, vol. 35, no. 17. 2010.
- [13] L. Correas, “Acción 7. Entregable 3. Informe extrapolación de resultados e informe de mejoras,” 2014.
- [14] P. Costamagna and S. Srinivasan, “Quantum jumps in the PEMFC science and technology from the 1960s to the year 2000: Part I. Fundamental scientific aspects,” *J. Power Sources*, vol. 102, no. 1–2, pp. 242–252, 2001.
- [15] B. Smitha, S. Sridhar, and A. A. Khan, “Synthesis and characterization of poly(vinyl alcohol)-based membranes for direct methanol fuel cell,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 95, no. 5, pp. 1154–1163, Mar. 2005.
- [16] T. R. Ralph and M. P. Hogarth, “Catalysis for low temperature fuel cells,” *Platin. Met. Rev.*, vol. 46, no. January, pp. 117–135, 2002.
- [17] B. Wang, “Recent development of non-platinum catalysts for oxygen reduction reaction,” *J. Power Sources*, vol. 152, no. 1–2, pp. 1–15, 2005.

- [18] J. A. Kerres, "Development of Ionomer Membranes for Fuel Cells," *J. Membr. Sci.*, vol. 185, pp. 3–27, 2001.
- [19] M. Rikukawa and K. Sanui, "Proton-conducting polymer electrolyte membranes based on hydrocarbon polymers," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 25, no. 10, pp. 1463–1502, 2000.
- [20] F. Ahmad Zakil, S. K. Kamarudin, and S. Basri, "Modified Nafion membranes for direct alcohol fuel cells: An overview," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 65, pp. 841–852, Nov. 2016.
- [21] Z. Zakaria, S. K. Kamarudin, and S. N. Timmiati, "Membranes for direct ethanol fuel cells: An overview," *Appl. Energy*, vol. 163, pp. 334–342, 2016.
- [22] and G. P. Doyle, M., S.K. Choi, "High-Temperature Proton Conducting Membranes Based on Perfluorinated Ionomer Membrane - Ionic Liquid Composites.," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 147(1), pp. 34–37, 2000.
- [23] Li, Q., et al., "Quasi-Direct Methanol Fuel Cell System Based on Blend Polymer Membrane Electrolytes," *Electrochem. Solid State Lett*, vol. 5(6), pp. A125–A128, 2002.
- [24] and G. V. Bouchet, R., E. Siebert, "Acid-Doped Polybenzimidazole as the Membrane of Soc., Electrochemical Hydrogen Sensors.," *J. Electrochem.*, vol. 144(5), pp. L95-97, 1997.
- [25] S. C. Sánchez Ballester, "Synthesis and characterization of new polymer electrolytes to use in fuel cells fed with bio-alcohols," Universitat Politècnica de València, 2017.
- [26] B. Smitha, S. Sridhar, and A. A. Khan, "Synthesis and characterization of poly(vinyl alcohol)-based membranes for direct methanol fuel cell," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 95, no. 5, pp. 1154–1163, Mar. 2005.
- [27] P. Salarizadeh, M. Javanbakht, M. Abdollahi, and L. Naji, "Preparation, characterization and properties of proton exchange nanocomposite membranes based on poly(vinyl alcohol) and poly(sulfonic acid)-grafted silica nanoparticles," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 38, no. 13, pp. 5473–5479, May 2013.
- [28] P. Salarizadeh, M. Javanbakht, M. Abdollahi, and L. Naji, "Preparation, characterization and properties of proton exchange nanocomposite membranes based on poly(vinyl alcohol) and poly(sulfonic acid)-grafted silica nanoparticles," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 38, no. 13, pp. 5473–5479, May 2013.
- [29] J. Zhang, G. Jiang, and J. Shi, "Poly (vinyl alcohol)/ sulfosuccinic acid (PVA / SSA) as proton-conducting membranes for fuel cells : Effect of cross-linking and plasticizer addition," p. 2013.
- [30] J. Maiti, N. Kakati, S. H. Lee, S. H. Jee, B. Viswanathan, and Y. S. Yoon, "Where do poly(vinyl alcohol) based membranes stand in relation to Nafion® for direct methanol fuel cell applications?," *J. Power Sources*, vol. 216, pp. 48–66, 2012.
- [31] Y. Y. Qi *et al.*, "Fabrication and characterization of poly(vinyl alcohol)/graphene oxide nanofibrous biocomposite scaffolds," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 127, no. 3, pp. 1885–1894, 2013.
- [32] J. Pajak, M. Ziemski, and N. Bozena, "Poly(vinyl alcohol) – biodegradable vinyl material science," *Chemik*, vol. 64, no. 7–8, pp. 523–530, 2010.
- [33] A. M. Albu, I. Maior, C. A. Nicolae, and F. L. Bocăneală, "Novel Pva Proton Conducting Membranes Doped With Polyaniline Generated By in-Situ Polymerization,"

Electrochim. Acta, vol. 211, pp. 911–917, 2016.

- [34] A. M. Felipe, “Preparation and characterisation of new materials for electrolytes used in Direct Methanol Fuel Cells,” 2009.
- [35] A. Martínez-Felipe, C. Moliner-Estopiñán, C. T. Imrie, and A. Ribes-Greus, “Characterization of Crosslinked PVA-based membranes,” *Polym. Polym. Compos.*, vol. 21, no. 7, pp. 449–456, 2013.
- [36] S. Zhong, X. Cui, Y. Gao, W. Liu, and S. Dou, “Fabrication and properties of poly(vinyl alcohol)-based polymer electrolyte membranes for direct methanol fuel cell applications,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 31, pp. 17857–17864, 2014.
- [37] J. W. Rhim, H. B. Park, C. S. Lee, J. H. Jun, D. S. Kim, and Y. M. Lee, “Crosslinked poly(vinyl alcohol) membranes containing sulfonic acid group: Proton and methanol transport through membranes,” *J. Memb. Sci.*, vol. 238, no. 1–2, pp. 143–151, 2004.
- [38] Yanan Liu and others *et al.*, “Facile preparation and characterization of poly(vinyl alcohol)/chitosan/graphene oxide biocomposite nanofibers,” *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 20, no. 6, pp. 4415–4420, 2014.
- [39] U. R. Farooqui, A. L. Ahmad, and N. A. Hamid, “Graphene oxide: A promising membrane material for fuel cells,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 82, pp. 714–733, Feb. 2018.
- [40] W. S. Hummers and R. E. Offeman, “Preparation of Graphitic Oxide,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 80, no. 6, p. 1339, 1958.
- [41] Hung-Chung Chien, Li-Duan Tsai, Chiu-Ping Huang, Chi-yun Kang, Jiunn-Nan Lin, and Feng-Chih Chang, “Sulfonated graphene oxide/Nafion composite membranes for high-performance direct methanol fuel cells,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 38, no. 31, pp. 13792–13801, Oct. 2013.
- [42] S. K. Dae *et al.*, “Preparation of ion exchange membranes for fuel cell based on crosslinked poly(vinyl alcohol) with poly(styrene sulfonic acid-co-maleic acid),” *J. Memb. Sci.*, vol. 281, no. 1–2, pp. 156–162, Sep. 2006.
- [43] S. Barbara H., *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. Chichester, Reino Unido: John Wiley & Sons, 2004.
- [44] M. Tasumi, *Introduction to Experimental Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Practical Methods*. Chichester, Reino Unido: John Wiley & Sons, 2014.
- [45] Ivan Stoševski, Jelena Krstić, Nikola Vokić, Miljan Radosavljević, Zorica Kačarević Popović, and Šćepan Miljanić, “Improved Poly(vinyl alcohol) (PVA) based matrix as a potential solid electrolyte for electrochemical energy conversion devices, obtained by gamma irradiation,” *Energy*, vol. 90, pp. 595–604, Oct. 2015.
- [46] H. Beydagh, M. Javanbakht, and E. Kowsari, “Synthesis and Characterization of Poly(vinyl alcohol)/Sulfonated Graphene Oxide Nanocomposite Membranes for Use in Proton Exchange Membrane Fuel Cells (PEMFCs),” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 53, no. 43, pp. 16621–16632, 2014.
- [47] F. Vigier, C. Coutanceau, A. Perrard, E. M. Belgsir, and C. Lamy, “Development of anode catalysts for a direct ethanol fuel cell,” *J. Appl. Electrochem.*, vol. 34, no. 4, pp. 439–446, 2004.
- [48] S. Rousseau, C. Coutanceau, C. Lamy, and J. M. Léger, “Direct ethanol fuel cell

- (DEFC): Electrical performances and reaction products distribution under operating conditions with different platinum-based anodes,” *J. Power Sources*, vol. 158, no. 1, pp. 18–24, 2006.
- [49] C. L., F. K. A., and S. U., “Fuel Cells – Fundamentals and Applications,” *Fuel Cells*, vol. 1, no. 1, pp. 5–39, Jun. 2001.
- [50] D. S. Kim, H. B. Park, J. W. Rhim, and Y. M. Lee, “Preparation and characterization of crosslinked PVA/SiO₂ hybrid membranes containing sulfonic acid groups for direct methanol fuel cell applications,” *J. Memb. Sci.*, vol. 240, no. 1–2, pp. 37–48, 2004.
- [51] S. Yun, H. Im, Y. Heo, and J. Kim, “Crosslinked sulfonated poly(vinyl alcohol)/sulfonated multi-walled carbon nanotubes nanocomposite membranes for direct methanol fuel cells,” *J. Memb. Sci.*, vol. 380, no. 1–2, pp. 208–215, 2011.
- [52] J. M. Morancho *et al.*, “Thermal analysis of enhanced poly(vinyl alcohol)-based proton-conducting membranes crosslinked with sulfonation agents for direct methanol fuel cells,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 124, no. SUPPL. 1, 2012.
- [53] J. W. Gilmanl, “Thermal decomposition chemistry of poly(vinyl alcohol),” *Fire Polym II Mater Test Hazard Prev ACS*, vol. 599, p. 161, 1995.
- [54] J. Rault, R. Gref, Z. H. Ping, Q. T. Nguyen, and J. Néel, “Glass transition temperature regulation effect in a poly(vinyl alcohol)—water system,” *Polymer (Guildf.)*, vol. 36, no. 8, pp. 1655–1661, Jan. 1995.
- [55] T. Okada, G. Xie, O. Gorseth, S. Kjelstrup, N. Nakamura, and T. Arimura, “Ion and water transport characteristics of Nafion membranes as electrolytes,” *Electrochim. Acta*, vol. 43, no. 24, pp. 3741–3747, Aug. 1998.
- [56] J. L. Reyes-Rodriguez, O. Solorza-Feria, A. García-Bernabé, E. Giménez, O. Sahuquillo, and V. Compañ, “Conductivity of composite membrane-based poly(ether-ether-ketone) sulfonated (SPEEK) nanofiber mats of varying thickness,” *RSC Adv.*, vol. 6, no. 62, pp. 56986–56999, 2016.
- [57] N. Kakati, J. Maiti, G. Das, S. H. Lee, and Y. S. Yoon, “An approach of balancing the ionic conductivity and mechanical properties of PVA based nanocomposite membrane for DMFC by various crosslinking agents with ionic liquid,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 40, no. 22, pp. 7114–7123, 2015.