

Resumen

Membranas constituidas básicamente por alcohol polivinílico (PVA) han despertado un gran interés debido a su bajo coste y su fácil procesado para conformarlas en forma de films. Estos films frecuentemente son sometidos a entrecruzamiento para disponer de una red macromolecular con una elevada estabilidad dimensional. La modificación del PVA por introducción de grupos sulfónicos (sPVA) cambia la estructura del polímero contribuyendo a aumentar su conductividad protónica (σ_{prot}). Además, la preparación de membranas híbridas orgánico-inorgánicas (*composites*) mediante la adición de óxido de grafeno (GO) refuerza la matriz, a la vez que disminuye su permeabilidad frente a disolventes. Todo ello ha motivado el uso de estos materiales para la preparación de membranas de intercambio protónico (PEMs) empleadas en pilas de combustible de metanol (DMFCs).

En la **Contribución I** se presentan los esquemas químicos conducentes a la bi-sulfonación del PVA, la síntesis del GO y la preparación de las membranas *composite* PVA/GO y sPVA/GO. Además, se realizó la caracterización estructural, morfológica, térmica y mecánica de cada uno de los materiales de partida y de los *composite*. Finalmente, con el fin de evaluar su idoneidad como PEMs en pilas de combustible, se evaluó su σ_{prot} a temperatura ambiente. Los resultados obtenidos mostraron que la adición de GO (1 wt.%) como nano-carga a la matriz de sPVA genera un *composite*, 30sPVA/GO, cuya σ_{prot} supera en un 89 % a la de su membrana homóloga sin carga, 30sPVA.

La **Contribución II** trata de explorar las propiedades conductoras de las membranas preparadas previamente en función de la modificación estructural (bi-sulfonación) y la morfológica (reticulación y adición de GO). La membrana bi-sulfonada y reforzada con GO, 30sPVA/GO, destaca sobre el resto. La adición de GO mejora considerablemente tanto la σ_{prot} (20.96 mS/cm a 90 °C) como la densidad de potencia máxima (P_{max}) en pila de combustible de hidrógeno (13.9 mW/cm² a temperatura ambiente).

En la **Contribución III** se estudió el efecto de una nueva variable, la sulfonación del GO (sGO), sobre las propiedades funcionales de los *composites* PVA/sGO y sPVA/sGO en aplicaciones de DMFC. Además, se llevó a cabo un estudio comparativo con los *composite* PVA/GO y sPVA/GO previamente descritos. Los resultados concluyeron que, en contra a lo esperado, la múltiple sulfonación de la membrana 30sPVA/sGO reduce fuertemente su σ_{prot} (5.22 mS/cm a 50 °C) en comparación con su homóloga 30sPVA/GO (8.42 mS/cm a 50 °C), aun mostrando valores superiores de capacidad de intercambio iónico (IEC). Finalmente, el rendimiento de la *composite* 30PVA/sGO (1.85 mW/cm²) en una DMFC (50 °C, disolución de metanol 4M) mostró una mejora significativa en comparación con la *composite* 30sPVA/GO (1.00 mW/cm²).

El método de *Layer-by-Layer (LbL) assembly* se empleó en la **Contribución IV** para la preparación de *composites* ensamblados mediante enlaces por puente de hidrógeno. Para ello, se llevó a cabo la deposición de bicapas de GO/PVA y GO/sPVA sobre los substratos 15PVA y 15sPVA, respectivamente. Los *composites* se codificaron como 15PVA(GO/PVA)_n y 15sPVA(GO/sPVA)_n siendo *n* el número de bicapas depositadas, en nuestro caso *n* varía entre 1 y 3. Por último, se evaluó su potencial para aplicaciones en DMFC, presentando el mejor comportamiento el *composite* 15sPVA(GO/sPVA)₁.

Finalmente, la **Contribución V** va dedicada a la fabricación de *composites* mediante el método de *LbL Assembly*, pero en este caso a través de interacciones electrostáticas. El GO se dispersó en una disolución de hidrócloruro de polialilamina (GO-PAH), con el fin de dotarlo de carga positiva. El ensamblaje se realizó por deposición alterna de capas de GO-PAH y sPVA, obteniéndose los *composites* 15PVA(GO-PAH/sPVA)_n y 15sPVA(GO-PAH/sPVA)_n. El mejor valor de σ_{prot} (8.26 mS/cm a 90 °C) se obtuvo para el *composite* 15PVA(GO-PAH/sPVA)₁, siendo casi el doble que el obtenido para su homólogo sulfonado 15PVA(GO-PAH/sPVA)₁ (4.96 mS/cm a 90 °C).