

## RESUMEN

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

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

Las membranas basadas en SPEEK ofrecen una elevada conductividad protónica y una buena estabilidad tanto mecánica como química. Si bien, estas propiedades dependen drásticamente de su grado de sulfonación. Así, altos grados de sulfonación resultan en muy buenas conductividades protónicas, aunque por el contrario, originan un excesivo hinchamiento de las membranas provocando un empeoramiento de sus propiedades mecánicas, llegando en último término incluso a provocar su disolución. Además, como también sucede con las membranas perfluorosulfonadas, cuando la temperatura supera los 80 °C su conductividad desciende bruscamente debido a la deshidratación de la membrana.

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

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

En el caso de las membranas en base PBI, estas han sido capaces de ofrecer valores elevados de conductividad a altas temperaturas cuando eran dopadas con ácido fosfórico. Sin embargo,

la pérdida del ácido por parte de la membrana (*leaching*) con el tiempo de operación y la degradación que este ácido provoca en los componentes de la celda, hacen que sea necesaria la utilización de otros agentes dopantes no volátiles y menos agresivos capaces de aportar al polímero la conductividad de la que carece. Los líquidos iónicos son sales fundidas a temperatura ambiente que poseen presiones de vapor despreciables y ofrecen buenas conductividades a temperaturas elevadas.

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