

uc3m | Universidad **Carlos III** de Madrid

Grado en Ingeniería en Tecnologías Industriales
2017-2018

Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales e
Ingeniería Química

Trabajo Fin de Grado

“Diseño y optimización de celdas de
medida de conductividad de
electrolitos poliméricos para pilas de
combustible”

Antonio José Bermúdez López

Tutora:

María de las Nieves Ureña Torres

Leganés, 2018



Esta obra se encuentra sujeta a la licencia Creative Commons **Reconocimiento – No Comercial – Sin Obra Derivada**

RESUMEN

Las pilas de combustible se presentan como una alternativa sólida al uso los combustibles fósiles dados su menor impacto ambiental y su gran diversidad de aplicaciones. Entre las diferentes pilas de combustible comercializadas actualmente, destacan las pilas de combustible de membrana de intercambio protónico (PEMFC) por su sencillez y su alto rendimiento.

Las PEMFC se caracterizan por emplear una membrana polimérica como electrolito. La membrana comercial más utilizada para este uso es el Nafion®, sin embargo, su coste es elevado y su rendimiento decae por encima de los 80 °C. Por estos motivos, hay actualmente abiertas varias líneas de investigación sobre síntesis de polímeros de características similares al Nafion®, que tengan una mayor eficiencia a altas temperaturas y un coste de producción más bajo. Un grupo de membranas que se propone en este trabajo está compuesto por copolímeros multibloque basados en polisulfonas sulfonadas (SPES).

En este proyecto se llevaron a cabo dos objetivos principales. Por un lado, para medir la conductividad iónica de las membranas protónicas, se emplearon tres celdas diferentes. Dos de estas celdas fueron diseñadas y fabricadas durante el desarrollo de este proyecto con la finalidad de obtener una celda con unas características óptimas. Dentro de las características requeridas se destaca la necesidad de que la celda presente una larga vida útil, un diseño que permita que la membrana se encuentre hidratada y que no interfiera en la determinación de las propiedades eléctricas de las membranas. Por otro lado, se hizo un estudio comparativo de la conductividad iónica de una membrana de Nafion® 112 y de una membrana no comercial de SPES (compuesta de polisulfona Udel® y Radel®) con dichas celdas en un rango de frecuencias entre 10^{-1} y 10^6 Hz a diferentes temperaturas y diferentes niveles de humedad relativa (HR) con el fin de determinar si la membrana SPES sintetizada constituye una buena alternativa al Nafion® en aplicaciones de pilas de combustible. Ambas membranas fueron caracterizadas con éxito y fue posible obtener medidas de conductividad con las tres celdas utilizadas.

Los resultados más fiables y representativos se obtuvieron con la celda III, siendo $3,03 \cdot 10^{-5}$ S/cm y $6,22 \cdot 10^{-6}$ S/cm los valores de conductividad, medidos a 80°C, 70% HR y 10^3 Hz, que se obtuvieron para las membranas de Nafion y SPES respectivamente.

Palabras clave: PEMFC, membranas poliméricas de intercambio protónico, conductividad iónica, polisulfona, Nafion.

DEDICATORIA

En primer lugar, me gustaría agradecer y reconocer el trabajo de las dos personas que me han ayudado a sacar este trabajo adelante, Alejandro Várez Álvarez y María de las Nieves Ureña Torres. Gracias por vuestra implicación, dedicación y ayuda. Ha sido un placer poder aprender de vosotros.

También me gustaría dar las gracias a Juan Carlos Nieto Sierra, Cristina Moral Gil y Ernesto García Ares por su ayuda con los prototipos, muestras y equipos de los laboratorios. Sin su ayuda, este trabajo habría sido mucho más complicado.

Por último, quiero dedicar este trabajo a mi madre por consolarme en los momentos de desesperación, a mi padre por motivarme hasta el último momento y a mi hermana por apoyarme en cada decisión.

Gracias a todos los que me habéis apoyado y animado durante la carrera: familia, amigos, compañeros y profesores. Gracias por acompañarme en esta bonita etapa y haberme ayudado a llegar hasta aquí.

ÍNDICE DE CONTENIDOS

1.	INTRODUCCIÓN	1
1.1.	Pilas de combustible	1
1.1.1.	Clasificación de las pilas de combustible	3
1.1.2.	Componentes	4
1.1.3.	Funcionamiento	7
1.1.4.	Membranas poliméricas como electrolito	7
1.2.	Membranas de intercambio protónico	8
1.2.1.	Características generales.....	8
1.2.2.	Nafion®	9
1.2.3.	SPES	10
1.3.	Mecanismos de conducción protónica	13
2.	OBJETIVOS.....	16
3.	MÉTODO EXPERIMENTAL	18
3.1.	Materiales.....	18
3.2.	Equipos	19
3.2.1.	Microscopio electrónico de barrido	19
3.2.2.	Analizador de impedancia	19
3.2.3.	Interfase electroquímica	20
3.2.4.	Software.....	20
3.2.5.	Cámara climática	20
3.3.	Dispositivos	21
3.3.1.	Celda I	21
3.3.2.	Celda II	22
3.3.3.	Celda III.....	26
3.4.	Técnicas experimentales	27
3.4.1.	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	27
3.4.2.	Espectroscopía de Impedancia Compleja (EIS)	28
4.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	31
4.1.	SEM	31
4.2.	EIS	33
4.2.1.	Celdas I y III.....	34

4.2.2.	Celda II	40
4.2.3.	Determinación de la energía de activación	41
4.2.4.	Estudio comparativo de las celdas	44
5.	ANÁLISIS SOCIO-ECONÓMICO	46
5.1.	Presupuesto	46
5.2.	Impacto socio-económico	47
6.	MARCO REGULADOR.....	50
6.1.	Pilas de combustible	50
6.2.	Legislación sobre emisiones	50
7.	CONCLUSIONES	53
8.	TRABAJOS FUTUROS	55
	BIBLIOGRAFÍA	57

ÍNDICE DE FIGURAS

Fig. 1.1: Consumo mundial de energía primaria por fuente, año 2016 (según BP España)	1
Fig. 1.2: Aplicaciones de las pilas de combustible	3
Fig. 1.3: Componentes de una pila de combustible	4
Fig. 1.4: Diseños de los canales de flujo: a) serpentín, b) paralelo, c) paralelo-serpentín d) discontinuo y e) espiral	5
Fig. 1.5: Funcionamiento de una celda de combustible con membrana de intercambio protónico	7
Fig. 1.6: Estructura molecular del Nafion®	9
Fig. 1.7: Estructura de difenil sulfona	11
Fig. 1.8: Monómeros de poliarilsulfona: a) polisulfona (PSU), b) polifenilsulfona (PPSU) y c) poliétersulfona (PESU)	12
Fig. 1.9: Estructura del copolímero multibloque SPES	13
Fig. 1.10: Mecanismos de conducción protónica	14
Fig. 3.1: Analizador de impedancia SOLARTRON SI 1260	19
Fig. 3.2: Interfase electroquímica SOLARTRON 1287	20
Fig. 3.3: Imagen y dimensiones de la cámara climática BINDER KMF 115 (manual en línea)	20
Fig. 3.4: Rangos de funcionamiento de la cámara climática BINDER KMF 115 (manual en línea)	21
Fig. 3.5: Celda I	21
Fig. 3.6: Celda II	22
Fig. 3.7: Dimensiones de la celda II (en mm)	23
Fig. 3.8: Celda III	26
Fig. 3.9: Dimensiones de la celda III (en mm)	27
Fig. 4.1: Celda no utilizada	31
Fig. 4.2: Celda utilizada para las mediciones	32
Fig. 4.3: Comparativa: a la izquierda, celda no utilizada; a la derecha, celda utilizada	32
Fig. 4.4: Representación de Bode (izquierda) y Nyquist (derecha) - Celda I – Nafion – T 80°C	35
Fig. 4.5: Representación de Bode (izquierda) y Nyquist (derecha) - Celda I – Nafion – HR 85%	36
Fig. 4.6: Representación de Bode (izquierda) y Nyquist (derecha) - Celda I – SPES – T 80°C	37
Fig. 4.7: Representación de Bode (izquierda) y Nyquist (derecha) - Celda I – SPES – HR 85%	38
Fig. 4.8: Conductividad de Nafion y SPES frente a frecuencia a 80°C y humedad relativa 70% medida experimentalmente con la celda II	41
Fig. 4.9: Representación tipo Arrhenius de la celda I	42
Fig. 4.10: Representación tipo Arrhenius de la celda III	43

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1. Clasificación de las pilas de combustible	4
Tabla 1.2. Diferentes membranas comerciales de Nafion®	10
Tabla 1.3. Características de los distintos tipos de membranas de poliarilsulfona	11
Tabla 1.4. Principales fabricantes de membranas comerciales de poliarilsulfona	12
Tabla 3.1. Configuración del analizador de impedancia	19
Tabla 3.2. Factores de corrección para la celda I	22
Tabla 3.3. Factores de corrección para la celda III.....	27
Tabla 4.1. Valores de conductividad de la membrana de Nafion® al 85% de humedad relativa para las celdas I y III a diferentes temperaturas	38
Tabla 4.2. Valores de conductividad de la membrana de Nafion® a 80°C para las celdas I y III a diferentes niveles de humedad relativa.....	39
Tabla 4.3. Valores de conductividad de la membrana de SPES al 85% de humedad relativa para las celdas I y III a diferentes temperaturas	39
Tabla 4.4. Valores de conductividad de la membrana de SPES a 80°C para las celdas I y III a diferentes niveles de humedad relativa.....	40
Tabla 4.5. Comparativa de valores de conductividad de las diferentes membranas y celdas a 103 Hz, 80°C y 70% HR.....	41
Tabla 4.6. Energía de activación	43
Tabla 5.1. Precio de los materiales empleados	46
Tabla 5.2. Precio de las técnicas empleadas	47

1. INTRODUCCIÓN

La mayor parte de la energía que utilizamos proviene de los tradicionales combustibles fósiles: carbón, petróleo y gas natural (Fig. 1.1) [1]. El uso de estos recursos energéticos es limitado, ya que se trata de fuentes no renovables, por lo que la gran dependencia de estos combustibles no es sostenible en el tiempo.

Por otro lado, la producción de los combustibles fósiles conlleva la generación de muchos contaminantes y sustancias que tienen efectos perjudiciales para la salud y para el medio ambiente. Además, la combustión de estos recursos genera grandes cantidades de gases de efecto invernadero, como por ejemplo CO₂ y vapor de agua, como los más abundantes [2].

Por estas razones se hace esencial la búsqueda de dispositivos medioambientalmente sostenibles para la generación de energía que no utilicen este tipo de combustibles. Un buen ejemplo de estos dispositivos son las pilas de combustible.

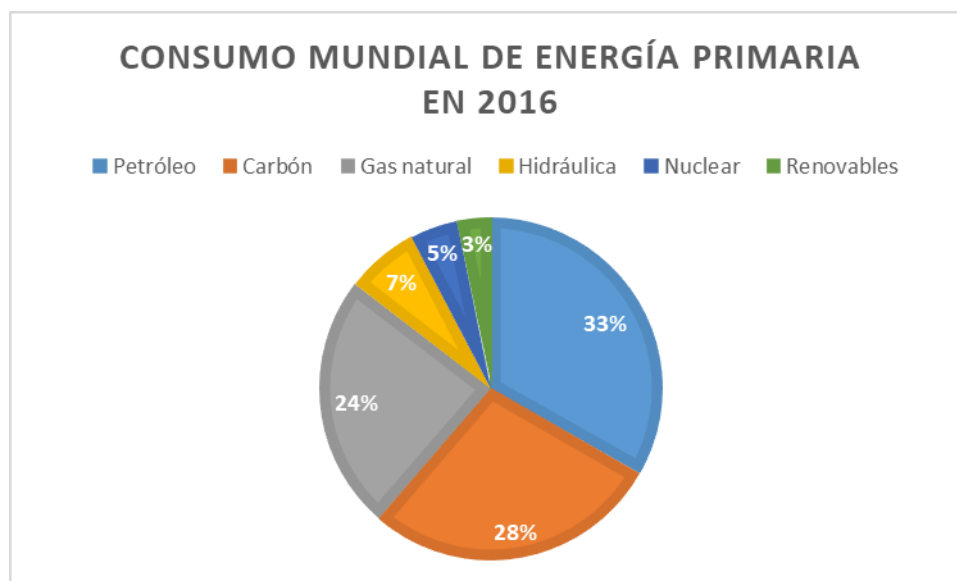


Fig. 1.1: Consumo mundial de energía primaria por fuente, año 2016 (según BP España) [1]

1.1. Pilas de combustible

Una pila de combustible es una celda electroquímica que produce energía eléctrica, calor y agua a partir de energía química. La energía química se obtiene gracias al proceso de oxidación de un combustible y a la reducción de un oxidante. El combustible más utilizado en este tipo de pilas es el hidrógeno (H₂), aunque también se emplean metanol y gas natural. Como compuesto oxidante se emplea el oxígeno (O₂), que se obtiene directamente del aire [3].

El hidrógeno (H) es el elemento más abundante del Universo y se encuentra en gran proporción en la hidrosfera. Por su parte, el oxígeno (O) es el tercer elemento más abundante en el Universo y el más común en la Tierra [4]. Dada la gran abundancia de estos dos elementos, las fuentes de reactivos de las pilas de combustible son mucho menos limitadas que la cantidad de recursos fósiles disponibles.

La producción de energía eléctrica en las celdas de combustible no ocurre por una reacción de combustión, por lo tanto, las emisiones locales de CO₂ (gas que contribuye en gran medida al efecto invernadero) son mucho menores que las que provienen del uso de combustibles fósiles. Además, la contaminación que producen las pilas de combustible es prácticamente nula [5], ya que, ni la producción de los combustibles que utilizan, ni las reacciones electroquímicas que tienen lugar en la celda, generan residuos tóxicos o contaminantes, tales como monóxido de carbono (CO), óxidos de azufre y nitrógeno (SO_x y NO_x), compuestos orgánicos volátiles (COV), compuestos halogenados o partículas sólidas.

Por otro lado, la eficiencia energética de las pilas de combustible ($\geq 40\%$) es mayor que las de otros sistemas convencionales de generación de electricidad como motores alternativos (~35 %), turbinas hidráulicas (30–40%), paneles fotovoltaicos (6–20%) y turbinas eólicas (~25 %) [5].

Otras ventajas de las pilas de combustible son que tienen un carácter modular, lo que permite conseguir un amplio rango de potencias conectando varias celdas entre sí “*stack*” y que se pueden instalar y utilizar en lugares remotos o de difícil acceso (espacio exterior, desiertos, montañas, islas, etc.) [6]. Estas dos últimas características son relevantes, ya que les permiten a las pilas de combustible satisfacer nuevas necesidades que los sistemas convencionales no pueden.

Las celdas de combustible tienen varias aplicaciones (Fig. 1.2) entre las que destacan tres usos principales: transporte, baterías portátiles e instalaciones fijas [7]. De este modo, esta nueva tecnología se puede emplear para la fabricación de vehículos eléctricos más eficientes y menos contaminantes, para el abastecimiento de electricidad de diferentes tipos de instalaciones (pudiendo además hacer uso del calor desprendido, proceso denominado cogeneración) o para fabricar dispositivos eléctricos y electrónicos portátiles (ordenadores portátiles, teléfonos móviles o incluso pequeños electrodomésticos) [8][9].

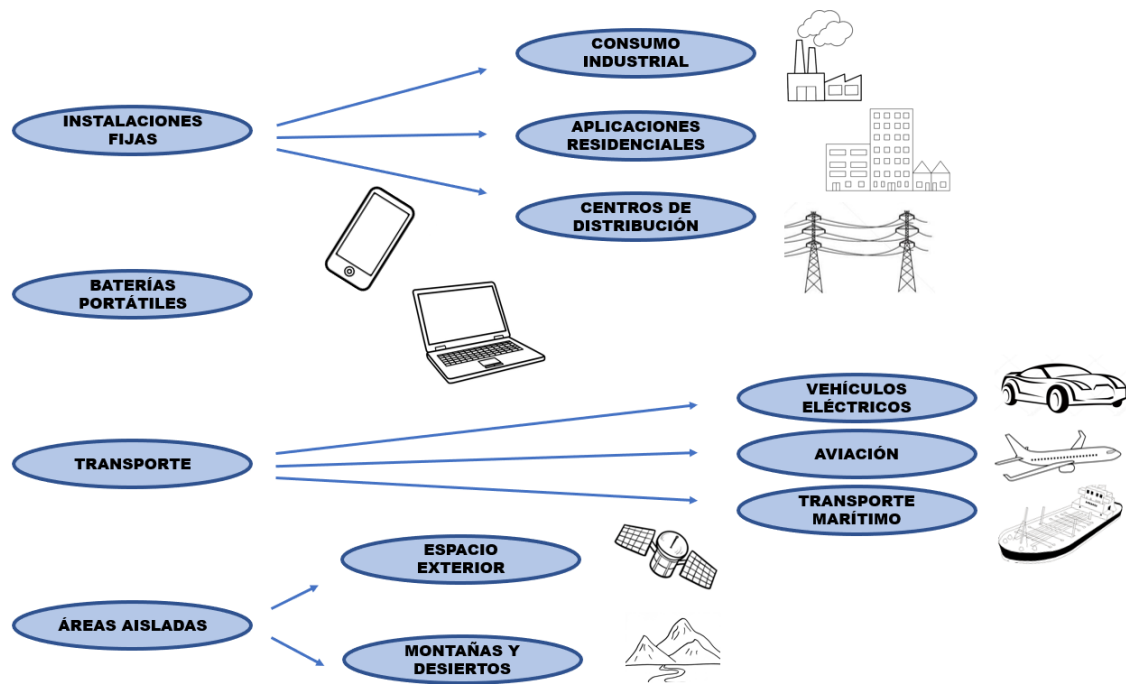


Fig. 1.2: Aplicaciones de las pilas de combustible [9]

1.1.1. Clasificación de las pilas de combustible

La clasificación más común de las pilas de combustible es en función del tipo de electrolito que emplean. En base a este criterio de clasificación aparecen los siguientes tipos: pilas de membrana de intercambio protónico (PEMFC), pilas alcalinas (AFC), pilas de ácido fosfórico (PAFC), pilas de carbonatos fundidos (MCFC) y pilas de óxidos sólidos (SOFC) (Tabla 1.1).

También se pueden encontrar clasificaciones en función del combustible que utilizan. De esta manera, podemos encontrar dentro de las pilas de combustible de membrana de intercambio protónico, las pilas de metanol directo (DMFC), que utilizan metanol en lugar de hidrógeno como combustible.

Tabla 1.1. Clasificación de las pilas de combustible [10] [11]

Siglas (inglés)	Nombre de la celda	Carga móvil	Temperatura (°C)	Eficiencia (%)	Electrolito usado	Combustible que emplea
PEMFC	Pila de membrana de intercambio protónico	H ⁺	50 – 120	60	Membrana de polímero sólido	Hidrógeno
DMFC	Pila de metanol directo	H ⁺	50 - 100	40	Membrana de polímero sólido	Metanol
AFC	Pila alcalina	OH ⁻	90 - 100	60 – 70	Solución alcalina	Hidrógeno
PAFC	Pila de ácido fosfórico	H ⁺	150-200	40	Ácido fosfórico	Hidrógeno Gas natural
MCFC	Pila de carbonato fundido	CO ₃ ²⁻	600 - 700	45 – 50	Carbonatos fundidos	Gas natural
SOFC	Pila de óxidos sólidos	O ²⁻	700 - 1000	60	Óxidos sólidos	Gas natural

1.1.2. Componentes

La configuración básica de una pila de combustible consta de placas bipolares, dos electrodos catalizadores (ánodo y cátodo) y un electrolito que se sitúa entre dichos electrodos (Fig. 1.3) [10].

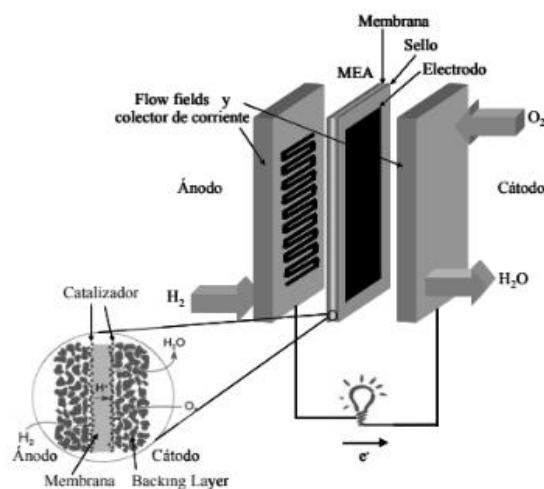


Fig. 1.3: Componentes de una pila de combustible [10]

En primer lugar, las placas bipolares, también llamadas canales de flujo (Fig. 1.4), son estructuras conductoras planas, generalmente de grafito (aunque también se utilizan materiales metálicos y materiales compuestos), provistas de canales que permiten la distribución de los gases (combustible y oxidante) hacia los electrodos y proporcionan los contactos eléctricos necesarios para permitir la conducción a través de la celda [12]. Además, proporcionan a la celda la rigidez mecánica necesaria para soportar las cargas estáticas y dinámicas a las que se pueda ver sometida, a la vez que imprimen una fuerza de compresión al resto de elementos de la pila para eliminar posibles fugas de gases. Otras funciones de las placas bipolares son eliminar los productos de las reacciones (agua y aire), facilitar el transporte de gas entre pilas adyacentes y hacer de contacto entre los líquidos refrigerantes para extraer el calor de los electrodos de las pilas en ausencia de placas refrigeradoras [13].

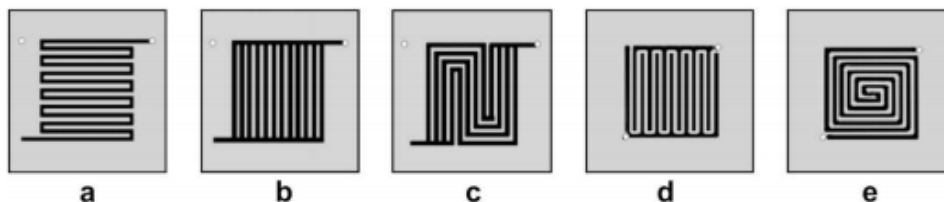


Fig. 1.4: Diseños de los canales de flujo: a) serpentin, b) paralelo, c) paralelo-serpentin d) discontinuo y e) espiral [14]

En segundo lugar, los electrodos de la pila son componentes porosos, buenos conductores electrónicos e iónicos, activos electroquímicamente y con una gran superficie para que se puedan dar con facilidad en ellos las reacciones electroquímicas que hacen posible la producción de energía eléctrica. Es difícil encontrar un material que reúna todas estas características, especialmente a bajas temperaturas. Por lo tanto, es común emplear un material compuesto que contenga un catalizador para la fabricación de los electrodos, como, por ejemplo, capas de carbono recubiertas de platino. Los electrodos no sólo deben facilitar las reacciones en cuestión, sino que deben ser compatibles química, térmica y mecánicamente con el electrolito y presentar estabilidad química en atmósferas reductoras (ánodo) u oxidantes (cátodo), así como estabilidad estructural tras largos períodos de operación y resistencia a la contaminación por impurezas del combustible o del oxidante [15].

En tercer lugar, el electrolito es el material que se encuentra entre los dos electrodos. Las funciones principales del electrolito son permitir el paso de iones entre el ánodo y el

cátodo para mantener el equilibrio de cargas en la celda, mantener los reactantes catódicos y anódicos separados entre sí e impedir el flujo de electrones para optimizar el potencial de la pila [16]. El material que se escoge como electrolito debe cumplir todas estas funciones y debe hacerlo además durante largos períodos de tiempo bajo las condiciones operativas de temperatura y humedad de la pila, sin sufrir un desgaste que altere sus propiedades.

Como se expone en el apartado anterior, se pueden emplear distintos tipos de electrolito. Sin embargo, el uso de un electrolito sólido, como es el caso de las membranas poliméricas, frente a electrolitos líquidos presenta algunas ventajas [17] [18]:

- Menor efecto de la corrosión: los líquidos iónicos son más corrosivos e inestables que un electrolito sólido.
- Mayor estabilidad estructural y dimensional: los cambios de temperatura y humedad no alteran drásticamente el volumen o las dimensiones del electrolito.
- No se producen fugas o escapes del electrolito: como puede ocurrir en el caso de electrolitos en estado líquido.
- Menor densidad y fácil manipulación: esto permite construir celdas más ligeras y más pequeñas.

El conjunto formado por los electrodos y el electrolito en las pilas de combustible con membrana polimérica se denomina MEA por las siglas en inglés de “*membrane electrode assembly*”. Este montaje tiene un espesor no superior a unos cuantos cientos de micras [19].

1.1.3. Funcionamiento

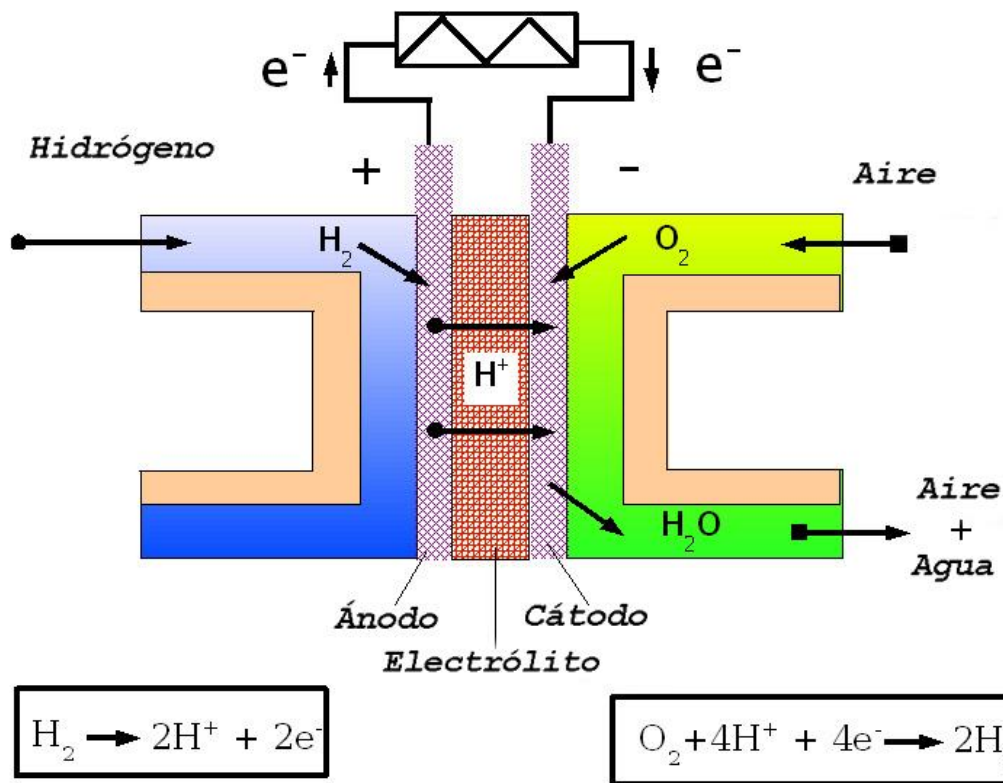


Fig. 1.5: Funcionamiento de una celda de combustible con membrana de intercambio protónico [20]

Como se explica en el apartado anterior, la estructura básica de la celda de combustible consta de un electrolito intercalado entre el ánodo y el cátodo de la pila [15]. En la superficie del ánodo (polo negativo) tiene lugar la reacción catalizada de oxidación del combustible (H₂) dando lugar a dos protones (H⁺) y dos electrones (Fig. 1.5). Los iones de hidrógeno pueden atravesar el electrolito para equilibrar la carga neta en la celda. Sin embargo, los electrones, al no poder franquear el electrolito tienen que atravesar un circuito externo para poder llegar hasta el cátodo, creando así un flujo de electricidad. En el cátodo (polo positivo), los iones de hidrógeno que migran desde el ánodo se combinan con el oxígeno para formar una molécula de agua (Fig. 1.5) [10].

1.1.4. Membranas poliméricas como electrolito

Las pilas de combustible con membrana polimérica se consideran las mejores pilas de combustible para aplicaciones como fuentes de alimentación auxiliares, baterías de aparatos electrónicos portátiles y vehículos eléctricos, ya que operan a temperaturas lo suficientemente bajas, tienen el menor tiempo de arranque, son ligeras y de poco tamaño [21].

Sin embargo, las pilas de combustible de membrana polimérica son muy sensibles a las impurezas del combustible y su producción es muy cara debido al elevado precio del catalizador que comúnmente utilizan (Pt) [22].

Estas pilas de combustible son funcionales en un rango de temperaturas entre 50 °C y 100 °C, aunque típicamente operan a una temperatura entorno a los 80 °C. Mediante el apilamiento de varias celdas “*stacking*” se pueden conseguir distintos niveles de potencia que van desde valores menores que 1 kW hasta los 100kW. La eficiencia de estas pilas está entorno al 60%.

Dentro de las membranas poliméricas se encuentran las membranas de intercambio protónico, que transportan protones (H^+), y las membranas de intercambio aniónico, que transportan aniones (OH^-). Este trabajo se centra en el estudio de las membranas de intercambio protónico.

1.2. Membranas de intercambio protónico

Las membranas poliméricas de intercambio protónico son láminas de poco espesor formadas por largas cadenas poliméricas. La conductividad iónica de estos electrolitos se debe a que, al estar hidratadas, los grupos que van anclados a la matriz poliméricas se disocian en aniones y los iones de hidrógeno e hidronio (H^+ y H_3O^+) migran al cátodo principalmente por medio de los mecanismos de *Grotthuss* y de transporte vehicular [23].

Los materiales comúnmente utilizados para este tipo de membrana son polímeros fluoro carbonados (parecidos al Teflón®) a los cuales se añaden grupos de ácido sulfónico (HSO_3) que se fijan a la cadena polimérica y le proporcionan resistencia al desgaste [24], siendo la opción más comercializada la membrana perfluorosulfonada conocida como Nafion® (marca registrada de DuPont®) [25] [26].

1.2.1. Características generales

Muchas de las características de las celdas de combustible PEM dependen directamente de las propiedades de las membranas que utilizan. Las características más importantes que debe tener una membrana de intercambio protónico para ser un buen electrolito de polímero sólido (SPE) son las siguientes [22]:

- Baja conductividad electrónica: para impedir el paso directo de los electrones del ánodo al cátodo.

- Baja permeabilidad al combustible y al comburente: para mantener ambos reactivos separados y maximizar el potencial de la pila.
- Estabilidad electroquímica en medios agresivos: para asegurar su buen funcionamiento en condiciones extremas.
- Estabilidad bajo las condiciones de operación normal de la pila: las propiedades de la membrana no deben variar excesivamente dentro de los rangos de humedad y temperatura en los que trabaja la celda.
- Estabilidad morfológica y dimensional significativa: para evitar fallos de funcionamiento por la deformación de la membrana.
- Buenas propiedades de difusión de agua y electroósmosis: ya que la capacidad de transporte de protones de la mayoría de las membranas PEM depende del grado de hidratación de la propia membrana.
- Buenas propiedades mecánicas: esto facilita el proceso de fabricación de las pilas y aumenta la fiabilidad del funcionamiento de la membrana.
- Vida útil suficientemente larga bajo condiciones operativas: para amortizar los costes de fabricación de la pila.
- Costes de síntesis y preparación relativamente bajos.

1.2.2. Nafion®

La estructura del Nafion® consiste en una red de cadenas de fluorocarbono (F-C) a las que se añaden grupos sulfónicos (SO₃⁻) (Fig. 1.6).

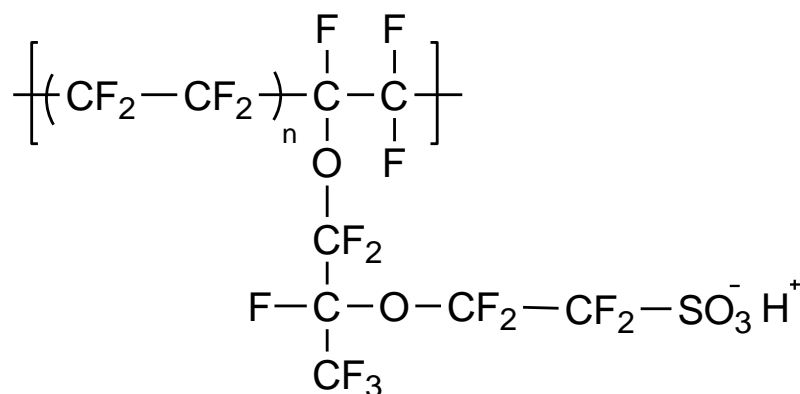


Fig. 1.6: Estructura molecular del Nafion® [22]

El Nafion® es el material utilizado como referencia. Es el más comercializado para la fabricación de pilas de combustible de membrana de intercambio protónico (PEMFC) ya que presenta una gran estabilidad y tiene un largo período de

funcionamiento. Además, estas membranas pueden alcanzar valores de conductividad de hasta 10^{-1} S/cm [23]. Existen diferentes membranas comerciales de Nafion® que difieren en espesor y peso equivalente (gramos de polímero seco por mol de ácido sulfónico) (Tabla 1.2).

Tabla 1.2. Diferentes membranas comerciales de Nafion® [27]

Membrana	Peso equivalente (g/mol)	Grosor seco (mm)
Nafion® 120	1200	250
Nafion® 117	1100	175
Nafion® 115	1100	127
Nafion® 112	1100	50
Nafion® 111	1100	25
Nafion® 105	1000	125

No obstante, el precio de estas membranas es bastante elevado. Además, a temperaturas superiores a 80 °C la matriz polimérica del Nafion® se deshidrata y no es capaz de absorber agua, por lo que decae su conductividad iónica y, en consecuencia, disminuye la eficiencia de la pila [22]. Por estos dos motivos hay actualmente varias líneas de investigación abiertas para encontrar nuevas membranas más económicas y con mejor conductividad a altas temperaturas. Un grupo de membranas que parecen encajar en esta descripción y que están siendo actualmente objeto de estudio son las denominadas SPES (“*sulfonated polyethersulfones*”, polisulfonas sulfonadas).

1.2.3. SPES

Dentro de los polímeros más utilizados para membranas en pilas de combustible también se encuentra la polisulfona (termoplástico amorfo de alta temperatura).

El grupo más característico de estas cadenas poliméricas son los monómeros de difenil-sulfona (Fig. 1.7). Este grupo les proporciona las siguientes propiedades necesarias para su aplicación en pilas de combustibles [28]:

- Resistencia a la oxidación: el átomo de azufre de este grupo se encuentra en su mayor grado de oxidación, por lo que atrae los electrones de los grupos fenilo, haciéndolos perder carga negativa y aumentando la resistencia de la molécula a perder electrones.
- Estabilidad térmica: gracias a la rigidez de los dobles enlaces entre los átomos de oxígeno y el átomo de azufre.
- Rigidez: incluso a altas temperaturas gracias a la estabilidad térmica.

Para aumentar la resistencia del polímero se requieren enlaces flexibles como son los enlaces éter, para conseguir unas propiedades adecuadas para la manipulación y el uso final de estas membranas [28].

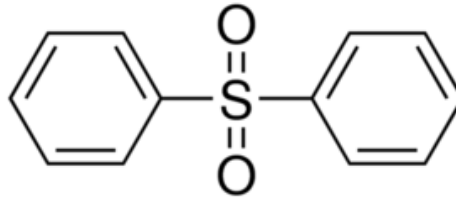


Fig. 1.7: Estructura de difenil sulfona [28]

La polisulfona en su forma natural es transparente con una turbidez del 5% y presenta un tono ámbar claro. No hay evidencia de que pueda existir en forma cristalina, por lo tanto, sus propiedades mecánicas están limitadas por la temperatura de transición vítrea [28]. Por otro lado, la polisulfona es un polímero soluble en disolventes clorados y orgánicos dando lugar a medios de reacción homogéneos [29].

Existen tres tipos principales de poliarilsulfona: polisulfona (PSU), polifenilsulfona (PPSU) y poliétersulfona (PESU) (Fig. 1.8). Las características de estos polímeros varían ligeramente de un tipo a otro (Tabla 1.3) y entre las distintas marcas comerciales (Tabla 1.4).

Tabla 1.3. Características de los distintos tipos de membranas de poliarilsulfona [30] [31]

Propiedades	Unidades	Polisulfona (PSU) ^a	Polifenilsulfona (PPSU) ^b	Poliétersulfona (PESU) ^c
Transición vítrea	°C	187	220	225
Absorción de agua	%	0,8	1,2	2,2
Resistencia a la tracción	MPa	75	74	85
Elongación máxima	%	6	7,8	6,9

^a Ultrason® S 3010; ^b Ultrason® P 3010; ^c Ultrason® E 3010

Tabla 1.4. Principales fabricantes de membranas comerciales de poliarilsulfona [32]

Empresa	PSU	PPSU	PESU
Solvay®	Udel®	Radel®	Veradel®
BASF®	Ultrason® S	Ultrason® P	Ultrason® E
Sumitomo®	-	-	Sumikaexcel®

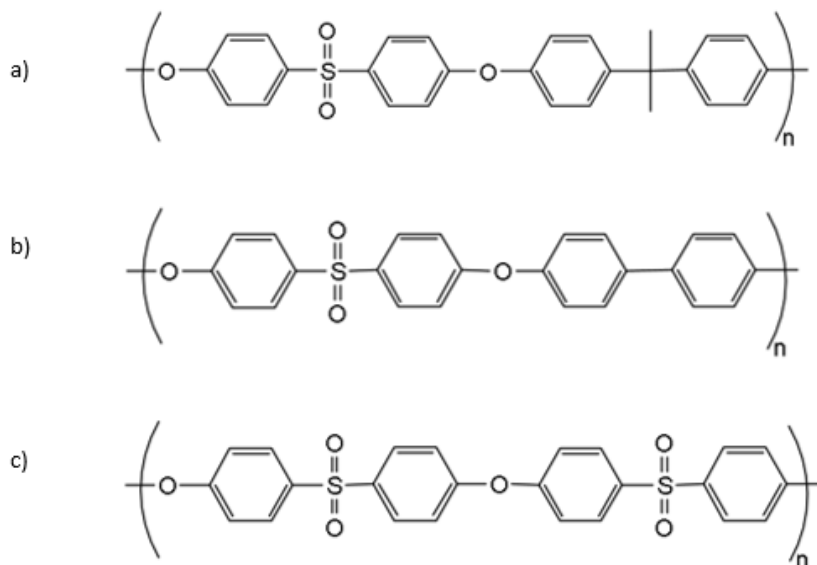


Fig. 1.8: Monómeros de poliarilsulfona: a) polisulfona (PSU), b) polifenilsulfona (PPSU) y c) poliétersulfona (PESU)

Las cadenas de polisulfona pueden ser modificadas mediante sulfonación al añadir grupos $-SO_3H$ que le aportan las propiedades conductoras al polímero [30]. Esta reacción de sulfonación ocurre mediante sustitución electrofílica, por lo que se produce en las regiones elevada densidad electrónica en los anillos aromáticos, es decir, en las posiciones -orto con respecto al grupo éter (la alta densidad de electrones en esta zona se produce por la resonancia electrónica del oxígeno del enlace éter). Algunos agentes sulfonantes que se suelen utilizar son ácido sulfúrico (H_2SO_4), ácido clorosulfónico ($ClSO_3H$) y clorosulfonato de trimetilsilano ($ClSO_3Si(CH_3)_3$) [30] [33].

La principal desventaja de utilizar polímeros funcionalizados con grupos sulfónicos es que absorben gran cantidad de agua, de manera que la estabilidad dimensional baja drásticamente. Por lo que en la actualidad se apuesta por la búsqueda de estructuras que mejoren este inconveniente. De esta búsqueda surgen las estructuras compuestas por copolímeros multibloque. Estas estructuras se sintetizan a partir de dos oligómeros o

bloques de polímeros distintos. El resultado es un copolímero formado por varios bloques de dos oligómeros distintos (Fig. 1.9).

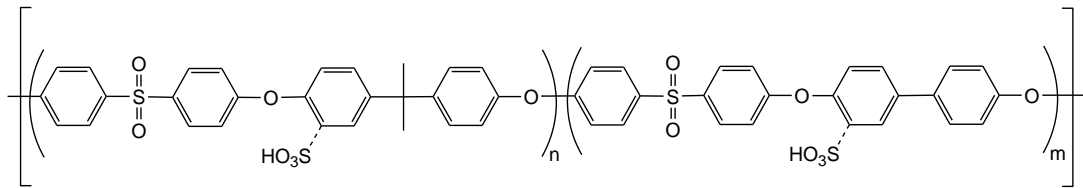


Fig. 1.9: Estructura del copolímero multibloque SPES

Los copolímeros en multibloque presentan una mejor conducción protónica y una mayor estabilidad dimensional frente a la humedad, gracias a que se alternan en él fases hidrofílicas e hidrofóbicas interconectadas entre sí que generan canales de conducción iónica [25] [34].

1.3. Mecanismos de conducción protónica

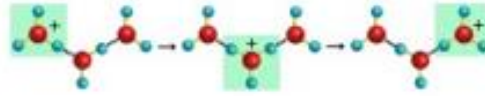
Como se ha explicado en apartados anteriores, una buena conductividad iónica del electrolito es necesaria para optimizar el potencial de la celda de combustible. En el caso de las pilas de combustible con membrana de intercambio protónico, el polímero usado como electrolito debe tener una buena conductividad protónica para conseguir una densidad de corriente relativamente alta.

El transporte de protones a través de una matriz polimérica hidratada se explica principalmente mediante dos mecanismos: el mecanismo Grotthuss y el transporte vehicular de protones [35] (Fig. 1.10).

El transporte vehicular tiene lugar cuando un protón, se desplaza a través del electrolito gracias a la repulsión de las cargas negativas de la matriz polimérica de la membrana. El protón puede atravesar el electrolito sin interactuar con otras moléculas, aunque lo más común es que se asocie a una molécula de agua formando un catión de hidronio siendo así más fácil su difusión [36].

El mecanismo de Grotthuss, sin embargo, consiste en una secuencia de saltos del protón de una molécula de agua a otra hasta llegar al cátodo. El protón se une a una molécula de agua mediante un puente de hidrógeno formando un catión de hidronio. El hidronio al tener exceso de carga positiva tiende a perder uno de los átomos de hidrógeno, que se une a la siguiente molécula de agua y así hasta que el protón alcanza el cátodo [35] [37].

Mecanismo de Grotthuss



Transporte vehicular

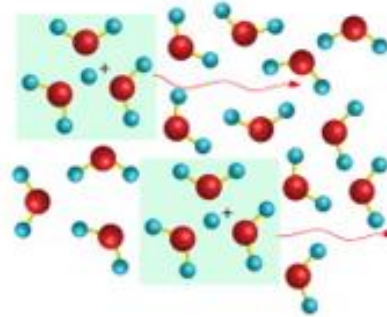


Fig. 1.10: Mecanismos de conducción protónica [38]

2. OBJETIVOS

Con este trabajo se pretende:

- Diseñar y caracterizar dispositivos para medir la conductividad iónica de membranas poliméricas.
- Hacer un estudio comparativo de la conductividad iónica de membranas poliméricas con estructura en multibloque con una membrana comercial de Nafion® 112, extensamente estudiada.
- Evaluar el comportamiento de las membranas con la variación de temperatura y humedad relativa en los distintos dispositivos.
- Determinar el mecanismo de conducción predominante en las membranas mediante el cálculo de la energía de activación.

Por todo ello, como conclusión, los resultados han de determinar si la membrana estudiada supone una buena alternativa a las membranas Nafion® en términos de eficiencia y costes de producción. Además, el análisis de los resultados permitirá también optimizar el diseño de las celdas de medida.

3. MÉTODO EXPERIMENTAL

En este apartado se presentan las membranas poliméricas estudiadas, los equipos utilizados para la determinación de la conductividad iónica y los dispositivos diseñados y empleados para llevar a cabo las medidas de conductividad mediante espectroscopía de impedancia compleja (EIS). Además, se detallan las técnicas experimentales utilizadas y las condiciones para cada ensayo en las que se llevaron a cabo las medidas.

3.1. Materiales

Para el estudio llevado a cabo se utilizaron membranas comerciales (Nafion[®]), proporcionadas por la empresa *Ion Power* y membranas SPES sintetizadas en la tesis doctoral “Síntesis y caracterización de membranas poliméricas conductoras iónicas para su aplicación en pilas de combustible poliméricas”. Ambas membranas presentaban un espesor similar. En el caso de Nafion 112, el espesor era de 50 μm y en la membrana sintetizada, 60 μm .

Para la síntesis de las membranas de SPES se emplearon los monómeros comerciales; 4,4'-Difluoro-difenilsulfona (DFDPS), 4,4'-isopropilidendifenol (BPA), 4,4'-dihidroxibifenilo (BP) y 4,4'-dihidroxdifenilsulfona (DHDPS) adquiridos en *Alfa Aesar*. Antes de su uso se recristalizaron en isopropanol y fueron secados a vacío a 60 °C durante 24 horas. El carbonato de potasio (K_2CO_3 , $\geq 99.0\%$) de *Acros Organics*, se utilizó una vez secado a vacío a 60 °C durante 24 horas. Para la reacción de sulfonación se empleó como reactivo el clorosulfonato de trimetilsilano (TMSCS, 99.0 %) de *Sigma Aldrich*. Por último, los disolventes orgánicos *N,N*-dimetilacetamida (DMAc, 99.0 %), tolueno (99.8 %) y 1,2-dicloroetano (DCE, 98.9 %) se utilizaron sin tratamiento previo y se adquirieron en *Acros Organics* y *Sigma Aldrich*.

La determinación de la conductividad de estas membranas conlleva una etapa de pretratamiento para su activación. La membrana de Nafion (10 x 10 cm^2) se sumergió inicialmente en una mezcla 33/67 (% vol) de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) y agua destilada (H_2O) y se mantuvo en ebullición 90 minutos. Una vez transcurrido ese tiempo, se trató en agua destilada en ebullición durante 60 minutos. Finalmente, la membrana se sumerge nuevamente, esta vez en una disolución de ácido sulfúrico (H_2SO_4) (10 % vol) durante 60 minutos, se lava con agua destilada para eliminar el exceso de H_2SO_4 y se mantiene sumergida en agua hasta la realización de las medidas para que se mantengan hidratadas. En cuanto a la activación de las membranas de SPES

se sumergieron en HCl 1M durante 24 h y a una temperatura de 60 °C. Además, entre cada ensayo, ambas membranas se mantenían en agua destilada para que se rehidrataran.

3.2. Equipos

3.2.1. Microscopio electrónico de barrido

Las micrografías de las muestras se obtuvieron empleando un microscopio electrónico de barrido de fuente de wolframio (Philips XL-30). Se obtuvo información topográfica mediante un detector de electrones secundarios (SE). La inspección de las muestras se llevó a cabo a 15,0 kV.

3.2.2. Analizador de impedancia

Para medir la conductividad de las membranas poliméricas se empleó el analizador de impedancia SOLARTRON SI 1260 (Fig. 3.1). Este equipo permite medir en un rango de frecuencias desde 10^1 Hz hasta 10^6 Hz y permite hacer un barrido o en un intervalo de frecuencias deseado. La configuración del analizador empleada para realizar las mediciones de conductividad se resume a continuación (Tabla 3.1).

Tabla 3.1. Configuración del analizador de impedancia

Parámetros	Unidades	Valor
Potencial CC	V	0
Amplitud CA	mV	10
Frecuencia inicial	Hz	10^6
Frecuencia final	Hz	0,1



Fig. 3.1: Analizador de impedancia SOLARTRON SI 1260

3.2.3. Interfase electroquímica

Junto con el analizador de impedancia se utilizó la interfase electroquímica SOLARTRON SI 1287 (Fig. 3.2) con el fin de ampliar el rango de frecuencia a estudiar de la impedancia en la zona de frecuencias bajas (10^{-1} Hz).



Fig. 3.2: Interfase electroquímica SOLARTRON 1287

3.2.4. Software

En cuanto al software se utilizaron los programas ZPlot® y ZView® para analizar y representar los valores de conductividad.

3.2.5. Cámara climática

Para generar las condiciones de temperatura y humedad deseadas se empleó la cámara climática BINDER KMF 115 (Fig. 3.3). Con un volumen interior de 102 L, el modelo utilizado permite establecer una temperatura entre 10 °C y 90 °C y una humedad relativa entre el 10% y el 98% (Fig. 3.4).

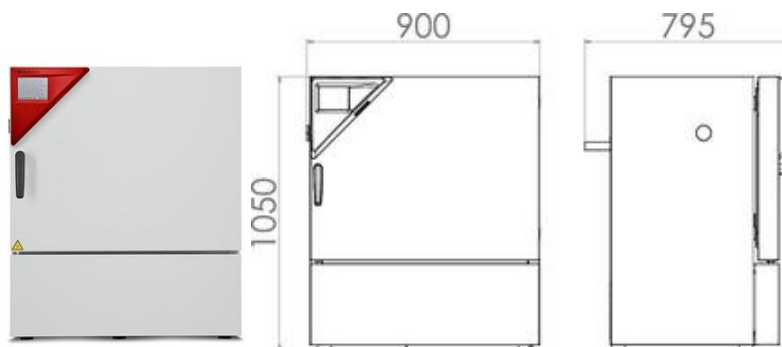


Fig. 3.3: Imagen y dimensiones de la cámara climática BINDER KMF 115 (manual en línea)

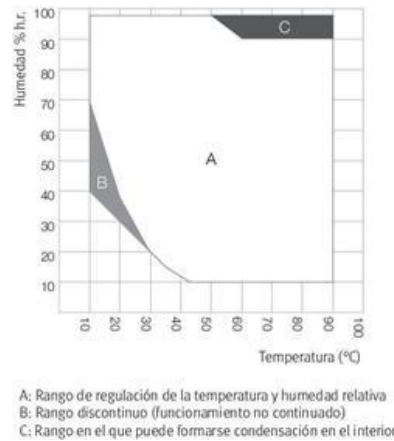


Fig. 3.4: Rangos de funcionamiento de la cámara climática BINDER KMF 115 (manual en línea)

3.3. Dispositivos

El estudio para la determinación de la conductividad iónica de los materiales se realizó empelando tres dispositivos diferentes. A continuación, se presentan las tres celdas de medida utilizadas.

3.3.1. Celda I

En primer lugar, se utilizó un dispositivo no comercial de teflón y latón construido previamente en el laboratorio para medidas de conductividad (Fig. 3.5). Este dispositivo cuenta con dos electrodos circulares de distinto radio enfrentados entre sí. El de mayor radio es fijo, mientras que el más pequeño es retráctil gracias a un muelle que ejerce una fuerza perpendicular hacia el electrodo de mayor área para asegurar el buen contacto en todo momento y cerrar el circuito.



Fig. 3.5: Celda I

Para realizar el montaje, la membrana objeto de estudio se debe situar sobre el electrodo de mayor radio mientras que el de radio menor se mantiene retraído. Una vez colocada la membrana en la posición deseada se fija gracias a la acción del muelle.

En este tipo de celda se determina la conductividad en transversal de la membrana. Esta forma de medida de la conductividad es la que más se asemeja a la aplicación final en las membranas en pilas de combustible.

Con el fin de obtener un valor de conductividad real, es necesario aplicar un factor geométrico, de manera que los valores de conductividad determinados a lo largo del trabajo estén corregidos en base al área activa del material. Para calcular el factor geométrico de esta primera celda se divide el área del electrodo de menor radio entre el espesor de la membrana estudiada (Tabla 3.2):

Tabla 3.2. Factores de corrección para la celda I

Membrana	Espesor (cm)	Radio (cm)	Área (cm ²)	Factor geométrico (cm)
Nafion	$5,000 \cdot 10^{-3}$	0,100	$3,142 \cdot 10^{-2}$	6,284
SPES	$6,000 \cdot 10^{-3}$	0,100	$3,142 \cdot 10^{-2}$	5,237

3.3.2. Celda II

En segundo lugar, se usó una celda con dos electrodos interdigitales de cobre sobre una base de FR4 (composite de fibra de vidrio y resina *epoxy*) (Fig. 3.6). Esta celda fue diseñada durante el proyecto y fabricada con ayuda del departamento de electrónica de Oficina Técnica. Consta de un total de 10 “dígitos” (5 en cada electrodo) con una longitud de 6,0 mm, un ancho de 0,5 mm y una distancia interdigital igual a 0,5 mm (Fig. 3.7).

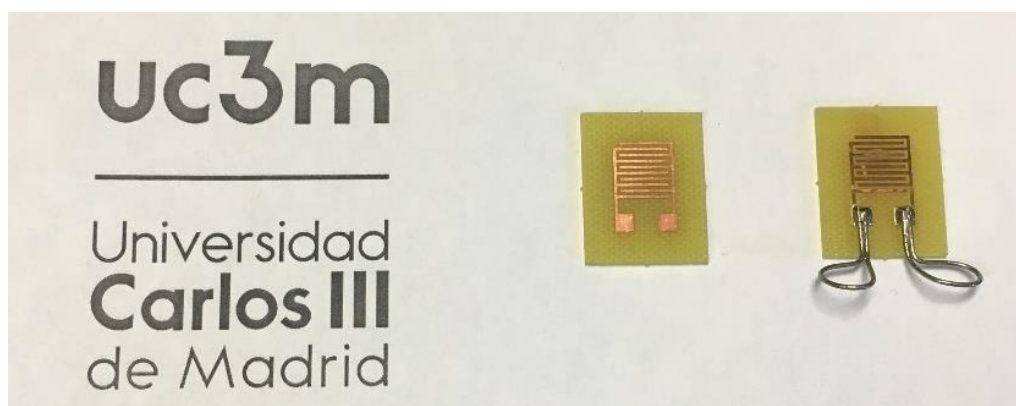


Fig. 3.6: Celda II

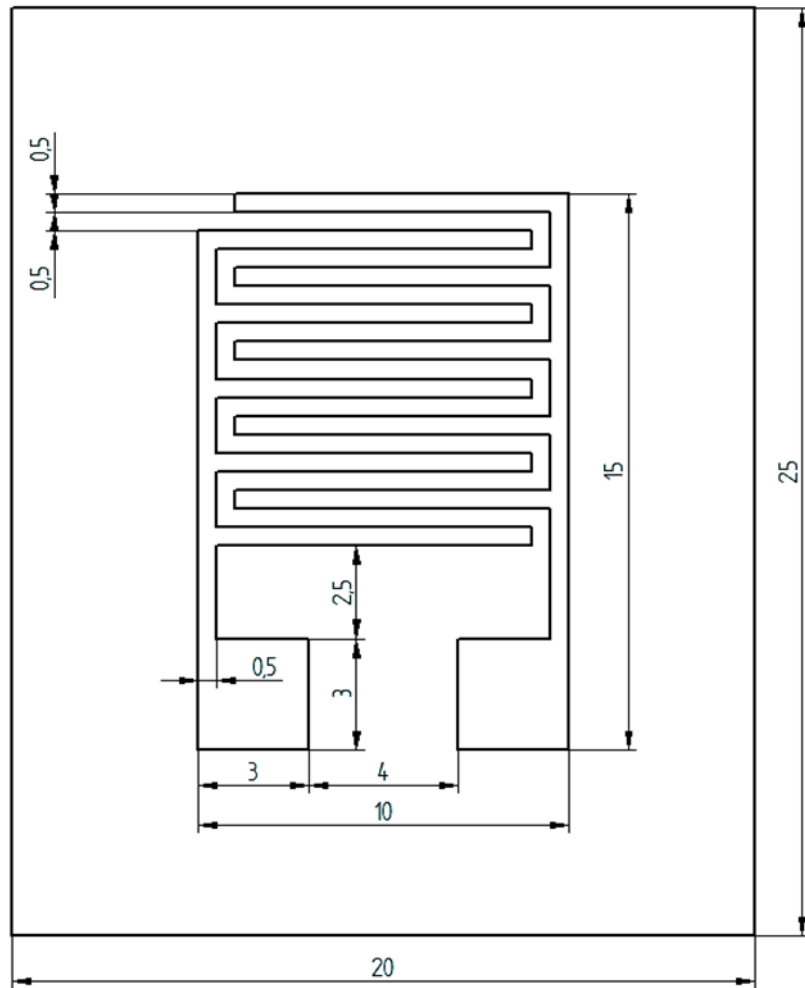


Fig. 3.7: Dimensiones de la celda II (en mm)

El uso de este tipo de electrodos es muy común en estudios de conductividad, pues reduce el efecto de la capacitancia y permite obtener mejores resultados. Sin embargo, con esta configuración se mide la conductividad de la membrana en la dirección del plano de la misma, ya que los dos electrodos se encuentran en un mismo plano paralelo a la membrana. Esto se debe tener en cuenta a la hora de comparar los resultados obtenidos con el resto de celdas.

En esta segunda celda, el factor de corrección depende únicamente de la geometría y las dimensiones de los electrodos y no del espesor de las membranas, ya que éste no influye en la separación entre los electrodos. Por lo tanto, para los valores de conductividad obtenidos para las dos membranas estudiadas se ha de emplear un único factor geométrico.

El factor geométrico de la celda interdigital se calcula utilizando la ecuación 1 [39]:

$$K_{IDE} = \frac{2}{L \cdot (N - 1)} \cdot \frac{K(k)}{K(\sqrt{1 - k^2})} \quad (1)$$

Para ello se debe calcular la integral elíptica completa de primera especie como se muestra en la ecuación 2:

$$K(k) = \int_0^1 \frac{1}{\sqrt{(1 - t^2) \cdot (1 - k^2 t^2)}} dt \quad (2)$$

Con la ecuación 3 se obtiene el valor de k (coeficiente de metalización) para poder resolver la integral:

$$k = \cos\left(\frac{\pi}{2} \cdot \frac{W}{W + S}\right) \quad (3)$$

Se sustituyen los valores del ancho de los electrodos y la distancia interdigital, $W \equiv 0,5$ mm y $S \equiv 0,5$ mm respectivamente, en la ecuación 3 para calcular el coeficiente de metalización (k) de la celda (Ec. 4 – 7):

$$k = \cos\left(\frac{\pi}{2} \cdot \frac{0,5}{0,5 + 0,5}\right) \quad (4)$$

$$k = \cos\left(\frac{\pi}{2} \cdot \frac{1}{2}\right) \quad (5)$$

$$k = \cos\left(\frac{\pi}{4}\right) \quad (6)$$

$$k = \frac{\sqrt{2}}{2} \quad (7)$$

Para resolver la integral para el valor de k obtenido se debe hacer mediante un método numérico, ya que la función a integrar no tiene primitiva.

$$K\left(\frac{\sqrt{2}}{2}\right) = \int_0^1 \frac{1}{\sqrt{(1-t^2) \cdot \left(1 - \frac{t^2}{2}\right)}} dt \sim 1,854 \quad (8)$$

En este punto, calculamos $K(\sqrt{1-k^2})$. Para ello, primero debemos hallar el valor de $\sqrt{1-k^2}$ tomando como valor de k el obtenido en la ecuación 7:

$$k^2 = \frac{1}{2} \quad (9)$$

$$1 - k^2 = \frac{1}{2} \quad (10)$$

$$\sqrt{1 - k^2} = \frac{\sqrt{2}}{2} \quad (11)$$

Al comparar las ecuaciones Ec. 7 y Ec. 11 se puede observar lo siguiente:

$$\sqrt{1 - k^2} = k \quad (12)$$

Por lo tanto:

$$K\left(\sqrt{1 - k^2}\right) = K(k) \quad (13)$$

$$\frac{K(k)}{K(\sqrt{1 - k^2})} = 1 \quad (14)$$

$$K_{IDE} = \frac{2}{L \cdot (N - 1)} \quad (15)$$

Donde N y L se corresponden con el número de “dígitos” y la longitud de los mismos, respectivamente. Sabiendo que en nuestra celda $N = 10$ y $L = 6$ mm, podemos finalmente calcular el valor de K_{IDE} :

$$K_{IDE} = \frac{2}{6 \cdot 10^{-3} \cdot (10 - 1)} = 37,037 \text{ m}^{-1} \sim 0,37 \text{ cm}^{-1} \quad (16)$$

El factor de corrección geométrico de la celda con electrodos interdigitales es igual a la inversa de la constante de la celda K_{IDE} : 2,7 cm.

3.3.3. Celda III

Por último, durante el proyecto también se fabricó una tercera celda formada por un par de electrodos circulares de cobre (Fig. 3.8) de 5 mm de diámetro (Fig. 3.9) sobre un sustrato de FR4 y se soldaron a dos cables coaxiales para conectarlos directamente al analizador de impedancia.



Fig. 3.8: Celda III

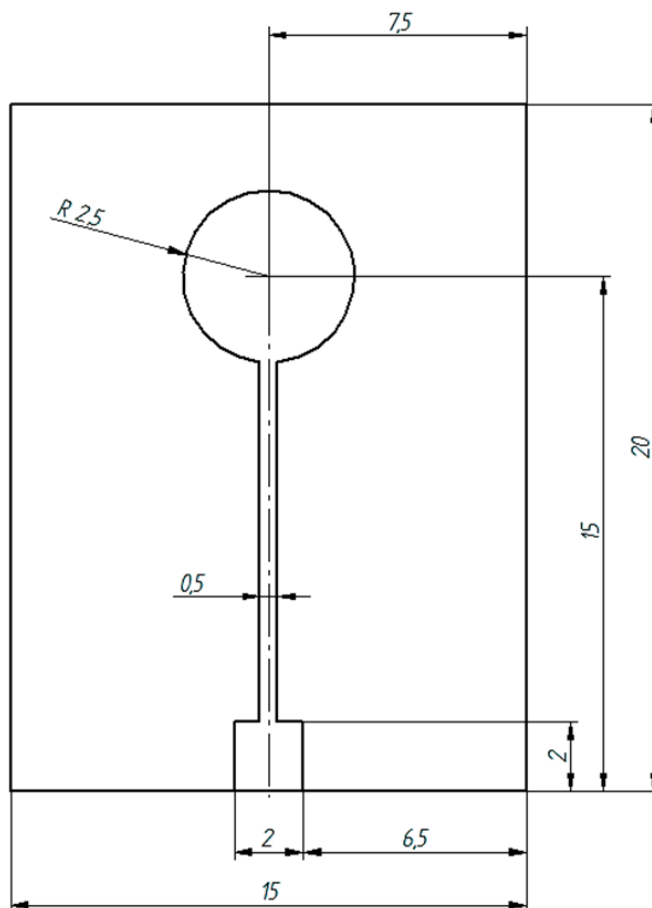


Fig. 3.9: Dimensiones de la celda III (en mm)

En esta tercera celda los valores de conductividad obtenidos se corresponden con la conductividad transversal de la membrana, como en el caso de la primera celda empleada. Del mismo modo, el factor de geométrico de la celda III (Tabla 3.3) se calcula como en el caso de la celda I:

Tabla 3.3. Factores de corrección para la celda III

Membrana	Espesor (cm)	Radio (cm)	Área (cm ²)	Factor geométrico (cm)
Nafion	$5,000 \cdot 10^{-3}$	0,250	0,196	39,200
SPES	$6,000 \cdot 10^{-3}$	0,250	0,196	32,667

3.4. Técnicas experimentales

3.4.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La técnica de microscopía electrónica de barrido o SEM (“*scanning electron microscopy*”) se utilizó para la caracterización de la celda interdigital diseñada específicamente para este trabajo (celda II).

3.4.2. Espectroscopía de Impedancia Compleja (EIS)

Esta técnica, también conocida como EIS por sus siglas en inglés (“electrochemical impedance spectroscopy”), consiste en el estudio de la respuesta de la muestra objeto de estudio a la aplicación de una señal de corriente alterna.

Para la realización de las mediciones en este proyecto se empleó una de las técnicas experimentales más usadas en la que con ayuda del analizador de impedancia se aplica una señal de potencial a la membrana estudiada y se mide su respuesta en corriente a diferentes frecuencias. De este modo, con los valores de corriente y potencial obtenidos es posible obtener los valores de impedancia para cada frecuencia estudiada.

La conductividad protónica en membranas se puede medir en dos direcciones: en la dirección del plano y a través del plano. A su vez, las medidas se pueden llevar a cabo en seco o en líquido y con 2 o 4 puntas. En este trabajo todas las medidas se realizaron en seco (muestra no sumergida) y según un método de 2 puntas. En cuanto a las direcciones, se estudiaron ambos casos: a través del plano (celdas I y III) y en el plano (celda II).

La conductividad protónica es una característica específica de cada membrana y se obtiene con la Ec. 17:

$$\sigma = \frac{l}{R \cdot A} \quad (17)$$

Donde, σ es la conductividad (S/cm), l es el espesor de la membrana (cm), R es el valor de la resistencia (Ω) y A es el área efectiva de la membrana (cm^2).

Al usar una señal alterna, obtenemos una respuesta con magnitud y ángulo de desfase, por lo que el valor de impedancia resultante es un número complejo con una parte real y otra imaginaria y depende de la frecuencia de la señal.

$$Z^* = Z' + jZ'' \quad (18)$$

Para determinar la conductividad iónica al variar las condiciones experimentales de temperatura y humedad relativa se llevaron a cabo los siguientes estudios:

La variación de la conductividad iónica con la humedad relativa se evaluó manteniendo la temperatura de la cámara climática a 80 °C e incrementando progresivamente la humedad relativa desde el 20% hasta el 80% en intervalos del 10% realizando las medidas de conductividad una vez estabilizada la humedad dentro de la cámara. Del mismo modo, una vez alcanzado el 80% de humedad relativa en la cámara se llevó a cabo el mismo procedimiento en sentido descendente, es decir, disminuyendo el nivel de humedad dentro de la cámara, también en intervalos del 10% hasta llegar a una humedad relativa del 20%.

En cuanto al estudio de la variación de la conductividad en función de la temperatura, se realizó de una manera similar. Se tomó una humedad relativa del 85% constante y se comenzó con una temperatura de 20 °C. La temperatura se fue incrementando progresivamente en intervalos de 10 °C hasta alcanzar los 80 °C, tras lo cual se volvió a reducir progresivamente la temperatura en intervalos de 10 °C hasta recuperar los 20 °C iniciales.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este apartado se presentan los resultados más relevantes obtenidos durante el desarrollo del proyecto al variar las condiciones experimentales en cada sistema, se discuten dichos resultados y se lleva a cabo un estudio comparativo entre los dispositivos diseñados a cabo durante la investigación.

4.1. SEM

La vida útil de un dispositivo electroquímico es un factor a tener en cuenta a la hora de diseñarlo y una de las primeras premisas del trabajo fue que las celdas podían mostrar deterioro por corrosión tras los barridos de temperatura y humedad relativa, debido a las altas temperaturas y niveles de humedad alcanzados durante los procesos de medición y a la baja resistencia a la corrosión de los metales de las celdas (cobre y latón).

Mediante SEM se pudo observar la superficie de la celda interdigital (celda II) empleada para hacer los barridos de humedad y temperatura (Fig. 4.1) y se comparó con la superficie de una celda de reserva que no se utilizó (Fig. 4.2). En la Fig. 4.3 se presenta una comparativa entre las micrografías de la celda control y la celda utilizada. Se pueden apreciar diferencias significativas en la morfología entre ambas superficies, verificándose el deterioro por la oxidación del metal empleado para la construcción del dispositivo utilizado.

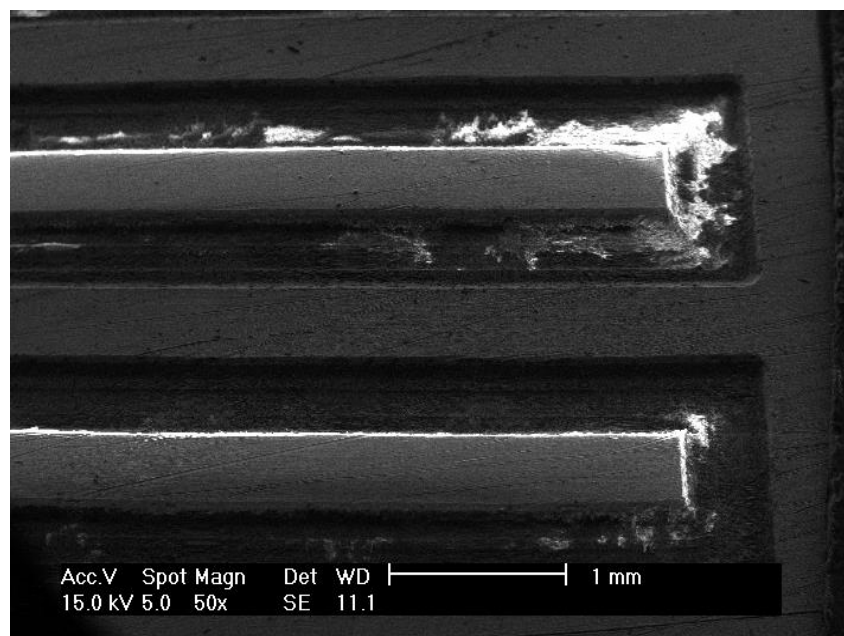


Fig. 4.1: Celda no utilizada

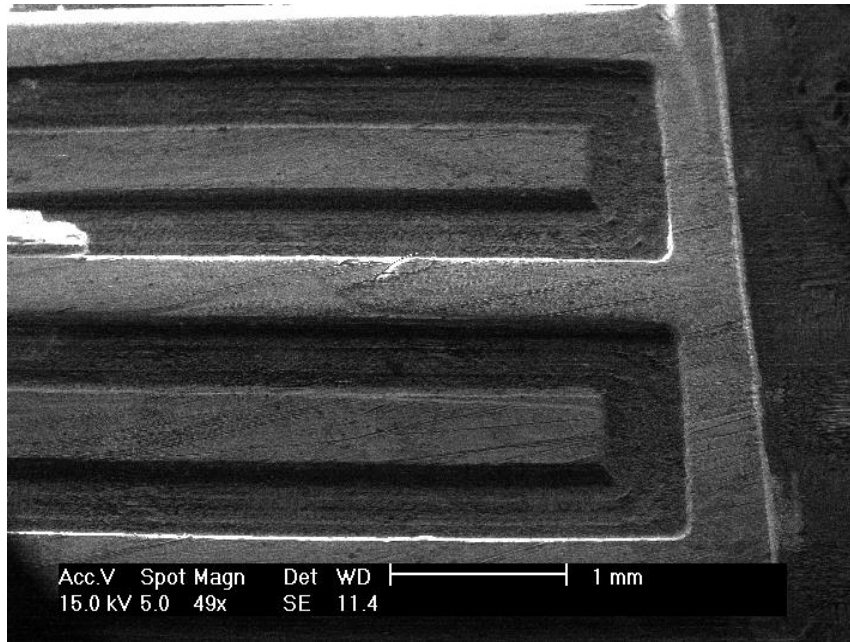


Fig. 4.2: Celda utilizada para las mediciones

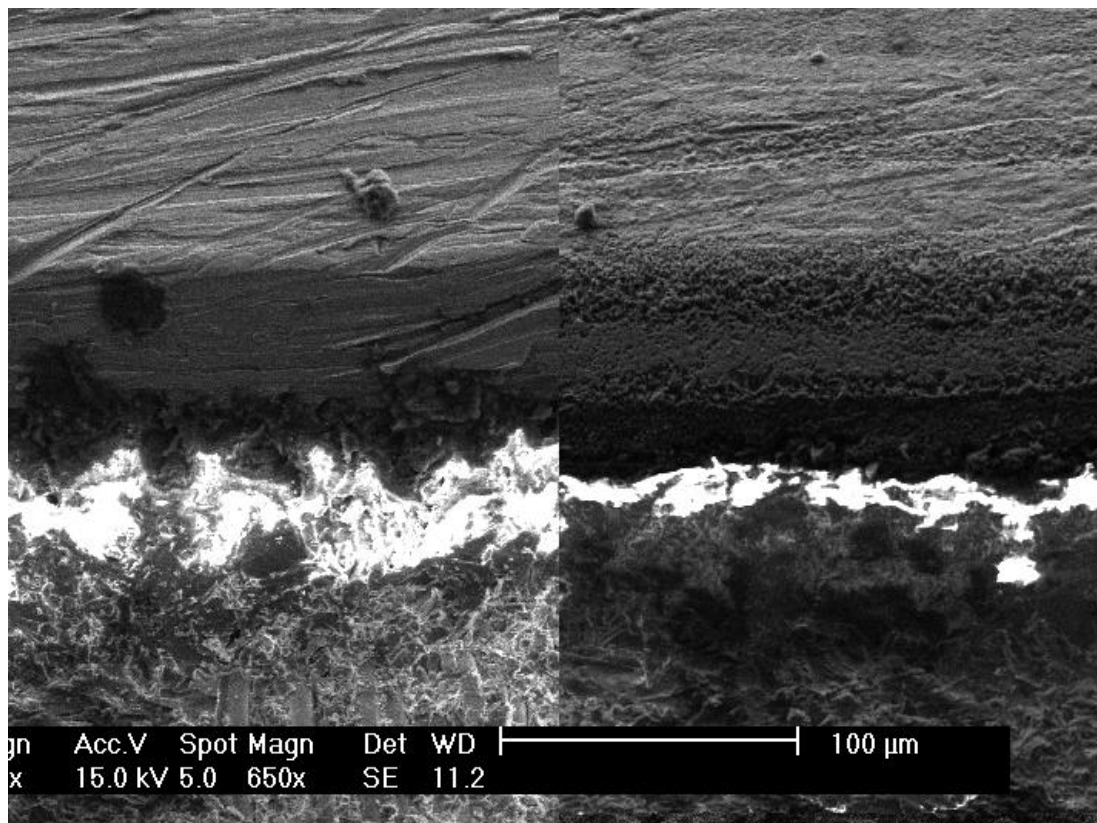


Fig. 4.3: Comparativa: a la izquierda, celda no utilizada; a la derecha, celda utilizada

4.2. EIS

En primer lugar, la conductividad de las membranas se determinó mediante EIS realizando dos estudios diferentes en función de la humedad y la temperatura respectivamente. En el estudio de ambas variables se incluyeron medidas de conductividad en rampas tanto ascendentes como descendentes con el objetivo de estudiar el tiempo de respuesta de las membranas. Los resultados obtenidos en las rampas de humedad y temperatura descendentes no coincidían con los ascendentes y las curvas de conductividad frente a frecuencia no eran semejantes ni comparables. Este problema se debe a un proceso claro de deshidratación de las muestras y se relaciona con la propia estructura polimérica de las membranas y no con los dispositivos, ya que éstos fueron diseñados teniendo en cuenta que la hidratación de las membranas es fundamental.

Como consecuencia de este problema, se decidió descartar las medidas obtenidas en las rampas descendentes de todas las muestras en todos los dispositivos, por lo que las gráficas que se muestran a continuación sólo reflejan los valores obtenidos en rampas ascendentes de humedad relativa y de temperatura, si bien, también se obtuvieron valores para las rampas descendentes que no se muestran por no ser relevantes para este estudio.

Por otra parte, las celdas II y III fueron diseñadas y fabricadas durante el proyecto, por lo que, para determinar si el sustrato elegido para dichas celdas (FR4) tenía algún efecto sobre la conductividad de las membranas y si tenía alguna respuesta a los cambios de humedad se conectaron ambas celdas al analizador de impedancia sin ninguna membrana y se midió la conductividad de ambas celdas en condiciones normales (temperatura y humedad ambiente) y en condiciones de elevada humedad.

Para la celda interdigital (celda II) se obtuvieron valores muy bajos de conductividad y con muchas interferencias, mientras que para la celda III se observó el comportamiento de un contacto eléctrico, ya que se obtuvieron valores muy altos de conductividad para todo el rango de frecuencia estudiado. En ningún caso se observó un aumento de la conductividad con el incremento de la humedad, por lo que se puede afirmar que el material empleado para el sustrato de los electrodos no afecta a las medidas de conductividad ni presenta una respuesta a los cambios de humedad. Cabe destacar la importancia de verificar la contribución nula del sustrato. De lo contrario, el análisis de los resultados se vería afectado por dicha contribución.

4.2.1. Celdas I y III

La influencia en los valores de conductividad iónica obtenidos en las celdas I y III para la membrana de Nafion y SPES a diferentes rangos de temperatura y humedad se estudió y los resultados más relevantes se muestran a continuación.

En primer lugar, en la figura 4.4 se representan tanto el diagrama de Bode a la izquierda como el diagrama de Nyquist a la derecha, correspondientes a la membrana de Nafion® en función de la humedad a una temperatura fija de 80 °C usando la celda I.

Según el diagrama de Bode, en el cual se representa la admitancia frente a la frecuencia, se aprecian dos zonas claramente diferenciables: una a bajas frecuencias y otra a altas. Es decir, la parte real de la admitancia es dependiente de la frecuencia. La conductividad iónica de las membranas se obtiene directamente a partir de este diagrama, pero para ello es necesario conocer el sistema y diferenciar las contribuciones relacionadas con el electrodo, la membrana e incluso interferencias externas como por ejemplo las que provienen del “*set up*”. La zona a elevadas frecuencias se relaciona a la contribución del electrodo. En este rango de frecuencia, las medidas se ven afectadas por las propias limitaciones del equipo por lo que no son totalmente fiables. En cuanto a la zona de bajas frecuencias, según estudios publicados con anterioridad para sistemas similares [24], se relaciona con la contribución de la membrana. Cabe destacar como en este rango de frecuencia, los valores de conductividad aumentan cuando el porcentaje de humedad relativa aumenta y esto es debido al aumento en la hidratación de la membrana, condición fundamental para que las membranas conduzcan. Los valores de conductividad han sido obtenidos a partir de la parte real de la admitancia frente a la frecuencia en el rango de frecuencia relacionada con la membrana (Tabla 4.1).

Por otro lado, en el diagrama de Nyquist se muestra la parte compleja frente a la parte real de la impedancia del sistema. Sólo se presentan los resultados a partir del 40%, ya que las medidas realizadas a menor humedad relativa presentaban muchos valores atípicos (ruido) debido a la baja conductividad. Este fenómeno se debe a la deshidratación de las membranas a baja humedad. En este gráfico se puede observar claramente el desplazamiento a valores de impedancia menores con el aumento del porcentaje de humedad relativa. No es posible apreciar las dos contribuciones como en el caso del diagrama de Bode probablemente por los valores de conductividad tan bajos. En el caso de la curva al 40% de humedad relativa se observa como en la zona de altas

frecuencias se aprecia el ruido asociado a la limitación del equipo comentada anteriormente.

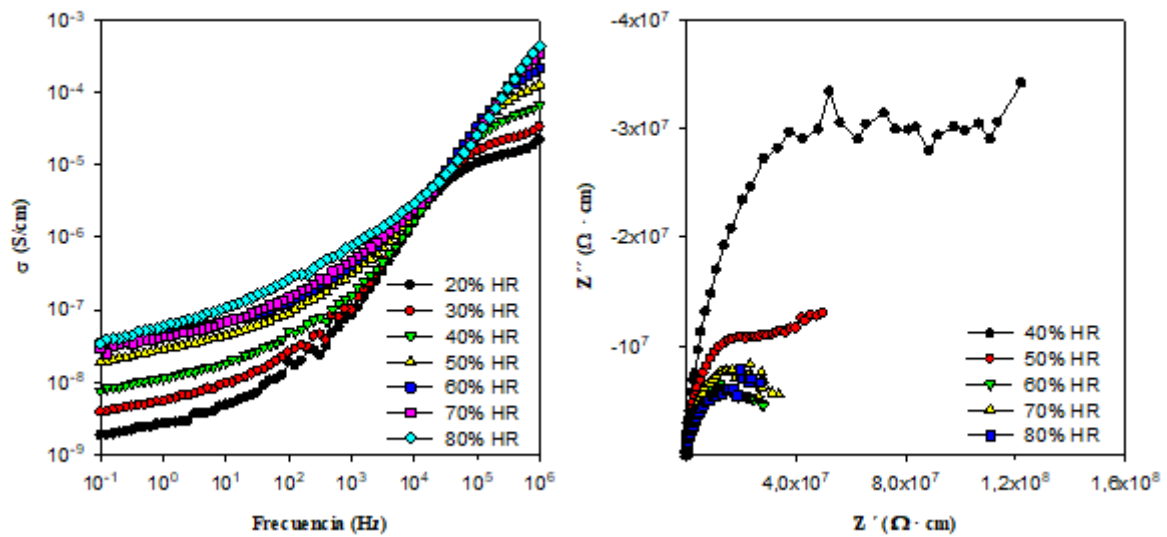


Fig. 4.4: Representación de Bode (izquierda) y Nyquist (derecha) - Celda I – Nafion – T 80°C

En la figura 4.5 se representan el diagrama de Bode a la izquierda y el diagrama de Nyquist a la derecha, correspondientes a la membrana de Nafion® en función de la temperatura a una humedad fija de 85 % usando la celda I.

Según el diagrama de Bode, en el cual se representa la admitancia frente a la frecuencia, se vuelven a apreciar dos zonas. Cabe destacar como en este caso es en el rango de mayor frecuencia donde mejor se aprecia que los valores de conductividad aumentan al aumentar la temperatura debido al aumento en la hidratación de la membrana. Los valores de conductividad han sido obtenidos a partir de la parte real de la admitancia frente a la frecuencia en el rango de frecuencia relacionada con la membrana (Tabla 4.2).

Por otro lado, en el diagrama de Nyquist se muestra la parte compleja frente a la parte real de la impedancia del sistema. Sólo se presentan los resultados a partir del 40°C, ya que las medidas realizadas a menor temperatura presentaban muchos valores atípicos (ruido) debido a la baja conductividad. Este fenómeno se debe a la baja hidratación de las membranas a baja temperatura. En este gráfico se puede observar claramente el desplazamiento a valores de impedancia menores con el aumento del porcentaje de humedad relativa. En este caso, tampoco es posible apreciar las dos

contribuciones como en el caso del diagrama de Bode probablemente por los valores de conductividad tan bajos.

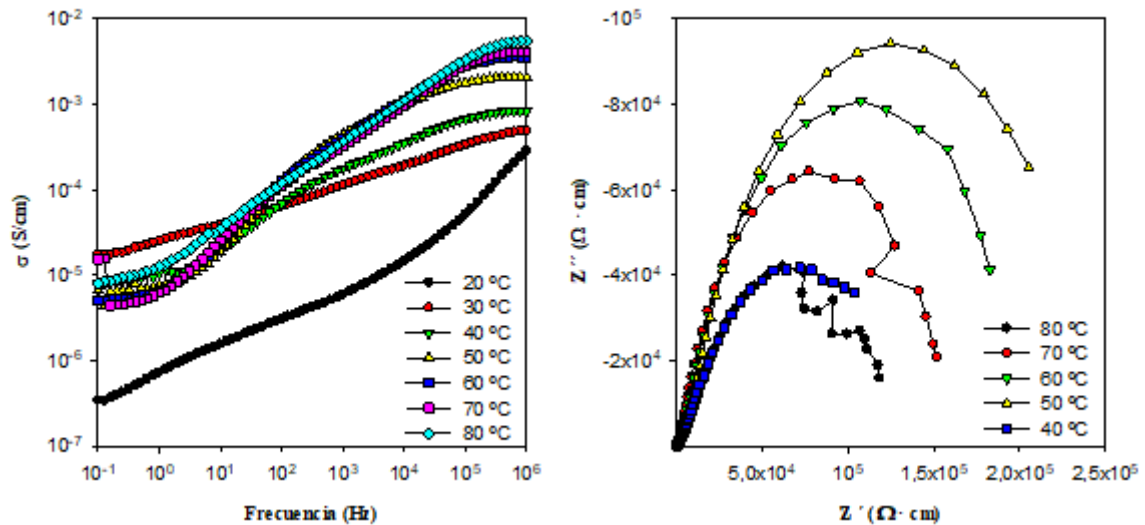


Fig. 4.5: Representación de Bode (izquierda) y Nyquist (derecha) - Celda I – Nafion – HR 85%

En la figura 4.6 se representan tanto el diagrama de Bode a la izquierda como el diagrama de Nyquist a la derecha, correspondientes a la membrana de SPES en función de la humedad a una temperatura fija de 80 °C usando la celda I.

En este diagrama de Bode, en el cual se representa la admitancia frente a la frecuencia, el comportamiento en todo el rango de frecuencia es monótono y, aunque la parte real de la admitancia es dependiente de la frecuencia, no aparecen dos zonas diferenciadas. Como en el caso de la membrana de Nafion®, los valores de conductividad aumentan cuando el porcentaje de humedad relativa aumenta debido al aumento en la hidratación de la membrana. Los valores de conductividad han sido obtenidos a partir de la parte real de la admitancia frente a la frecuencia en el rango de frecuencia relacionada con la membrana (Tabla 4.3).

Por otro lado, en el diagrama de Nyquist se muestra de nuevo la parte compleja frente a la parte real de la impedancia del sistema. Sólo se presentan los resultados a partir del 40% debido a que los valores de conductividad a valores más bajos estaban solapados por el propio ruido del equipo. En este gráfico se puede observar como a mayor porcentaje de humedad relativa, se obtienen valores de impedancia menores. En este caso, se puede apreciar un salto de más de un orden de magnitud entre las curvas al 40% y al 80%

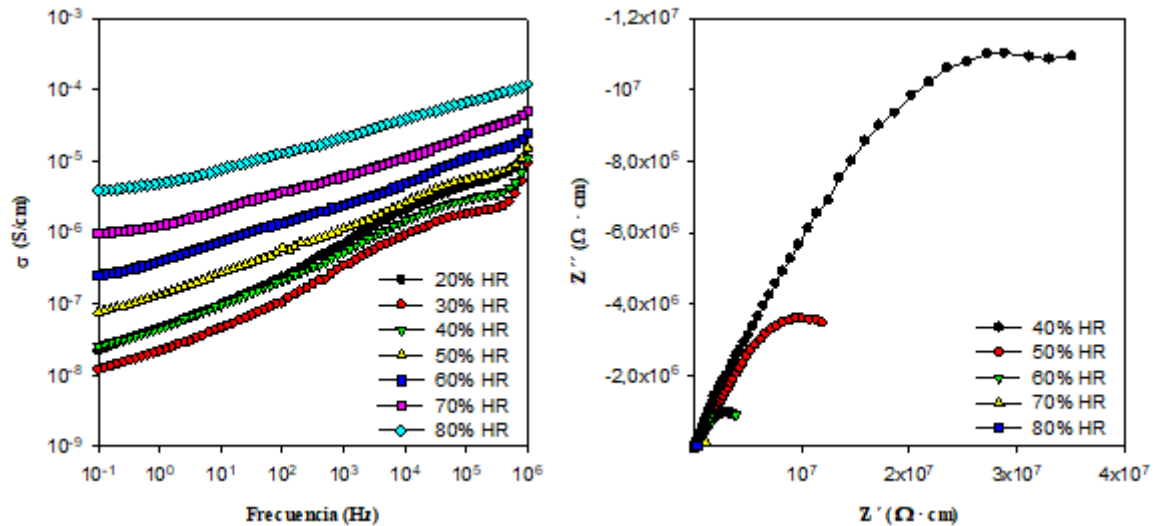


Fig. 4.6: Representación de Bode (izquierda) y Nyquist (derecha) - Celda I – SPES – T 80°C

En la figura 4.7 se representan el diagrama de Bode a la izquierda y el diagrama de Nyquist a la derecha, correspondientes a la membrana de SPES en función de la temperatura a una humedad fija de 85 % usando la celda I.

Según el diagrama de Bode, en el cual se representa la admitancia frente a la frecuencia, se vuelven a apreciar dos zonas. Cabe destacar como en este caso es en el rango de mayor frecuencia donde mejor se aprecia que los valores de conductividad aumentan cuando la temperatura aumenta debido al aumento en la hidratación de la membrana. Los valores de conductividad han sido obtenidos a partir de la parte real de la admitancia frente a la frecuencia en el rango de frecuencia relacionada con la membrana (Tabla 4.4).

Por otro lado, en el diagrama de Nyquist se muestra la parte compleja frente a la parte real de la impedancia del sistema. Sólo se presentan los resultados a partir del 40°C, ya que las medidas realizadas a menor temperatura presentaban demasiado ruido debido a la pérdida de la hidratación de la membrana. En este gráfico se puede observar de nuevo claramente el desplazamiento a valores de impedancia menores con el aumento del porcentaje de humedad relativa. En este caso, tampoco es posible apreciar las dos contribuciones como en el caso del diagrama de Bode probablemente por los valores de conductividad tan bajos.

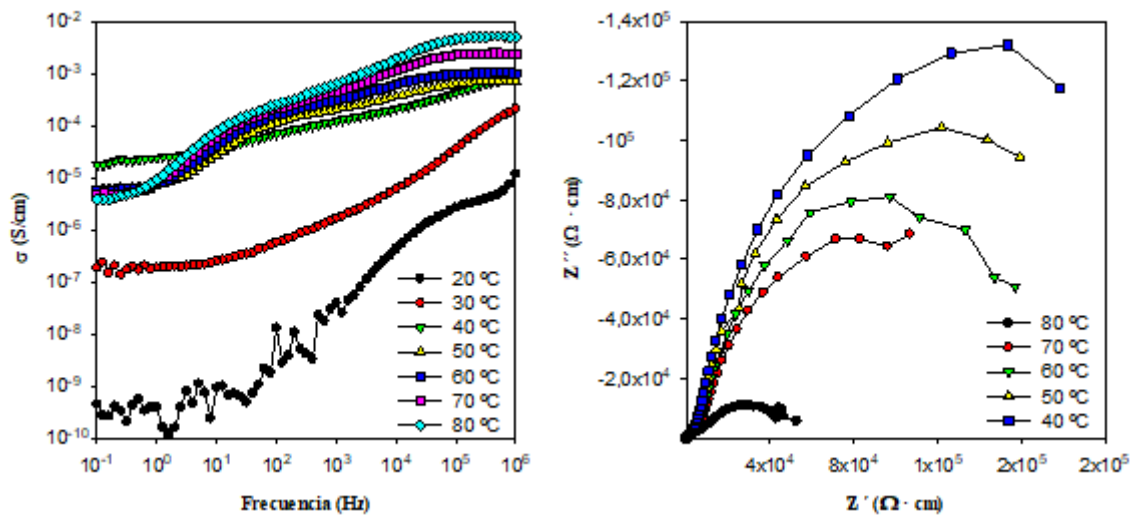


Fig. 4.7: Representación de Bode (izquierda) y Nyquist (derecha) - Celda I – SPES – HR 85%

A continuación, se presentan en una tabla de conductividad (Tabla 4.1), los valores obtenidos con las celdas I y III para la membrana de Nafion® a diferentes temperaturas, una humedad relativa estable del 85% y una frecuencia de 10^3 Hz (rango de frecuencia asociada a la contribución de la membrana).

Tabla 4.1. Valores de conductividad de la membrana de Nafion® al 85% de humedad relativa para las celdas I y III a diferentes temperaturas

Temperatura (°C)	Celda I (S/cm)	Celda III (S/cm)
20	$5,91 \cdot 10^{-6}$	$3,05 \cdot 10^{-6}$
30	$1,11 \cdot 10^{-4}$	$4,26 \cdot 10^{-6}$
40	$1,76 \cdot 10^{-4}$	$1,86 \cdot 10^{-5}$
50	$4,45 \cdot 10^{-4}$	$7,39 \cdot 10^{-5}$
60	$4,03 \cdot 10^{-4}$	$2,67 \cdot 10^{-4}$
70	$3,27 \cdot 10^{-4}$	$3,06 \cdot 10^{-4}$
80	$3,63 \cdot 10^{-4}$	$2,72 \cdot 10^{-4}$

Los resultados revelan que la membrana presenta una buena hidratación en las celdas y que ésta aumenta a medida que se eleva la temperatura manteniendo el porcentaje de humedad relativa fijo al 85%.

La Tabla 4.2 recoge los valores de conductividad iónica obtenidos con las celdas I y III para la membrana de Nafion® a diferentes niveles de humedad relativa para una temperatura constante de 80°C y una frecuencia de 10^3 Hz (rango de frecuencia asociada a la contribución de la membrana).

Tabla 4.2. Valores de conductividad de la membrana de Nafion® a 80°C para las celdas I y III a diferentes niveles de humedad relativa

HR (%)	Celda I (S/cm)	Celda III (S/cm)
20	$8,40 \cdot 10^{-8}$	$2,16 \cdot 10^{-6}$
30	$9,94 \cdot 10^{-8}$	$1,76 \cdot 10^{-6}$
40	$1,53 \cdot 10^{-7}$	$2,78 \cdot 10^{-6}$
50	$3,09 \cdot 10^{-7}$	$5,96 \cdot 10^{-6}$
60	$4,06 \cdot 10^{-7}$	$1,46 \cdot 10^{-5}$
70	$4,67 \cdot 10^{-7}$	$3,03 \cdot 10^{-5}$
80	$7,67 \cdot 10^{-7}$	$6,41 \cdot 10^{-5}$

En este caso, los valores de conductividad obtenidos son muchos más bajos que en el caso anterior. Inicialmente, cuando se fija el porcentaje de humedad relativa al 20% el valor de conductividad desciende drásticamente para ambas celdas. Y solo en el caso de la celda III se consigue recuperar esos niveles tan bajos de conductividad.

La tabla de conductividad 4.3 muestra los valores obtenidos con las celdas I y III para la membrana de SPES a diferentes temperaturas, una humedad relativa estable del 85% y una frecuencia de 10^3 Hz.

Tabla 4.3. Valores de conductividad de la membrana de SPES al 85% de humedad relativa para las celdas I y III a diferentes temperaturas

Temperatura (°C)	Celda I (S/cm)	Celda III (S/cm)
20	$3,90 \cdot 10^{-8}$	$1,44 \cdot 10^{-6}$
30	$1,62 \cdot 10^{-6}$	$2,85 \cdot 10^{-6}$
40	$1,21 \cdot 10^{-4}$	$1,14 \cdot 10^{-5}$
50	$2,02 \cdot 10^{-4}$	$3,47 \cdot 10^{-5}$
60	$3,09 \cdot 10^{-4}$	$8,17 \cdot 10^{-5}$
70	$4,55 \cdot 10^{-4}$	$1,01 \cdot 10^{-4}$
80	$6,34 \cdot 10^{-4}$	$1,13 \cdot 10^{-4}$

En este caso, en el que se mantiene nuevamente el porcentaje de humedad relativa al 85% y se incrementa progresivamente la temperatura, se aprecia en las dos celdas como la hidratación de la membrana es baja al inicio pero a medida que avanza el tiempo mejora y por tanto la conductividad iónica de la membrana SPES aumenta.

Finalmente, la Tabla 4.4 muestra los valores obtenidos con las celdas I y III para la membrana de Nafion® a diferentes niveles de humedad relativa para una temperatura constante de 80°C y una frecuencia de 10^3 Hz.

Tabla 4.4. Valores de conductividad de la membrana de SPES a 80°C para las celdas I y III a diferentes niveles de humedad relativa

HR (%)	Celda I (S/cm)	Celda III (S/cm)
20	$6,71 \cdot 10^{-7}$	$2,59 \cdot 10^{-8}$
30	$3,46 \cdot 10^{-7}$	$2,68 \cdot 10^{-8}$
40	$5,22 \cdot 10^{-7}$	$7,28 \cdot 10^{-8}$
50	$1,12 \cdot 10^{-6}$	$3,09 \cdot 10^{-7}$
60	$2,42 \cdot 10^{-6}$	$1,59 \cdot 10^{-6}$
70	$6,13 \cdot 10^{-6}$	$6,22 \cdot 10^{-6}$
80	$2,12 \cdot 10^{-5}$	$2,67 \cdot 10^{-5}$

La membrana de SPES sometida a 80 °C variando la humedad relativa muestra una clara deshidratación para bajos porcentajes y aunque mejora con el tiempo, no se llegan a obtener los valores del caso anterior para ninguna de las dos celdas.

Por lo tanto, a la vista de los resultados obtenidos con las celdas I y III para ambas membranas se puede concluir que los dispositivos están diseñados de manera óptima para facilitar el proceso de hidratación de la membrana así como para realizar medidas de conductividad con valores altos.

4.2.2. Celda II

En la Fig. 4.8 se representan las curvas de conductividad frente a frecuencia de las membranas de Nafion® y SPES obtenidas experimentalmente usando la celda II en condiciones estables del 70% de humedad relativa y 80°C.

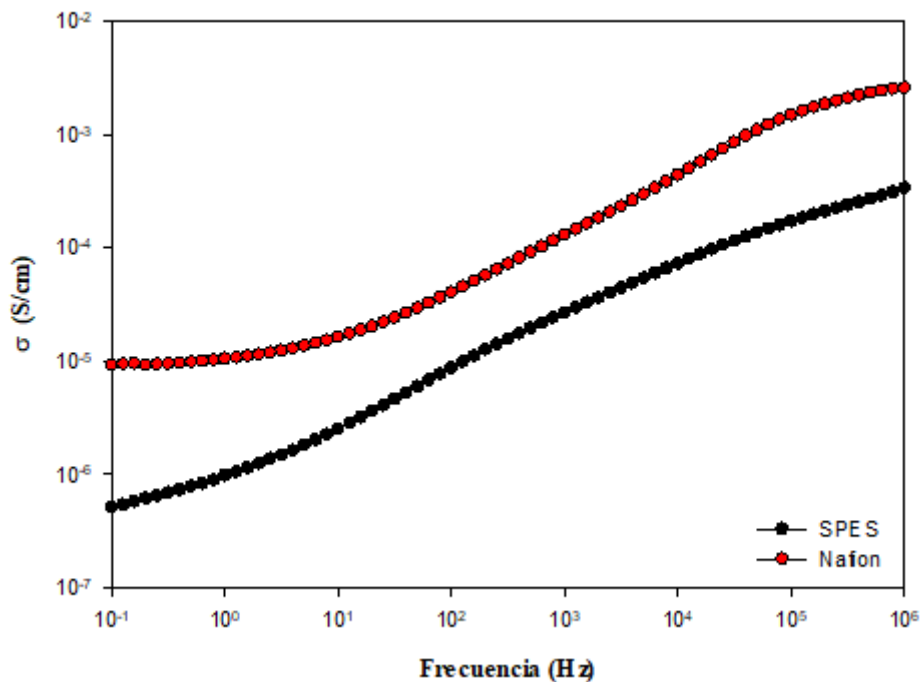


Fig. 4.8: Conductividad de Nafion y SPES frente a frecuencia a 80°C y humedad relativa 70% medida experimentalmente con la celda II

En la Tabla 4.5 se puede observar que los valores más altos de conductividad en ambas membranas se obtienen con la celda interdigital (celda II). Sin embargo, los resultados de esta celda deberían ser los más bajos, ya que se mide la conductividad en el plano de la membrana, en lugar de a través de la membrana (como en el caso de las celdas I y III). Por este motivo, los resultados de esta celda se descartaron y se asumió que no eran fiables. Además, el diagrama de bode de los resultados obtenidos con esta celda mostraba valores del ángulo de desfase muy elevados.

Tabla 4.5. Comparativa de valores de conductividad de las diferentes membranas y celdas a 103 Hz, 80°C y 70% HR

Membrana	Celda I (S/cm)	Celda II (S/cm)	Celda III (S/cm)
Nafion®	$4,67 \cdot 10^{-7}$	$1,30 \cdot 10^{-4}$	$3,03 \cdot 10^{-5}$
SPES	$6,13 \cdot 10^{-6}$	$2,67 \cdot 10^{-5}$	$6,22 \cdot 10^{-6}$

4.2.3. Determinación de la energía de activación

A partir de las conductividades a distintas temperaturas se calculó la energía de activación (E_a) del proceso mediante la ecuación de Arrhenius (Ec. 19):

$$\sigma = A \cdot e^{-\left(\frac{E_a}{R \cdot T}\right)} \quad (19)$$

Siendo σ la conductividad protónica (S/cm), A el factor pre-exponencial, R la constante de los gases ideales (8.31 J/mol K) y T la temperatura (K).

$$\ln(\sigma) = \ln \left[A \cdot e^{-\left(\frac{E_a}{R \cdot T}\right)} \right] \quad (20)$$

Aplicando logaritmos en ambos términos como se muestra en la Ec. 20 obtenemos una linealización en la que $\ln(\sigma)$ es la variable dependiente, $1/T$ es la variable independiente, $-E_a/R$ la pendiente y $\ln(A)$ la ordenada en el origen de la recta de regresión de nuestra aproximación lineal (Ec. 21):

$$\ln(\sigma) = \ln(A) - \frac{E_a}{R \cdot T} \quad (21)$$

De este modo obtenemos las siguientes gráficas para la celda I (Fig. 4.9) y la celda III (Fig. 4.10):

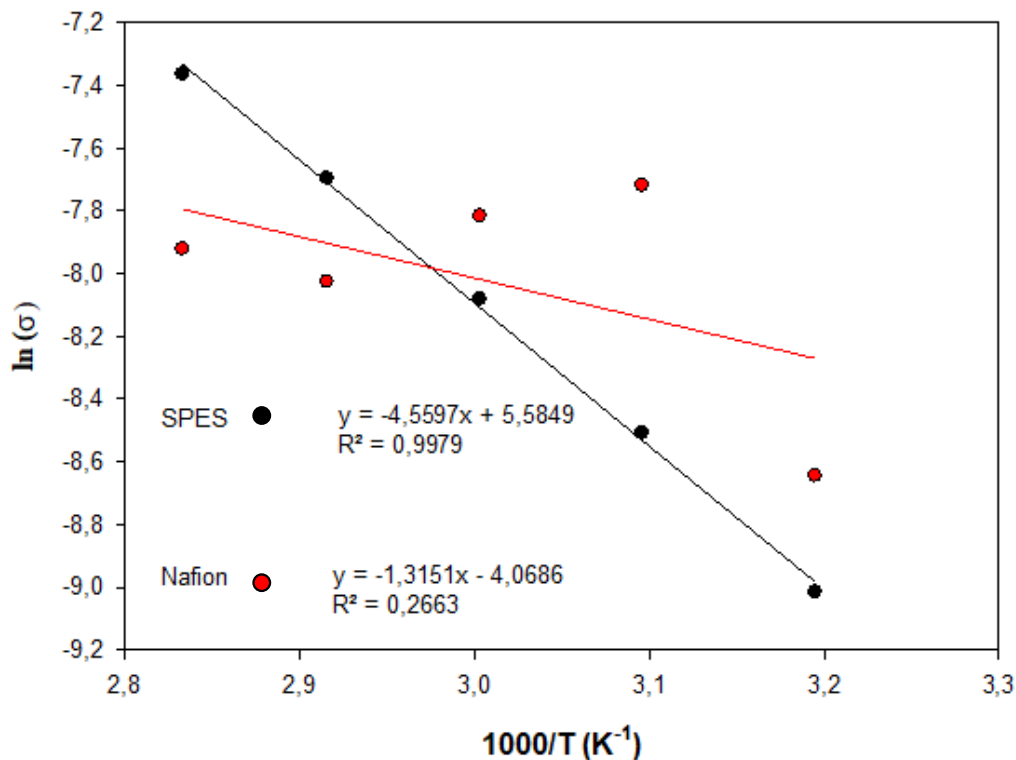


Fig. 4.9: Representación tipo Arrhenius de la celda I

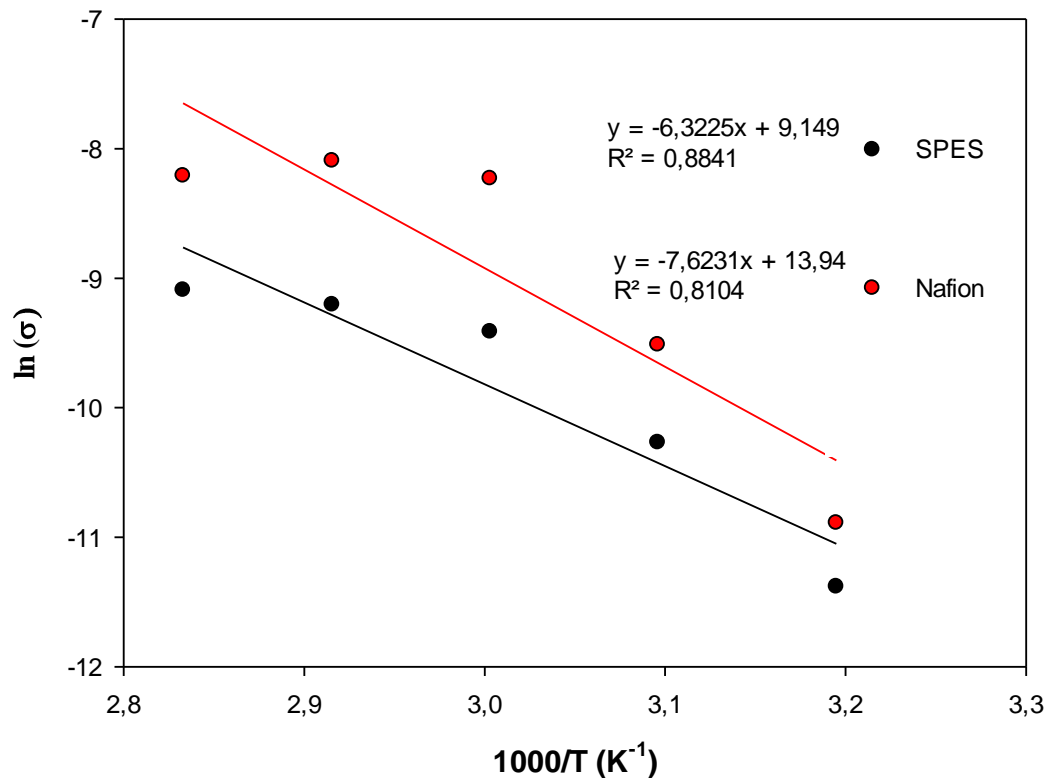


Fig. 4.10: Representación tipo Arrhenius de la celda III

Como se observa, los datos obtenidos para la membrana de Nafion® en la celda I están más dispersos que en la celda III, por lo que las rectas de regresión son menos precisas. Sin embargo. En el caso de la membrana de SPES ocurre lo contrario, están más dispersos los datos obtenidos con la celda III.

En la Tabla 4.6 se muestran los valores de la energía de activación de las membranas hallados con la pendiente de las rectas de regresión de las representaciones de Arrhenius.

Tabla 4.6. Energía de activación

Membrana	Celda I (kJ/mol)	Celda III (kJ/mol)
Nafion®	10,93	63,34
SPES	37,89	52,54

Como se puede comprobar, los valores de energía de activación obtenidos con la celda III son mucho más elevados que los de la celda I. De hecho, están fuera del rango de valores típico hallado en otros estudios y trabajos de investigación similares, en los que la energía de activación de las membranas no supera los 40 kJ/mol [33]. Según los resultados de la celda I, el mecanismo de conducción predominante en la membrana de

Nafion® es el transporte vehicular ($E_a \leq 14$ kJ/mol), mientras que en la membrana de SPES predomina el mecanismo de Grotthuss ($E_a \approx 14 - 40$ kJ/mol) [33].

4.2.4. Estudio comparativo de las celdas

Con el fin de evaluar los puntos positivos y negativos de las celdas estudiadas para la determinación de la conductividad iónica de las membranas es necesario hacer una comparativa final de los dispositivos.

En primer lugar, cabe destacar la notable variación de los valores de conductividad iónica en función de la celda usada (Tabla 4.5).

En las medidas realizadas con la celda I se observó mucha variabilidad de los resultados dependiendo de la zona de la membrana en el que se medía la conductividad. Esto es debido al propio contacto de la membrana con los electrodos de la celda. Además, en el caso de las membranas de SPES, las cuales fueron sintetizadas en el laboratorio, no presentaban una morfología homogénea.

Con la celda II (interdigital) se obtuvieron resultados con menor variación entre ellos. No obstante, los resultados también eran menos exactos. Con esta celda se registraron los valores de conductividad más altos y, sin embargo, dada la dirección de medida (en el plano de la membrana) se deberían haber obtenido los valores más bajos.

La celda III permitió obtener los resultados más fiables. No obstante, tras haber realizado el estudio, se pudieron obtener tendencias similares entre los dispositivos.

En todos los casos, al fijar la temperatura e ir variando el porcentaje de humedad relativa, la conductividad decrece notablemente debido a la propia hidratación de la membrana y a medida que la humedad relativa aumenta, los valores de conductividad se incrementan. Por lo que, se puede afirmar que todos los dispositivos son sensibles a la humedad relativa.

En cuanto al estudio de las celdas en función de la temperatura a un porcentaje fijo de humedad relativa se confirma, para todos los casos, la elevada importancia de esta variable en la conductividad iónica de las membranas. De manera que al aumentar la temperatura, la conductividad iónica aumentaba con todas las celdas.

Por último, es importante remarcar que no se pudo obtener un valor de conductividad estable en el rango de frecuencias estudiado, probablemente debido a un problema de contacto entre los electrodos y la membrana en las celdas.

5. ANÁLISIS SOCIO-ECONÓMICO

En este apartado se presenta el presupuesto desglosado de la realización de este trabajo, así como un breve análisis del impacto económico, social y medioambiental esperado de la aplicación de los resultados del proyecto.

5.1. Presupuesto

En la elaboración del presupuesto de este proyecto de investigación se han tenido en cuenta el precio de los materiales empleados (Tabla 5.1), el coste de las técnicas de caracterización (Tabla 5.2) y el coste de los prototipos fabricados.

Tabla 5.1. Precio de los materiales empleados

Ítem	Descripción	Unidades	Precio unitario ^a	Precio total
1.1	Membrana de 0,3 x 0,3 m de Nafion® 112	1	130,00 €	130,00 €
1.2	Envase de 25g de 4,4'-Difluoro-difenilsulfona	1	72,40 €	72,40 €
1.3	Envase de 250 g de 4,4'-isopropilidendifenol	1	14,50 €	14,50 €
1.4	Envase de 25g de 4,4'-dihidroxibifenilo	1	50,40 €	50,40 €
1.5	Envase de 250 g de 4,4'-dihidroxidifenilsulfona	1	40,00 €	40,00 €
1.6	Envase de 1 L de isopropanol	1	24,40 €	24,40 €
1.7	Envase de 500 g de carbonato de potasio ($\geq 99.0\%$)	1	15,50 €	15,50 €
1.8	Envase de 50 ml de clorosulfonato de trimetilsilano (99.0 %)	1	53.10 €	53.10 €
1.9	Envase de 50 ml de <i>N,N</i> -dimetilacetamida (99.0 %)	1	73.00 €	73.00 €
1.10	Envase de 1 L de tolueno (99.8 %)	1	17,60 €	17,60 €
1.11	Envase de 500 ml de 1,2-dicloroetano (98.9 %)	1	26,60 €	26,60 €
1.12	Envase de 500 ml de peróxido de hidrógeno en disolución acuosa al 30 %	1	44,10 €	44,10 €
1.13	Envase de 1 L de ácido sulfúrico (10 % vol.)	1	18,80 €	18,80 €
Precio total materiales:				580,40 €

^a Precios obtenidos de las empresas Ion Power, Alfa Aesar, Sigma Aldrich y Acros Organics

Tabla 5.2. Precio de las técnicas empleadas

Código	Nombre	Precio (€/h) ^a	Horas	Precio total
2.1	SEM	30,00	1	30,00 €
2.2	EIS	100,00	120	12.000,00 €
Coste total técnicas:				12.030,00 €

^a Tarifas CSIC

En cuanto a los dispositivos de medida, se elaboraron un total de 4 prototipos, dos para cada celda, con un coste total de 10,00 €. Los cables y conectores empleados costaron un total de 60,00 €.

Los honorarios del ingeniero del proyecto correspondientes a 5 meses de trabajo en régimen de media jornada de acuerdo con lo estipulado en la resolución del 30 de diciembre de 2016, de la Dirección General de Empleo, por la que se registra y publica el Convenio colectivo del sector de empresas de ingeniería y oficinas de estudios técnicos publicada en el Boletín Oficial del Estado serían 4217,55 €. Sin embargo, al tratarse de un trabajo de investigación académico de carácter curricular no se incluye este coste en el presupuesto final.

En conclusión, el presupuesto total para la realización de este proyecto fue de 12.680,40 €.

5.2. Impacto socio-económico

El futuro de las pilas de combustible es todavía incierto a pesar de las ventajas que presentan frente a otras fuentes de energía y su gran diversidad de aplicaciones. La implementación de sistemas basados en la tecnología del hidrógeno es difícil, puesto que requiere una gran inversión en infraestructuras para la producción, el almacenamiento y la distribución de este combustible. Como consecuencia de este sobre coste, a corto plazo las pilas de combustible se encuentran en desventaja frente a los combustibles fósiles.

No obstante, las reservas de combustibles fósiles son limitadas y las pilas de combustible constituyen una fuente alternativa sostenible y eficiente. Por lo tanto, la transición hacia la tecnología del hidrógeno traería consecuencias positivas para el medio ambiente y la sociedad.

Sin duda, la desventaja más relevante de las pilas de hidrógeno frente al resto de recursos energéticos renovables es el prematuro estado de desarrollo de la tecnología.

Su mayor ventaja, en cambio, es su mayor eficiencia energética. Además, la combinación con otras energías renovables permitiría optimizar el rendimiento de sistemas energéticos aún más eficientes. El uso de excedente de energía solar, eólica o hidráulica (difícil de almacenar) para la producción de hidrógeno (fácil de almacenar) o el aprovechamiento del calor residual liberado (cogeneración) en sistemas de calefacción o como fuente de calor en centrales térmicas son algunos ejemplos de optimización de recursos.

6. MARCO REGULADOR

6.1. Pilas de combustible

La tecnología de las pilas de combustible es bastante reciente y sigue en proceso de desarrollo técnico y científico, por lo que todavía es difícil encontrar celdas de combustible en el mercado y su comercialización no está muy extendida. La sociedad e industria actuales están muy asentadas en el uso de combustibles fósiles y la transición a nuevos tipos de energía, en concreto a las pilas de combustible, es complicado hoy por hoy. Por lo tanto, cuesta encontrar regulación al respecto, ya que hasta el momento no ha existido la necesidad de legislar el uso de esta tecnología, que sigue en fase de estudio y desarrollo.

A nivel internacional, el Comité Técnico ISO/TC 197 para las tecnologías del hidrógeno, creado en 1990 en el marco de la Organización Internacional de Normalización (ISO), se encarga de regular y estandarizar el uso de las pilas de combustible y el uso del hidrógeno como combustible [3].

A nivel europeo, es el Comité Europeo de Normalización (CEN) el encargado de elaborar la normativa y trasladarla a cada uno de los países miembros. De esta forma, las normas del CEN son incorporadas sistemáticamente al catálogo de AENOR alcanzando la categoría de normas nacionales [3].

El Comité Técnico de Normalización en Tecnologías del Hidrógeno de AENOR (AEN/CTN 181) regula la normativa española adaptando las normas del CEN. Sus principales objetivos son la normalización de los temas relacionados con los sistemas y dispositivos para la producción, almacenamiento, transporte y distribución del hidrógeno.

Además, en España existe desde 2002 la Asociación Española de Pilas de Combustible (APPICE). Esta organización tiene como propósitos favorecer el desarrollo técnico y científico de las pilas de combustible, fomentar el uso de esta tecnología y asesorar a entidades públicas y privadas sobre la potencialidad de las aplicaciones y los beneficios de esta nueva forma de obtención de energía, entre otros.

6.2. Legislación sobre emisiones

Por otra parte, la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático (CMNUCC), a través de acuerdos internacionales, tales como el Protocolo de

Kioto y el Acuerdo de París, establece medidas para la reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero. Estas medidas propuestas en el marco de la CMNUCC trascienden a la normativa europea y se traducen en estrategias y directivas para los estados miembro en materia de regulación de emisiones de gases de efecto invernadero y gases contaminantes, entre las que destaca la “Estrategia europea sobre vehículos limpios y energéticamente eficientes”, propuesta por la Comisión Europea en 2010 [40].

En este contexto, el uso de pilas de pilas de combustible en coches supone una gran ventaja frente a otros vehículos, gracias a las emisiones locales nulas de CO₂ y de cualquier otro tipo de contaminante.

En cuanto a la normativa española, la Ley 34/2007, de 15 de noviembre, de calidad del aire y protección de la atmósfera y el Real Decreto 102/2011, de 28 de enero, relativo a la mejora de la calidad del aire, publicados en el BOE, regulan los niveles de emisiones de gases contaminantes y de efecto invernadero permitidos. En esta línea, la sustitución de los combustibles fósiles por pilas de combustible permitiría reducir las emisiones de dichos gases, permitiendo no superar los umbrales dispuestos en la legislación vigente.

7. CONCLUSIONES

Tras la realización del presente trabajo fin de grado en el cual se determinó la conductividad iónica en varios dispositivos de dos membranas, una de ellas de Nafion® y una membrana sintetizada de SPES función de la temperatura y la humedad siendo ambos materiales poliméricos ampliamente utilizados con el fin de optimizar el método de medida, se puede concluir que:

- Los dispositivos de medida de conductividad iónica se diseñaron y caracterizaron con éxito, obteniéndose valores de conductividad comparables entre sí en un amplio rango de humedad y temperatura.
- Se llevó a cabo un estudio comparativo entre dos materiales, uno de referencia y otro no comercial, con el fin de evaluar la respuesta en cada uno de los dispositivos y contrastar el comportamiento de ambas membranas.
- Se comprobó el incremento de la conductividad iónica de las membranas, tanto con la temperatura como con la humedad.
- Por último, se evaluó el mecanismo de conducción predominante con ambos materiales.

8. TRABAJOS FUTUROS

Finalmente, a modo de propuesta o guía para la realización de otros trabajos en esta misma línea de investigación, se pretende con este apartado señalar posibles optimizaciones del procedimiento llevado a cabo.

El uso de metales más resistentes a la corrosión, como el oro o la plata, en la fabricación de las celdas de medida, permitiría obtener resultados más precisos y más fiables.

Del mismo modo, el recubrimiento de las membranas con los mismos metales de los electrodos, mediante pulverización catódica (“*sputtering deposition*”) por ejemplo, facilitaría el contacto de la membrana con los dispositivos y reduciría los efectos de las interacciones entre las superficies de contacto.

Por otro lado, la realización del estudio con membranas de diferentes espesores permitiría determinar si mejora la conductividad de las membranas al tener una sección mayor, así como estudiar la contribución del factor geométrico de las celdas.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] M. Martínez García, “BP Statistical Review of World Energy 2017”, *BP España*, 13-07-2017. [En línea]. Disponible en: https://www.bp.com/es_es/spain/prensa/notas-de-prensa/2017/bp-statistical-review-of-world-energy-2017.html. Acceso: junio 2018.
- [2] R. D. Griffin, "Alternative Energy", *The CQ Researcher*, vol. 2, n.º 25, pp.573-596, jul. 1992. [En línea]. Disponible en: <http://library.cqpress.com>. Acceso: junio 2018.
- [3] Asociación Española de Pilas de Combustible, “Pilas de combustible: Introducción”, *APPICE*. [En línea]. Disponible en: <http://www.appice.es>. Acceso: junio 2018.
- [4] H. E. Suess y H. C. Urey, “Abundances of the Elements”, *Reviews of Modern Physics*, vol. 28, n.º 1, pp.53-74, 1956.
- [5] M. K. Mahapatra y P. Singh, “Fuel Cells: Energy Conversion Technology”, en *Future Energy*, 2ª ed., Elsevier, 2013, 511–547.
- [6] K. H. Dietsche y M. Klingebiel, “Pilas de combustible”, en *Manual de la técnica del automóvil*, 4ª ed. Alemania: Robert Bosch GmbH, 2005, 732.
- [7] Redacción de National Geographic, “Pilas de combustible”, *National Geographic*, 17-12-2010. [En línea]. Disponible en: <https://www.nationalgeographic.es/ciencia/pilas-de-combustible>. Acceso: junio 2018.
- [8] Breakthrough Technologies Institute, “2010 Fuel Cell Technologies Market Report”, U.S. Department of Energy, Estados Unidos, Informe Técnico, 2010. [En línea]. Disponible en: <https://www1.eere.energy.gov/library/resultssearch.aspx>. Acceso: junio 2018.
- [9] J. García Martín, “Pilas de Combustible. Parte II: Análisis funcional y aplicaciones”, Máster en Energías Renovables y Mercado Energético, Escuela de Organización Industrial, Madrid, España, 2014. [En línea]. Disponible en: <https://www.eoi.es/es/savia/publicaciones/24438/pilas-de-combustible-parte-2-analisis-funcional-y-aplicaciones>. Acceso: junio 2018.

- [10] J. A. Asensio et al., “Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells. Pilas de combustible de membrana polimérica”, *Afinidad*, vol. 68, n.º 554, pp.246-258, 2011.
- [11] O. Santiago, “Tipos de pilas de combustible y su clasificación”, *Apilados*, 16-10-2016. [En línea]. Disponible en: <http://apilados.com/blog/tipos-de-pilas-de-combustible-su-clasificacion>. Acceso: junio 2018.
- [12] A. D. Le y B. Zhou, “A general model of proton exchange membrane fuel cell”, *Journal of Power Sources*, vol. 182, n.º 1, pp.197-222, 2008.
- [13] S. M. Haile, “Fuel cell materials and components”, *Acta materialia*, vol. 51, n.º 19, pp.5981-6000, 2003.
- [14] S. K. Kamarudin, F. Achmad y W. R. W. Daud, “Overview on the application of direct methanol fuel cell (DMFC) for portable electronic devices”, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 34, n.º 16, pp.6902-6916, 2009.
- [15] S. M. Haile, “Materials for fuel cells”, *Materials Today*, vol. 6, n.º 3, pp.24-29, 2003.
- [16] R. O'Hayre, S. W. Cha, W. Colella y F. B. Prinz, *Fuel Cell Fundamentals*, 3ª ed. Hoboken, New Jersey: John Wiley and Sons Inc, 2016.
- [17] T. Taner, “Alternative Energy of the Future: A Technical Note of PEM Fuel Cell Water Management”, *Journal of Fundamentals of Renewable Energy and Applications*, vol. 5, n.º 3, pp.1-4, 2015.
- [18] Y. Wang, K. S. Chen, J. Mishler, S. C. Cho, X. C. Adroher, “A Review of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells: Technology, Applications, and Needs on Fundamental Research”, *Applied Energy*, vol. 88, n.º 4, pp.981-1007, 2011.
- [19] M. S. Basualdo y D. Feroldi, “Description of PEM Fuel Cells System”, en *PEM Fuel Cells with Bio-Ethanol Processor Systems*. Londres: Springer-Verlag, 2012, 49-72.
- [20] Wikimedia Commons. Dominio público. [En línea]. Disponible en: <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Fuelcell.es2.PNG>
- [21] EG&G Technical Services, *Fuel Cell Handbook*, 7th ed. Morgantown (West Virginia): U.S. Department of Energy, Office of Fossil Energy, National Energy Technology Laboratory, 2004.

- [22] A. Kraytsberg y Y. Ein-Eli, “Review of Advanced Materials for Proton Exchange Membrane Fuel Cells”, *Energy & Fuels*, vol. 28, n.º 12, pp. 7303–7330, oct. 2014.
- [23] R. A. Hernández Carrillo, “Desarrollo de membranas de intercambio protónico de ABPBI-LI con aplicación en celdas de combustible”, Tesis doctoral, Dpto. de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Nuevo León, San Nicolás de los Garza, México, 2012. [En línea]. Disponible en: <http://eprints.uanl.mx/2944/1/1080227434.pdf>. Acceso: junio 2018.
- [24] J. Benavente, X. Zhang y R. Garcia Valls, “Modification of polysulfone membranes with polyethylene glycol and lignosulfate: electrical characterization by impedance spectroscopy measurements”, *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 285, n.º 1, pp. 273-280, may. 2005.
- [25] L. Assumma et al., “Synthesis of Partially Fluorinated Poly(arylene ether sulfone) Multiblock Copolymers Bearing Perfluorosulfonic Functions”, *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, n.º 53, pp.1941–1956, 2015.
- [26] J. Larminie y A. Dicks, “Fuel Cell Systems Explained”, 2nd ed. Chichester (UK): John Wiley & Sons, 2003.
- [27] M. Hogarth y X. Glipa, “High Temperature Membranes for Solid Polymer Fuel Cells”, U.K. Department of Trade and Industry, Reino Unido, Informe Técnico, ETSU F/02/00189/REP, 2001.
- [28] J. E. Harris, “Polysulfone”, en *Engineering Thermoplastics: Properties and Applications*. Nueva York: Marcel Dekker Inc, 1985, pp.177-200.
- [29] I. Cabasso, E. Klein y J. K. Smith, “Polysulfone hollow fibers. I. spinning and properties”, *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 20, n.º 9, pp.2377-2394, 1976.
- [30] C. Iojoiu, M. Maréchal, F. Chabert, y J.-Y. Sanchez, “Polymer Membranes: Mastering Sulfonation of Aromatic Polysulfones: Crucial for Membranes for Fuel Cell Application”, *Fuel Cells*, vol. 5, n.º 3, pp.344-354, 2005.
- [31] BASF, “Ultrason High Temp Polymers”, *BASF Global*. [En línea]. Disponible en: <http://iwww.plasticsportal.com/products/ultrason.html> Acceso: junio 2018.

- [32] N. Rau y F. Hennenberger, “Water – A Growth Market: Polyarylsulfones (PSU, PESU, PPSU)”, *Kunststoffe international*, vol. 2013, n.º 10, pp.74-78, 2013. [En línea]. Disponible en: <https://www.kunststoffe.de>. Acceso: junio 2018.
- [33] A. M. Martos, J.-Y. Sanchez, A. Várez y B. Levenfeld, “Electrochemical and structural characterization of sulfonated polysulfone”, *Polymer Testing*, vol. 45, pp.185-193, 2015.
- [34] Y. Chen, R. L. Guo, C. H. Lee y J. E. McGrath, “Partly fluorinated poly(arylene ether ketone sulfone) hydrophilic-hydrophobic multiblock copolymers for fuel cell membranes”, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 37, n.º 7, pp.6132–6137, 2012.
- [35] D. J. Kim, M. J. Jo y S. Y. Nam, “A review of polymer–nanocomposite electrolyte membranes for fuel cell application”, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 21, pp. 36-52, 2015.
- [36] S. J. Peighambardoust, S. Rowshanzamir y M. Amjadi, “Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications”, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 35, n.º 17, pp.9349–9384, 2010.
- [37] N. Agmon, “The Grotthuss mechanism”, *Chemical Physics Letters*, vol. 244, n.º 5–6, pp.456-462, 1995.
- [38] L. Fukuhara et al., “Preparation of polymer electrolyte membrane with nanomatrix channel through sulfonation of natural rubber grafted with polystyrene”, *Solid State Ionics*, vol. 268, parte A, pp.191-197, 2014.
- [39] W. Olthuis, W. Streekstra y P. Bergveld, “Theoretical and experimental determination of cell constants of planar-interdigitated electrolyte conductivity sensors”, *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 24, n.º 1-3, pp.252-256, 1995.
- [40] Gobierno de España, “Normativa relacionada con el Cambio Climático”, *Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación. Ministerio para la Transición Ecológica*, [En línea]. Disponible en: <https://www.mapama.gob.es/es/cambio-climatico/legislacion/documentacion/normativa-y-textos-legales/default.aspx> Acceso: septiembre 2018.

