



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



ESCUELA TÉCNICA
SUPERIOR INGENIERÍA
INDUSTRIAL VALENCIA

TRABAJO FIN DE GRADO EN INGENIERÍA EN TECNOLOGÍAS INDUSTRIALES

**ESTUDIO DE LA CONDUCTIVIDAD
PROTÓNICA DE MEMBRANAS
COMPUESTAS DE POLIETER-ETER-CETONA
SULFONADAS Y MOF DE BASE DE HIERRO
PARA PILAS DE COMBUSTIBLE**

AUTOR: RAFAEL RUBIO SÁNCHEZ
TUTOR: ABEL GARCIA BERNABÉ
Selección VICENTE COMPAÑ MORENO

Curso Académico: 2020-21

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, querría agradecer tanto al Dr. Abel García como al Dr. Vicente Compañ todo el tiempo que han dedicado a este TFG, no solo por haberme resuelto todas las dudas que me han ido surgiendo sino también por haberme introducido a un tema tan interesante como es el de las pilas de combustible. Gracias a que me han transmitido su pasión por el tema he sido capaz de investigar y trabajar en este tema de una manera muy amena. También querría agradecer al Dr. Jorge Escorihuela por haber realizado la síntesis de las membranas que se han utilizado en este TFG.

También querría agradecer a mi madre por todos los ánimos que me ha dado durante toda la carrera y por toda la ayuda que me ha ofrecido al vivir tan lejos el uno del otro.

Por último, quería agradecer a todos mis amigos que me han acompañado durante toda esta carrera, por todos los momentos tanto malos como buenos que hemos vivido, así como todas las tardes de estudio en las que nos hemos ayudado unos a otros.

RESUMEN

Las fuentes de energía renovables son cada día más importantes en la descarbonización de la economía y transición energética que la sociedad necesita. Cada día se desarrollan estas fuentes renovables, mejorando la eficiencia y eficacia, convirtiéndose en fuentes competitivas frente a las tradicionales fuentes de energía no-renovables basadas en los combustibles fósiles. Una característica de algunas fuentes renovables de energía es la producción de energía sólo cuando las condiciones son adecuadas, por ejemplo, las células solares producen energía cuando son irradiadas, los aerogeneradores se mueven cuando hace viento o la energía mareomotriz se produce cuando se generan olas en los mares. Por otra parte, las energías renovables se producen en el lugar donde hay un alto nivel de irradiación solar, un viento suficiente para mover los aerogeneradores o en las cercanías de los mares. Todo esto hace que se necesite el almacenamiento de energía cuando esta se produzca para ser liberada cuando se precise su uso. Por tanto, las fuentes de energía renovables precisan de sistemas de almacenamiento que permitan acumular el exceso de energía producida, que servirá de utilidad cuando las necesidades energéticas se produzcan.

Las pilas de combustibles son dispositivos electroquímicos que convierten la energía química almacenada del combustible en una corriente eléctrica. El exceso energético de las fuentes renovables puede acumularse en forma de hidrógeno. En este sentido, la tecnología del hidrógeno puede convertirse en una importante herramienta para la utilización de las fuentes renovables actuando, en este caso el hidrogeno, como vector energético.

Las pilas de combustibles están formadas por un ánodo y un cátodo conectado por una membrana de intercambio protónico. Las pilas de tipo PEMFC (del inglés Proton Exchange Membrane Fuel Cell) tienen una membrana polimérica ácida que permite el intercambio de los protones entre el ánodo y el cátodo. La membrana de la PEMFC constituye la parte central de la pila, y condiciona el buen funcionamiento de la pila.

La búsqueda de nuevos materiales compuestos que mejoren las prestaciones de las membranas de intercambio protónico es un reto en las pilas de combustible. Las membranas de intercambio protónico que se emplean las PEMFC son las membranas de tipo Nafion[®] que precisan un alto grado de humedad para facilitar la movilidad de los protones en la membrana. Otra membrana interesante como intercambiador protónico son las membranas de tipo polieter-éter-cetona (PEEK del inglés Polyether ether ketone) que pueden ser sulfonadas, proporcionando una elevada conductividad protónica. Estas membranas de intercambio protónico pueden mejorar sus propiedades añadiendo cargas orgánicas o inorgánicas con el objetivo de incrementar la conductividad protónica, estabilidad química y electroquímica, prestaciones mecánicas de la membrana, incrementar la humedad de la membrana. Una de las cargas que se utiliza en la preparación de nuevas membranas de intercambio protónica son los MOF (de las siglas en inglés Metal–Organic Frameworks). Los MOF son compuestos de coordinación formado por un átomo metálico unido a unos ligandos orgánicos. La característica principal de los MOF es la formación de nanoporos que permiten la movilidad de los protones o el almacenamiento de pequeñas moléculas como el agua y así proporcionar una mayor conductividad iónica.

Estudio de la conductividad protónica de membranas compuestas de Polieter-éter-cetona sulfonadas y MOF de base de hierro para pilas de combustible.

En el presente TFG, se han preparado una serie de membranas de PEEK con diferentes proporciones de MOF basado en hierro. La preparación de las membranas se ha realizado mediante el método de casting. En las membranas se ha estudiado su hinchamiento por agua. Posteriormente se ha caracterizado su conductividad protónica mediante la técnica de la espectroscopia electroquímica de impedancia en función de la temperatura, teniendo en cuenta la proporción de MOF adicionado a la membrana y su grado de humedad.

Palabras clave: PEMFC, PEEK, MOF, membranas de intercambio protónico, conductividad protónica, espectroscopia electroquímica de impedancia.

RESUM

Les fonts d'energia renovables són cada vegada més importants en la descarbonització de l'economia i la transició energètica que la societat necessita. Cada dia es desenvolupen aquestes fonts renovables, millorant l'eficiència i l'eficiència, convertint-se en fonts competitives contra les fonts d'energia tradicionals no renovables basades en combustibles fòssils. Una característica d'algunes fonts d'energia renovables és la producció d'energia només quan les condicions són propenses, és a dir, les cèl·lules solars produeixen energia quan s'irradien, els aerogeneradors es mouen quan va vent o mareomotriu es produeix quan els mars es mouen. D'altra banda, les energies renovables es produeixen en el lloc on hi ha un alt nivell d'irradiació solar, un vent suficient per moure els aerogeneradors o en les proximitats dels mars. Tot això requereix emmagatzematge d'energia quan es produeix per ser alliberat quan es requereix el seu ús. Les fonts d'energia renovables requereixen sistemes d'emmagatzematge per acumular l'excés d'energia produïda, que servirà quan es produeixin necessitats energètiques.

Les piles de combustible són dispositius electroquímics que converteixen l'energia química emmagatzemada del combustible en un corrent elèctric. L'excés d'energia procedent de fonts renovables es pot acumular en forma d'hidrogen. En aquest sentit, la tecnologia d'hidrogen pot convertir-se en una eina important per a l'ús de fonts renovables, actuant com a vector energètic.

Les piles de combustible consisteixen en un ànode i un càtode connectats per una membrana d'intercanvi de protons. Les piles de tipus PEMFC (del angles Proton Exchange Membrane Fuel Cell) tenen una membrana polimèrica àcida que permet intercanviar protons entre l'ànode i el càtode. La membrana PEMFC és la part central de la pila, i condiona el bon funcionament de la pila.

La recerca de nous materials compostos que milloren el rendiment de les membranes d'intercanvi de protons és un repte en les piles de combustible. Les membranes d'intercanvi de protons utilitzades pels PEMFCs són membranes tipus Nafion® que requereixen un alt grau d'humitat per facilitar la mobilitat dels protons a la membrana. Una altra membrana interessant com a intercanviador de protons són les membranes de polieteretercetona (PEEK del angles Polyether ether ketone) que es poden sulfonar, proporcionant una alta conductivitat protònica. Aquestes membranes d'intercanvi de protons poden millorar les seves propietats afegint càrregues orgàniques o inorgàniques amb l'objectiu d'augmentar la conductivitat protònica, l'estabilitat química i electroquímica, el rendiment mecànic de la membrana, l'augment de la humitat de la membrana. Una de les càrregues utilitzades en la preparació de noves membranes d'intercanvi protònic són els MOF (Metal–Organic Frameworks). Els MOF són compostos de coordinació formats per un àtom metàl·lic unit a uns lligands orgànics. La característica principal dels MOF és la formació de nanoporus que permet la mobilitat de protons o l'emmagatzematge de petites molècules com l'aigua.

En aquest TFG s'han preparat una sèrie de membranes PEEK amb diferents proporcions de MOF basats en ferro. La preparació de membranes s'ha realitzat utilitzant el mètode de càsting. Les membranes s'han estudiat el seu inflament per aigua. La conductivitat protònica d'aquestes membranes s'ha

Estudio de la conductividad protónica de membranas compuestas de Polieter-éter-cetona sulfonadas y MOF de base de hierro para pilas de combustible.

realitzat mitjançant espectroscòpia electroquímica d'impedància en funció de la temperatura, tenint en compte la proporció de MOF afegit a la membrana i el grau d'humitat de la membrana.

Paraules clau: PEMFC, PEEK, MOF, membranes de intercanvi de protons, conductivitat protònica, espectroscòpia electroquímica d'impedància.

ABSTRACT

Renewable energy sources are increasingly important in the low-carbon economy and energy transition that society needs. Every day these renewable sources are developed, improving efficiency and efficiency, becoming competitive sources against traditional non-renewable energy sources based on fossil fuels. A characteristic of some renewable energy sources is energy production only when conditions are prone, i.e., solar cells produce energy when irradiated, wind turbines move when windy or tidal energy occurs when the seas move. On the other hand, renewable energies occur in the place where there is a high level of solar irradiation, a wind sufficient to move the wind turbines or in the vicinity of the seas. All of this requires energy storage when it occurs to be released when its use is required. Renewable energy sources require storage systems to accumulate excess energy produced, which will serve when energy needs occur.

Fuel cells are electrochemical devices that convert the stored chemical energy of the fuel into an electric current. Excess energy from renewable sources can accumulate in the form of hydrogen. In this sense, hydrogen technology can become an important tool for the use of renewable sources, acting as an energy carrier.

Fuel cells consist of an anode and cathode connected by a proton exchange membrane. Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC) have an acidic polymeric membrane that allows the proton exchange between the anode and cathode. The PEMFC membrane is the central part of the stack, and conditions the proper functioning of the cells.

The search for new composite materials that improve the performance of proton exchange membranes is a challenge in fuel cells. The proton exchange membranes used in PEMFCs are Nafion®-type membranes, which require a high degree of moisture to facilitate the mobility of protons in the membrane. Another interesting membrane as a proton exchanger are Polyether ether ketone-type membranes (PEEK) that can be sulfonated, provided a high protonic conductivity. These proton exchange membranes can improve their properties by adding organic or inorganic loads with the aim of increasing protonic conductivity, chemical and electrochemical stability, mechanical membrane performance, increasing membrane moisture. One of the loads used in the preparation of new proton exchange membranes is metal-organic frameworks (MOFs). MOFs are coordination compounds formed by a metal atom attached to organic bindings. The main feature of MOF is the formation of nanoporous that allows the mobility of protons or the storage of small molecules such as water.

In this Bachelor's Thesis, a number of PEEK membranes with different proportions of iron-based MOF have been prepared. Membrane preparation has been done by casting. These membranes have been studied for water swelling. The protonic conductivity of the membranes has been performed by electrochemical impedance spectroscopy depending on the temperature, considering the proportion of MOF added to the membrane and the degree of moisture of the membrane.

Estudio de la conductividad protónica de membranas compuestas de Polieter-éter-cetona sulfonadas y MOF de base de hierro para pilas de combustible.

Key words: PEMFC, PEEK, MOF, proton exchange membranes, proton conductivity, electrochemical impedance spectroscopy.

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN	10
PROBLEMATICA ENERGETICA ACTUAL.....	10
ENERGIAS RENOVABLES	11
ALMACENAMIENTO DE ENERGIA	12
TECNOLOGIA DEL HIDROGENO EN APLICACIONES ENERGETICAS	13
PILAS DE COMBUSTIBLE	14
FUNDAMENTOS.....	14
TIPOS	20
ESTRUCTURA	21
IMPACTO MEDIOAMBIENTAL.....	22
MEMBRANAS POLIMERICAS COMO ELECTROLITOS.....	23
MEMBRANAS PERFLUOROSULFONADAS (NAFION®).....	24
MEMBRANAS DE POLIETER ETER CETONAS SULFONADAS (SPEEK)	25
MARCOS ORGANICOS METALICOS (MOF).....	26
METODOS DE DETERMINACION DE CONDUCTIVIDAD DE MEMBRANAS	28
OBJETIVOS	31
PARTE EXPERIMENTAL	32
MATERIALES UTILIZADOS EN LA PREPARACIÓN DE LA MEMBRANAS.	32
PREPARACIÓN DE LAS MEMBRANAS	32
INSTRUMENTOS UTILIZADOS	34
DIARIO DE TRABAJO	34
DISCUSIÓN.....	35
COLOR DE LAS MEMBRANAS.....	35
ESTUDIO DE LAS MEMBRANAS SECAS Y A TEMPERATURA AMBIENTE.....	35
ESTUDIO DE LAS MEMBRANAS A TEMPERATURA AMBIENTE CON MEMBRANAS HUMEDECIDAS CON AGUA DESTILADA	36
ESTUDIO DE LAS MEMBRANAS A TEMPERATURA AMBIENTE CON MEMBRANAS HUMEDECIDAS CON ÁCIDO SULFURICO	38
ESTUDIO DE LAS MEMBRANAS A DIFERENTES TEMPERATURAS	40
CONCLUSIONES	48
BIBLIOGRAFÍA	49

Estudio de la conductividad protónica de membranas compuestas de Polieter-éter-cetona sulfonadas y MOF de base de hierro para pilas de combustible.

PRESUPUESTO	54
ANEXOS	55
ESTUDIO DE LAS MEMBRANAS A TEMPERATURA AMBIENTE	55
ESTUDIO DE LAS MEMBRANAS A TEMPERATURA AMBIENTE CON MEMBRANAS HUMEDECIDAS CON AGUA DESTILADA	58
ESTUDIO DE LAS MEMBRANAS A TEMPERATURA AMBIENTE CON MEMBRANAS HUMEDECIDAS CON ÁCIDO SULFURICO.....	61
ESTUDIO DE LAS MEMBRANAS A TEMPERATURA VARIABLE.....	64
Gráficos de la espectroscopía de impedancia para la membrana PEEK	64
Gráficos de la espectroscopía de impedancia para la membrana PEEK MOF 1.....	67
Gráficos de la espectroscopía de impedancia para la membrana PEEK MOF 2.....	70
Gráficos de la espectroscopía de impedancia para la membrana PEEK MOF 3.....	73
Gráficos de la espectroscopía de impedancia para la membrana PEEK MOF 5.....	76
Gráficos de la espectroscopía de impedancia para la membrana PEEK MOF 7.....	79
Gráficos de la espectroscopía de impedancia para la membrana PEEK MOF 10.....	82

INTRODUCCIÓN

PROBLEMATICA ENERGETICA ACTUAL

Actualmente, se necesita producir una gran cantidad de energía para satisfacer la demanda energética mundial y, aunque las tecnologías renovables son mejoradas año tras año, es necesario seguir investigando dichas tecnologías, así como tratar de encontrar otras maneras de obtener energía mientras contaminamos lo menos posible, ya que seguimos dependiendo en gran medida de los combustibles fósiles y sus respectivas centrales para conseguir la electricidad que utilizamos. Esta dependencia nos plantea diversos problemas, los cuales debemos abordar para poder encontrarles una solución.

Uno de ellos es el agotamiento de los combustibles fósiles. Estos recursos son limitados porque los humanos estamos consumiendo en unos pocos años lo que la naturaleza tarda millones en producir. Es muy difícil cuantificar de forma exacta cuando se agotarán los combustibles fósiles, ya que, cada vez que se encuentra un nuevo yacimiento o se producen avances en la tecnología, se alarga la fecha límite de reservas globales probadas promedio, la cual es 2063 actualmente. Se debe hacer énfasis en que probadas se refiere a la existencia verificada de yacimientos económicamente aprovechables y promedio se refiere a que cada país tiene un número variable de reservas probadas.

Otro problema muy importante es el efecto invernadero, el cual se ha visto agravado en los últimos años. El efecto invernadero se produce por la existencia de gases como el dióxido de carbono, que son transparentes a la radiación solar y opacos a la radiación infrarroja emitida por la Tierra, atrapando el calor entre la superficie terrestre y el nivel medio de la atmósfera. Este hecho en sí es necesario para la Tierra, ya que sin este fenómeno la temperatura media del planeta en la superficie terrestre sería de -18°C . El verdadero problema es el aumento desmesurado de las emisiones de CO_2 , lo cual está provocando un cambio climático debido al aumento de la temperatura, lo cual se conoce como calentamiento global de la atmósfera. Este calentamiento puede tener consecuencias fatales para los humanos como la elevación de las aguas del mar y el aumento de la sequía en algunas zonas de la Tierra.

Otros problemas relevantes son la lluvia ácida, que daña la vegetación, acelera la contaminación de la tierra y del agua y corroe los edificios, las estructuras metálicas y los vehículos, causando cuantiosos daños; y las tensiones sociales, ya que además del desequilibrio entre países ricos y pobres, hay que sumar que los recursos energéticos, tanto fósiles como tecnológicos, están concentrados en lugares específicos de la Tierra.

ENERGIAS RENOVABLES

La gran esperanza para lidiar con esta problemática son las energías renovables. Se tratan de fuentes de energía limpias, inagotables y crecientemente competitivas. A diferencia de los combustibles fósiles, las energías renovables se caracterizan por su diversidad, abundancia y potencial de aprovechamiento en cualquier parte del planeta, además de que no producen gases de efecto invernadero ni emisiones contaminantes.

En 2015 se firmó el Acuerdo de París en la Conferencia de Naciones Unidas sobre Cambio Climático. Su objetivo es «promover esfuerzos adicionales que hagan posible que el calentamiento global no supere los 1,5 grados centígrado respecto a los niveles preindustriales», correspondiente al artículo 2 de dicho acuerdo. En él se consolidó a las energías renovables como la principal solución del calentamiento global y de toda la problemática energética actual.

A continuación, se mencionarán las principales fuentes de energía renovable junto con una pequeña descripción de cada una de ellas:

- Energía solar: Se absorbe, a través de placas solares, la energía procedente del sol para transformarla en electricidad y así poder almacenarla o volcarla a la red de consumo. También cabe destacar la energía solar termoeléctrica, la cual consiste en calentar un fluido hasta que se convierta en vapor y así pueda accionar una turbina para generar electricidad.
- Energía eólica: La principal tecnología empleada son los aerogeneradores situados en los parques eólicos. Se trata de hacer girar unas aspas gracias a la fuerza del viento y, a través de diversos ejes y un multiplicador de potencia, conectar todo a un generador eléctrico, para más adelante transmitir esa corriente a la red.
- Energía hidráulica: Se produce generalmente en presas hidráulicas, en las que se aprovecha la energía potencial del agua de las presas para mover una turbina y así generar electricidad.
- Biomasa: Es una de las formas más económicas y ecológicas de generar energía eléctrica en una central térmica. Consiste en la combustión de residuos orgánicos de origen animal y vegetal, siendo sustituible el carbón por este producto y, a gran escala, pudiendo ser utilizado para producir energía de manera renovable.
- Biogás: Se produce biodegradando materia orgánica, mediante microorganismos, en dispositivos específicos al vacío. Así se genera un gas combustible que se puede utilizar para producir energía eléctrica o como sustitutivo de otros combustibles fósiles más contaminantes.
- Energía del mar: En este apartado podemos distinguir la energía mareomotriz, la cual aprovecha la fuerza de las mareas; y la energía undimotriz, la cual aprovecha la energía cinética de las olas del mar.
- Energía geotérmica: Se trata de aprovechar las altas temperaturas de yacimientos bajo la superficie terrestre para la generación de energía a través del calor, ya que suelen encontrarse a 100 o 150 grados centígrados.

ALMACENAMIENTO DE ENERGIA

El almacenamiento eficiente de energía es un pilar fundamental en la transición energética, ya que permite flexibilizar la producción de energía renovable y garantizar su integración en el sistema.

Desde hace muchos años hemos conseguido generar, transportar y transformar energía de manera eficiente y eficaz, pero no ocurre lo mismo con el almacenamiento de energía. Esto implica que la energía eléctrica debe generarse de acuerdo con la demanda y, en consecuencia, las energías renovables, que son de naturaleza no gestionable, requieren el apoyo de los sistemas de almacenamiento para integrarse, evitar vertidos de energía limpia en períodos valle y dotar de mayor eficiencia y seguridad al sistema eléctrico.

Como la energía eléctrica no puede almacenarse como tal, es necesario transformarla en otros tipos de energía, como la mecánica o la química. Dependiendo de su capacidad, los sistemas de almacenamiento de energía se dividen en almacenamiento a gran escala (GW), almacenamiento en redes y en activos de generación (MW) y almacenamiento a nivel de usuario final (kW).

En cuanto al almacenamiento a gran escala podemos destacar 3 tipos de tecnologías diferentes:

- Bombeo hidroeléctrico: Actualmente es el sistema de almacenamiento a gran escala más eficiente. Cuando baja la demanda eléctrica, se acciona la bomba que eleva el agua del embalse inferior al superior por medio de las turbinas de la central. De este modo, el agua que se almacena en el embalse superior puede volver a usarse en las horas en las que se incrementa el consumo eléctrico.
- Aire comprimido: Es un sistema de almacenamiento mecánico con una capacidad similar al bombeo hidroeléctrico. El aire a altas presiones es almacenado en depósitos bajo tierra naturales o artificiales durante las horas de baja demanda. En las horas pico, el aire almacenado se expande haciendo funcionar a los generadores.
- Almacenamiento térmico: Consiste en acumular energía térmica en materiales que permitan retenerla y liberarla de manera controlada. En las plantas termosolares, el objetivo es almacenar la energía solar durante el día y aprovecharla durante la noche o cuando no hay sol. Por otro lado, las plantas industriales, de cogeneración y las centrales térmicas pueden mejorar fácilmente su eficiencia al instalar tecnologías de acumulación de energía térmica.

Una tecnología que se utiliza para almacenamiento en redes y en activos de generación son los supercondensadores. Es un dispositivo capaz de almacenar grandes cantidades de energía eléctrica en forma de cargas electrostáticas. Su funcionamiento es el mismo que cualquier capacitor regular usado en electrónica, pero la diferencia es que poseen capacitancias muy altas en un espacio reducido, es decir, cuentan con una alta densidad de capacitancia.

Por otro lado, las siguientes tecnologías pueden ser utilizadas tanto para almacenamiento en redes y en activos de generación como para almacenamiento a nivel de usuario final, solo se diferencian en la potencia que los dispositivos pueden aportar:

- Volantes de inercia: Es un sistema de almacenamiento mecánico consistente en un disco metálico que comienza a girar cuando una máquina eléctrica le aplica un par motor para, a continuación, intentar frenar el volante con un par resistente conservando la energía eléctrica

Estudio de la conductividad protónica de membranas compuestas de Polieter-éter-cetona sulfonadas y MOF de base de hierro para pilas de combustible.

en forma cinética. El volante y la máquina eléctrica tienen un eje de rotación común, por lo que el control de la máquina eléctrica permite controlar al volante de inercia.

- Baterías: Es un dispositivo que almacena energía en compuestos químicos capaces de generar carga eléctrica. Los tipos de baterías más conocidos son las pilas de plomo-ácido, las de ion de litio o las de níquel-cadmio. Las principales ventajas de las baterías son su rápida respuesta y su facilidad de instalación.
- Pilas de combustible de hidrogeno (Se desarrollarán más detenidamente más adelante).

TECNOLOGIA DEL HIDROGENO EN APLICACIONES ENERGETICAS

El carbón y el petróleo no solo se utilizan para generar electricidad, sino como combustible para todo tipo de máquinas y vehículos. Es por esto que es necesario encontrar un combustible que pueda ser un sustituto de dichos combustibles fósiles, y que además no suponga una fuente de contaminación, es decir, un combustible verde. El elemento que mejor cumple estas condiciones es el hidrogeno, ya que su combustión produce solamente vapor de agua.

El problema que presenta el hidrogeno es su coste y dificultad de producción. A pesar de ser uno de los elementos más abundantes de la Tierra, el hidrógeno no es fácil de obtener, ya que no se encuentra de forma aislada en la naturaleza, sino que se genera a partir de otras sustancias que lo contienen, entre ellos el agua, el carbón y el gas natural. La mejor forma de producirlo sería obtenerlo directamente del agua, para lo cual sería necesario llevar a cabo un proceso denominado electrólisis, que consiste en la descomposición de las moléculas de agua (H_2O), en oxígeno (O_2) e hidrógeno (H_2). Sin embargo, este un proceso es demasiado costoso para el que se necesita mucha energía eléctrica para alimentar los electrolizadores. Debido a estas complicaciones, el hidrógeno gris es el más utilizado en la actualidad, el cual sigue proviniendo de combustibles fósiles.

Otra de las mayores ventajas que presenta el hidrogeno es su fácil almacenamiento en comparación a las otras formas de almacenar energía. Podemos destacar tres formas de almacenamiento:

- Como gas a presión: Es la forma de almacenamiento más probada y más utilizada en la actualidad. En los centros de producción de hidrógeno, el gas se comprime a 200 atmósferas y se envasa en botellas o plataformas. Desde hace unos años, con el fin de disminuir el peso de dichos envases, se va extendiendo el uso de materiales tipo «composite» poliméricos en sustitución del acero, manteniendo las mismas prestaciones y seguridad.
- En forma líquida: A presión atmosférica, el hidrógeno sólo existe en forma líquida entre 14 y 20 K (entre - 259,15 y - 253,15°C). La dificultad de mantener dichas temperaturas limita el uso de este tipo de almacenamiento, siendo solo utilizado cuando se necesita maximizar la capacidad de almacenamiento en un espacio reducido.
- En hidruros metálicos: Las reacciones químicas involucradas en los procesos de formación y descomposición de numerosos hidruros metálicos son lo suficientemente rápidas como para tenerlos en cuenta como un sistema de almacenamiento. Este sistema ofrece una alta capacidad de almacenamiento y presenta diversas ventajas de seguridad y manipulación. Sus principales desventajas son el elevado peso de los equipos y su alto precio.

Estudio de la conductividad protónica de membranas compuestas de Polieter-éter-cetona sulfonadas y MOF de base de hierro para pilas de combustible.

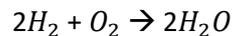
En cuanto a las aplicaciones del hidrogeno podemos destacar las industriales, como para fabricar amoniaco y otros productos; así como en la industria llantera y electrónica. También es importante en la fabricación de vidrio y acero, así como para la elaboración de herramientas de corte a alta velocidad. El hidrógeno como combustible puede usarse mediante su uso directo o utilizarse de forma eficiente en una celda de combustible. Esta última opción es la que más llama la atención para una aplicación masiva del hidrógeno, debido a las altas eficiencias en la transformación de la energía química del hidrógeno en energía eléctrica.

La tecnología de las celdas de combustible ya está desarrollada y estos dispositivos convierten la energía química de un combustible en energía eléctrica. El interés de la celda de combustible con membrana polimérica es que utiliza como combustible el hidrógeno, como oxidante el oxígeno del aire y como electrolito una membrana con conducción protónica, que son las membranas que analizaremos en esta memoria.

PILAS DE COMBUSTIBLE

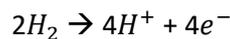
FUNDAMENTOS

En una escala molecular, las colisiones entre las moléculas de hidrogeno y las moléculas de oxígeno producen una reacción, es decir, las moléculas de hidrogeno se oxidan produciendo agua y una corriente eléctrica.

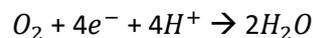


Sin embargo, para entender cómo la reacción entre el hidrogeno y el oxígeno produce una corriente eléctrica, debemos considerar dos reacciones independientes teniendo lugar en cada electrodo, es decir, una en el ánodo y otra en el cátodo.

En el caso de una pila de electrolito acido, en el ánodo se ioniza el hidrógeno, liberando electrones y creando iones H^+ , es decir, protones.



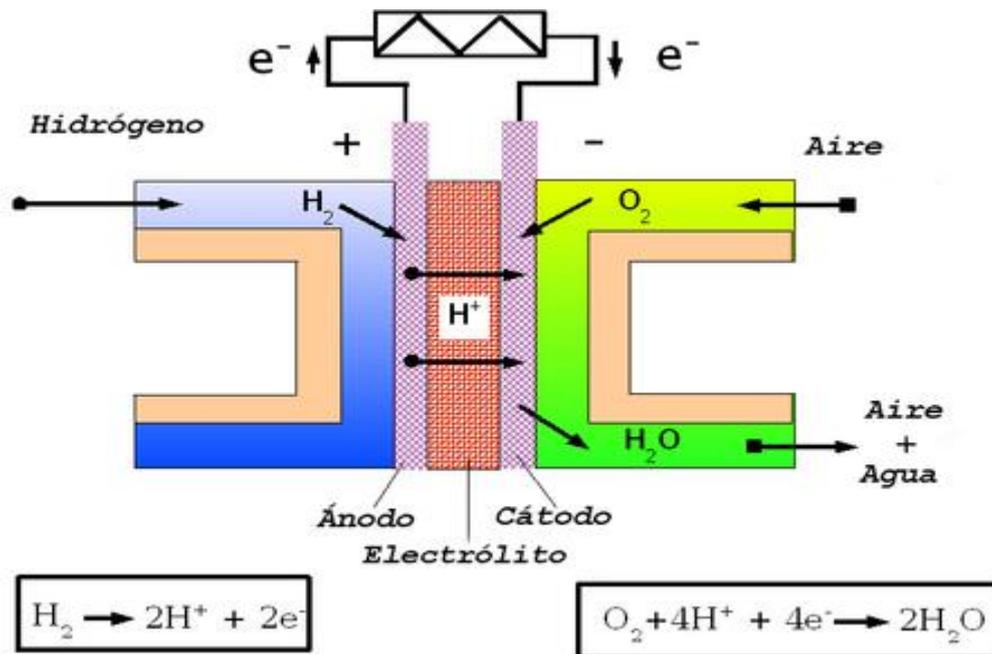
En el cátodo, el oxígeno reacciona con los electrones obtenidos del ánodo y con los iones H^+ , formando agua.



Lo interesante sobre estas reacciones es que entre el ánodo y el cátodo se encuentra una membrana que solo conduce los protones, es decir, son membranas de intercambio de protones, conocidas como electrolitos en las pilas de combustible. Esto hace que los iones H^+ si pasen a través de la membrana, pero los electrones no podrán pasar a través de ella. Entonces se ven obligados a pasar a través de un circuito eléctrico externo, que es donde se produce la electricidad (Figura 1).

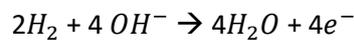
Estudio de la conductividad protónica de membranas compuestas de Polieter-éter-cetona sulfonadas y MOF de base de hierro para pilas de combustible.

Figura 1. Reacciones en el electrodo y flujos de carga para una pila de combustible de electrolito ácido

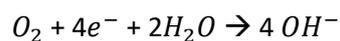


Fuente: <http://webpersonal.uma.es/~MARINO/piladehidrogeno.htm>.

En el caso de una pila de combustible de electrolito alcalino, las reacciones son algo diferentes pero el fundamento es el mismo. En el ánodo, los iones hidroxilo OH⁻ reaccionan con el hidrógeno, liberando energía y electrones, además de producir agua.



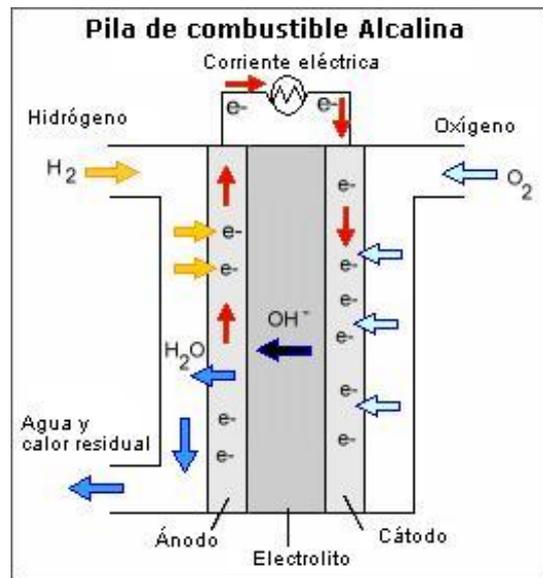
En el cátodo, el oxígeno reacciona con los electrones y el agua, formando nuevos iones hidroxilo OH⁻ que podrán volver a ser utilizados en el ánodo.



En este caso, la membrana debe ser capaz de transmitir los iones hidroxilo OH⁻, sin dejar pasar a los electrones, los cuales deberán pasar a través del circuito eléctrico externo (Figura 2).

Estudio de la conductividad protónica de membranas compuestas de Polieter-éter-cetona sulfonadas y MOF de base de hierro para pilas de combustible.

Figura 2. Reacciones en el electrodo y flujos de carga para una pila de combustible de electrolito alcalino



Fuente: Vega, P. "Modelado de pila de carbonato fundido". Disponible en <http://bibinq.us.es/proyectos/abreproy/20459/fichero/PFC.pdf>.

Por otro lado, para que la reacción pueda tener lugar, es necesario aportar una cierta energía de activación (Figura 3). Sin embargo, si la probabilidad de que las moléculas tengan suficiente energía es baja, entonces la reacción se producirá de manera lenta.

Figura 3. Diagrama de energía para una reacción química exotérmica



Fuente: <https://www.quimicas.net/2015/10/ejemplos-de-reaccion-exotermica.html>.

Estudio de la conductividad protónica de membranas compuestas de Polieter-éter-cetona sulfonadas y MOF de base de hierro para pilas de combustible.

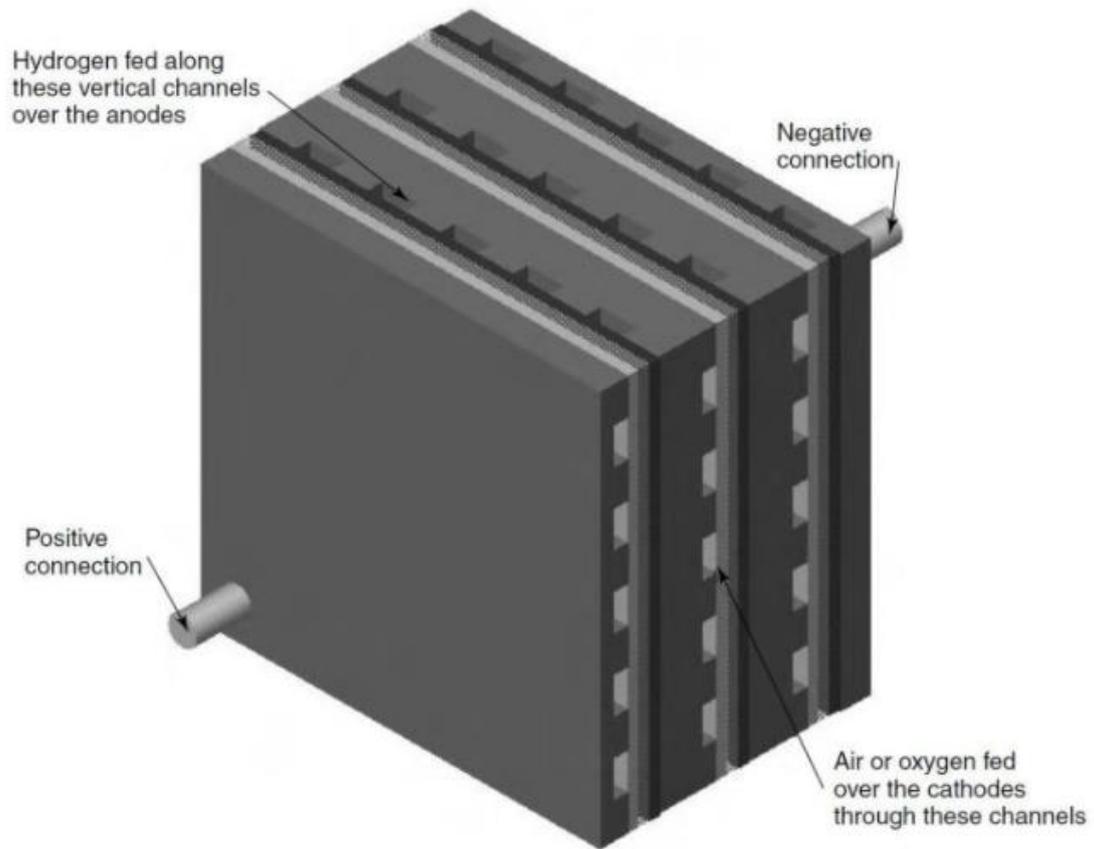
Para poder tratar con las reacciones que se produzcan de manera lenta, podemos adoptar tres estrategias. Podemos utilizar catalizadores, aumentar la temperatura o aumentar el área de los electrodos. Las dos primeras pueden ser aplicadas a cualquier reacción química. Sin embargo, la tercera es únicamente aplicable a las pilas de combustible. Esto se puede observar en las pilas de combustible de electrolito alcalino, donde la reacción entre el hidrogeno y los iones OH^- debe tener lugar en la superficie del electrodo, donde los electrones producidos tienen que ser expulsados. Claramente, la velocidad de reacción será proporcional al área del electrodo. Sin embargo, la propia área del electrodo no es la única preocupación, ya que también debemos tener en cuenta la superficie efectiva, la cual se incrementa teniendo un electrodo poroso.

Otro problema importante es el voltaje que puede generar una pila de combustible. En la Figura 4 podemos observar la gráfica del voltaje en función de la densidad de corriente para una pila de combustible a baja temperatura y podemos observar que el voltaje se encuentra en torno a 0'7 V. Esto sucede por 4 causas principales.

- Pérdidas por activación: Son causadas por la lentitud de las reacciones que tienen lugar en el electrodo, explicado anteriormente.
- Pérdidas por penetración de combustible y corriente eléctrica interna: Aunque el electrolito solo debería transportar iones a través de la membrana, siempre será posible que una cierta cantidad de combustible se cuele, así como un flujo de electrones.
- Pérdidas Óhmicas: Estas pérdidas se deben a la propia resistencia del flujo de electrones a través de los materiales de los electrodos y las diferentes interconexiones que existen. Además, también se debe a la resistencia del flujo de iones al pasar a través del electrolito.
- Pérdidas por transporte de masa y por concentración: Se producen como resultado de la variación en la concentración de los reactivos al mezclarse con el combustible en la superficie de los electrodos, la cual se produce a su vez por la incapacidad de transportar los suficientes reactivos a la superficie del electrodo, lo cual se refiere a las pérdidas por transporte de masa.

Estudio de la conductividad protónica de membranas compuestas de Polieter-éter-cetona sulfonadas y MOF de base de hierro para pilas de combustible.

Figura 5. Stack de tres células



Fuente: https://www.researchgate.net/figure/Pile-a-combustible-68-a-cellule-a-combustible-a-hydrogene-schema-de_fig5_321796305.

Estudio de la conductividad protónica de membranas compuestas de Polieter-éter-cetona sulfonadas y MOF de base de hierro para pilas de combustible.

TIPOS

Dejando a un lado los problemas de fabricación y coste de materiales, los mayores problemas técnicos de las pilas de combustibles son las reacciones lentas y las dificultades actuales del hidrógeno como combustible. Por ello, se han diseñado diferentes tipos de pilas de combustibles diferenciadas, entre otras cosas, por el electrolito que utilizan.

En la Tabla 1 se recogen los principales tipos de pilas de combustible con sus principales características.

<i>Tipo de pila de combustible</i>	<i>Ion móvil</i>	<i>Temperatura de funcionamiento</i>	<i>Aplicaciones</i>	<i>Catalizador</i>	<i>Componentes en los que se basa la pila</i>	<i>Combustibles compatibles</i>
<i>Alcalina</i>	OH^-	50-200°C	Vehículos espaciales	Platino	Carbón	H_2
<i>Membrana de intercambio de protones</i>	H^+	30-100°C	Vehículos y móviles Sistemas de cogeneración	Platino	Carbón	H_2 Metanol
<i>Metanol directo</i>	H^+	20-90°C	Sistemas electrónicos móviles de baja potencia funcionando largos periodos de tiempo	Platino	Carbón	Metanol
<i>Ácido fosfórico</i>	H^+	220°C	Sistemas de cogeneración de 200kW	Platino	Carbón	H_2
<i>Carbonato fundido</i>	CO_3^{2-}	650°C	Sistemas de cogeneración medianos y grandes	Níquel	Acero inoxidable	H_2 CH_4
<i>Óxido sólido</i>	O^{2-}	500-1000°C	Sistemas de cogeneración de todos los tamaños	Perovskita	Cerámica	H_2 CH_4 CO

Tabla 1. Propiedades de diferentes tipos de pilas de combustible

Estudio de la conductividad protónica de membranas compuestas de Polieter-éter-cetona sulfonadas y MOF de base de hierro para pilas de combustible.

De todos los tipos de pila de combustible vamos a destacar la pila de combustible con membrana de intercambio de protones, también conocida como PEMFC. De ella podemos destacar que utiliza membranas delgadas de polímeros como en Nafión® o el SPEEK (las cuales veremos en detalle más adelante) con las que conduce únicamente los protones en forma de H^+ . La mayor ventaja de este tipo de pila de combustible es que puede operar a temperaturas bajas manteniendo la densidad de potencia más alta entre todas las pilas de combustible ($300-1000 \text{ mw/cm}^2$). Además, tiene como otra ventaja adicional sus rápidas capacidades de ponerse en marcha y pararse. Todo ello hace que sean de las pilas más utilizadas en el mercado.

Sin embargo, este tipo de pila de combustible también presenta ciertas desventajas como el uso de un catalizador caro como el platino, el uso de membranas fabricadas con componentes caros, se requiere una administración del agua regular y tiene una tolerancia muy pobre al monóxido de carbono (CO) y al azufre (S).

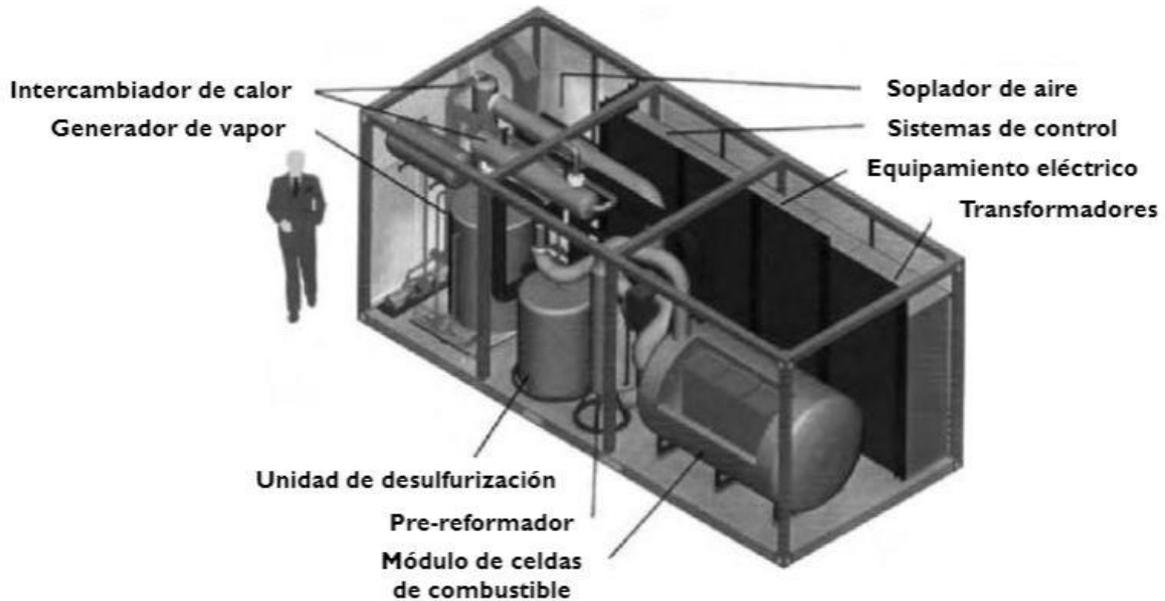
ESTRUCTURA

Las partes principales de una pila de combustible son los electrodos (ánodo y cátodo), el electrolito y las placas bipolares, las cuales ya hemos tratado anteriormente. Sin embargo, muchas otras partes toman lugar en la estructura de una pila de combustible, las cuales son conocidas como 'equilibrio de la planta (BOP, balance of plant)'.

En las pilas de combustible de alta temperatura utilizadas en sistemas de cogeneración, el Stack de pilas de combustible es bastante pequeño en comparación a todo el sistema (Figura 6). El aire y el combustible tienen que circular por tuberías ayudados por el uso de compresores, los cuales suelen ir acompañados de intercoolers. A parte, la corriente eléctrica obtenida de una pila de combustible se obtiene en corriente continua, por lo que se necesitara un regulador de voltaje. También hay que tener en cuenta el sistema de almacenamiento de hidrogeno, y en caso de que se use otro tipo de combustible, se necesitará un sistema de procesamiento del combustible. Por razones de seguridad, también serán necesarias diversas válvulas de control, así como reguladores de presión, además de controladores que sean capaces de coordinar las diferentes partes del sistema. Por último, para las pilas de combustible grandes y medianas será necesario un sistema de refrigeración, así como humidificadores para uno o ambos reactivos.

Estudio de la conductividad protónica de membranas compuestas de Polieter-éter-cetona sulfonadas y MOF de base de hierro para pilas de combustible.

Figura 6. Diseño de un sistema de cogeneración basado en una pila de combustible de 100 kW



Fuente: J, Larminie and, A, Dicks. (2003). "Fuel Cell Systems Explained". Capítulo 1, Wiley.

IMPACTO MEDIOAMBIENTAL

Para analizar el impacto medioambiental que tienen las pilas de combustible sobre el planeta, primero debemos describir en que consiste la evaluación del ciclo de vida. En ella se realiza un análisis de las energías relevantes y de las materias primas y productos terminados, así como todas las transformaciones que puedan sufrir a lo largo de la cadena de suministro. También se cuantifica el impacto medioambiental de estas energías y estos cambios en los materiales y se califican los cambios propuestos para combatir los escenarios que nos hayan surgido en el estudio.

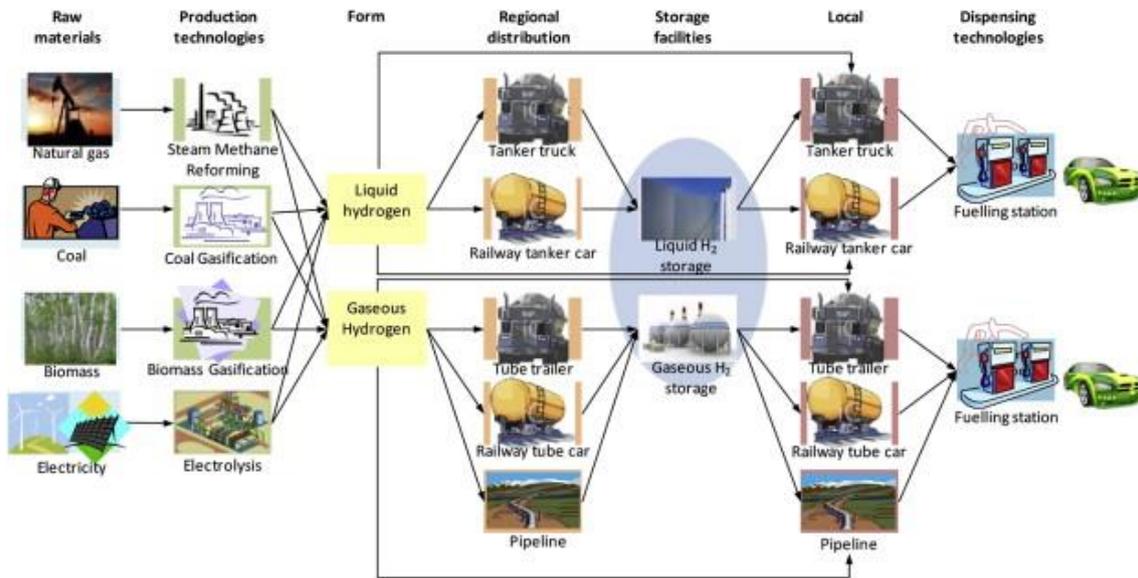
Un método útil para realizar la evaluación del ciclo de vida sería seguir los siguientes pasos:

1. Investigar la cadena de suministro desde la producción de la materia prima hasta el uso final del producto.
2. Destacar los procesos importantes, así como los flujos de energía y de masa, creando para ello distintas cadenas de suministro.
3. Identificar los procesos que consumen la mayor cantidad de energía y/o que generan las mayores cantidades de emisiones dañinas.
4. Volver a analizar los flujos de energía y de masa utilizando volúmenes de control y el principio de la conservación de la masa y energía.
5. Después de haber analizado los procesos individuales con los volúmenes de control, analizar la cadena de suministro como un único volumen de control.
6. Cuantificar los impactos medioambientales de dichos flujos.
7. Comparar las distintas cadenas de suministro.
8. Calificar cada cadena de suministro en función de sus impactos medioambientales.

Estudio de la conductividad protónica de membranas compuestas de Poliéter-éter-cetona sulfonadas y MOF de base de hierro para pilas de combustible.

Un ejemplo de este proceso sería analizar la cadena de suministro del hidrógeno como combustible utilizado en vehículos impulsados por hidrógeno (figura 7).

Figura 7. Cadena de suministro del hidrógeno aplicado a vehículos basados en el consumo de hidrógeno



Fuente: https://www.researchgate.net/figure/A-hydrogen-supply-chain-showing-different-technologies-for-producing-distributing_fig3_273524690.

MEMBRANAS POLIMERICAS COMO ELECTROLITOS

Podemos destacar tres funciones esenciales que toda membrana polimérica debe tener en la aplicación como electrolitos:

- Permitir el paso a los iones como el H^+ .
- Separar los gases reactivos que se encuentran en los dos electrodos, es decir, en el ánodo y en el cátodo.
- Ser un aislante electrónico, es decir, no permitir el paso de los electrones a través de ellas para así obligarles a pasar por el circuito eléctrico externo.

Otro punto importante sobre estas membranas es su hidratación, ya que la conductividad protónica de la membrana se ve altamente incrementada si esta está hidratada. Para ello también es necesario que los gases reactivos estén humidificados, pero sin inundar los electrodos.

También hay que tener en cuenta que la membrana también actúa como separador de los gases reactivos, por lo que la permeabilidad de la membrana a dichos gases debe ser lo más baja posible, ya que cuanto más alta sea esta, mayor caída de potencial se producirá en la pila de combustible.

Por otra parte, cuanto menor sea su espesor, se producirá una menor transferencia de agua, lo cual aumentaría el rendimiento de la pila, pero su resistencia mecánica deberá ser suficiente para no romperse al estar tratando con gases a presión.

Estudio de la conductividad protónica de membranas compuestas de Polieter-éter-cetona sulfonadas y MOF de base de hierro para pilas de combustible.

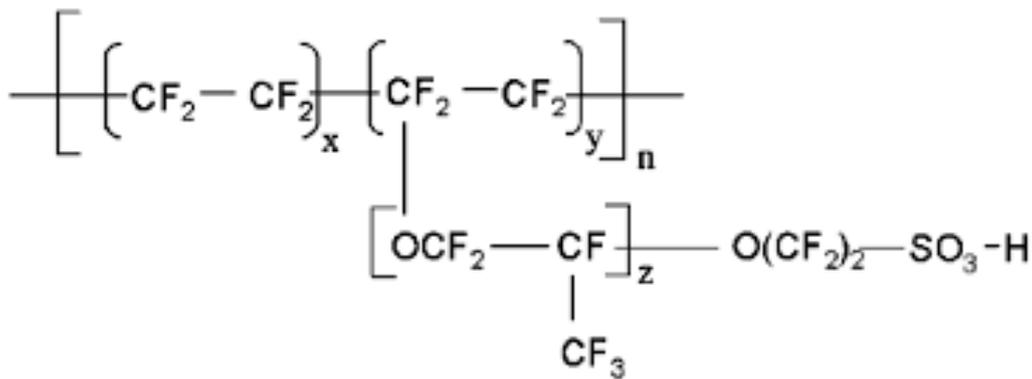
Por último, es necesario tener en cuenta el coste, ya que solo se empezaría a desarrollar esta tecnología si tuviera proyección a futuro, es decir, si aspira a producirse y comercializarse de forma masiva.

MEMBRANAS PERFLUOROSULFONADAS (NAFION®)

El Nafion® es la membrana más extensamente estudiada para el desarrollo de las PEMFC, ya que posee una alta conductividad protónica, buena resistencia mecánica, excelente estabilidad y es comercialmente asequible.

La membrana Nafion® fue desarrollada a finales de los años 60 por Dupont, y ha sido empleada en una gran variedad de sistemas electroquímicos como procesos cloro-álcali, electrolisis, sensores o pilas de combustible. La figura 8 muestra la estructura molecular del Nafion®, en la que podemos observar cómo diferentes valores de x permiten obtener membranas con diferentes pesos equivalentes. Con el tiempo, Dupont ha ido perfeccionando las membranas de Nafion® disminuyendo tanto su peso equivalente como su grosor.

Figura 8. Estructura molecular del Nafion®



Fuente: https://www.researchgate.net/figure/Chemical-structure-of-Nafion_fig3_232041484.

La excelente conductividad protónica del Nafion® (en torno a 10^{-2} S/cm) se debe a la microestructura de la membrana. Se ha teorizado con la existencia de agregados iónicos o clústers (conjunto de átomos o moléculas enlazadas), formados por los iones sulfonato y por el agua absorbida por la membrana, conectados por unos estrechos canales. Así, cuando la membrana se deshidrata, el tamaño de los clústers y de los canales que los unen disminuye, lo cual disminuye la movilidad de los protones y en consecuencia la conductividad cae. Otro modelo propone la existencia de tres fases en las cuales, los clústers iónicos y las regiones cristalinas coexisten con una tercera zona amorfa, hidrófoba y con menor contenido de agua y grupos iónicos.

Con el objetivo de aumentar su conductividad a temperaturas altas, se han abordado principalmente dos estrategias. La primera de ellas consiste en la introducción de sustancias hidrófilas que ayuden a mantener la membrana hidratada a temperaturas más elevadas. Una segunda estrategia consiste en sustituir el agua por otra sustancia o disolvente no acuoso, con un punto de ebullición mayor que el del agua, que actúe como aceptor de protones en la membrana perfluorosulfonada.

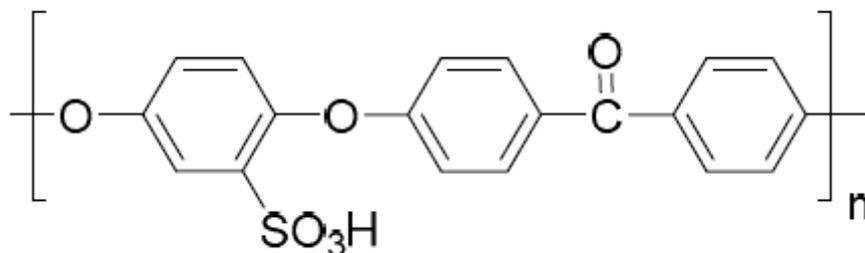
Estudio de la conductividad protónica de membranas compuestas de Polieter-éter-cetona sulfonadas y MOF de base de hierro para pilas de combustible.

El peso molecular del Nafion® no se conoce con exactitud debido a las diferencias en el procesamiento, a la morfología inicial y a que los métodos actuales para medir el peso molecular como la dispersión de la luz o la cromatografía de exclusión molecular no se pueden aplicar al Nafion® al ser este insoluble. Sin embargo, una manera de caracterizar al Nafion® es mediante su peso equivalente, el cual se define como el peso del Nafion® por grupo de ácido sulfónico, refiriéndose a su masa molecular.

MEMBRANAS DE POLIETER ÉTER CETONAS SULFONADAS (SPEEK)

Para obtener el SPEEK, hay que someter primero al PEEK (polieter éter cetona) a un proceso de sulfonación, en el cual se introducen grupos $-SO_3H$ (ácido sulfúrico concentrado el cual actúa como agente de sulfonación) directamente a las cadenas del polímero PEEK para asegurar el intercambio de iones (figura 9). La sulfonación no solo ayuda en el transporte de iones H^+ , sino que también hace más hidrófilo al polímero. Sin embargo, una gran cantidad de grupos de sulfonación en las cadenas del polímero resulta en una menor estabilidad química y mecánica.

Figura 9. Estructura molecular del SPEEK



Fuente: https://www.researchgate.net/figure/Scheme-1-The-chemical-structure-of-SPEEK_fig10_273958347.

Para conseguir mayor estabilidad química y mecánica en este material, una de las alternativas estudiadas consiste en utilizar líquidos iónicos. Estos consisten en sales conductoras las cuales son líquidas a temperaturas por debajo de los 100°C y a presión ambiente. Sin embargo, este tipo de membranas pierden conductividad y pueden resultar en el fallo de la pila en el largo plazo. Para evitarlo, se le suele añadir materiales inorgánicos como arcilla y zeolitas, así como materiales orgánicos como marcos orgánicos covalentes (COF) o marcos orgánicos metálicos (MOF), los cuales se explicarán con más detalle más adelante.

Las membranas basadas en SPEEK tienen una conductividad cercana al Nafion®, además de una temperatura de transición de vidrio alrededor de 180°C y un punto de fusión de 343°C, por lo que mejoraría la eficiencia de los sistemas que trabajen por encima de los 100°C y que utilicen Nafion®, ya que este compuesto presenta problemas al existir una variación de temperatura y de cantidad de agua.

MARCOS ORGANICOS METALICOS (MOF)

Como ya hemos comentado anteriormente, para evitar el fallo de la membrana cuando se le añaden líquidos iónicos se puede añadir, entre otros, Marcos Orgánicos Metálicos (MOF). Estos consisten en compuestos cristalinos altamente porosos, compuestos por iones metálicos y moléculas orgánicas. Presentan cierta conductividad protónica de manera que los marcos pueden mantener a los grupos ácidos para crear vías de transferencia de protones más eficientes.

Se pueden destacar dos componentes principales en los MOFs, unidades de construcción secundaria (clústers e iones metálicos) y moléculas orgánicas para crear estructuras porosas periódicas. Las diferentes combinaciones de estos elementos estructurales es lo que provoca el gran número de tipos de MOFs que existen. Además, en cada una de las variantes que se pueden crear, el átomo central de metal puede ser sustituido, dando lugar a más tipos diferentes de MOFs.

También presentan una superficie grande de poros y unas propiedades fácilmente ajustables gracias a su estructura modular. Gracias a ello, los MOFs se pueden diseñar para que sean adecuados en aplicaciones específicas.

El área específica de superficie se determina a partir del método B.E.T. desarrollado por Brunauer, Emmett y Teller. Este método permite determinar la superficie de un sólido basándose en la adsorción de un gas inerte, generalmente N_2 , a baja temperatura. Para realizar un análisis más detallado de la distribución de los poros se necesitan modelos de cálculo adicionales. El más común es el de difracción de rayos X, aunque no es posible realizar cristales de MOF con la calidad y tamaño adecuados, por ello se suele utilizar el método de la difracción de rayos X en polvo a temperatura ambiente.

Los MOFs se producen mediante diversos métodos, tanto tradicionales como otros más específicos. Entre ellos podemos destacar el uso de microondas, ultrasonidos y procesos mecano-químicos y electroquímicos.

Los MOFs están siendo estudiados para incontables aplicaciones en diferentes industrias, aunque sus aplicaciones más prometedoras son el almacenamiento de gas, la separación de gases, catálisis heterogénea, sensores químicos y biomedicina. Otra posible aplicación de las estructuras de MOF sería la purificación del aire ante sustancias tóxicas, como por ejemplo el amoníaco.

Diferentes MOFs han sido utilizados en membranas de PEEK para incrementar su conductividad y mejorar sus propiedades. Un ejemplo de ellos, son Zeolitic Imidazolate Frameworks (ZIF), que son imidazolato de cinc o de cobalto. En la figura 10 se muestra la estructura química de los ZIFs. Las membranas de PEEK/ZIFs muestran una buena estabilidad térmica y una alta conductividad protónica a temperatura por encima de los 100°C.

METODOS DE DETERMINACION DE CONDUCTIVIDAD DE MEMBRANAS

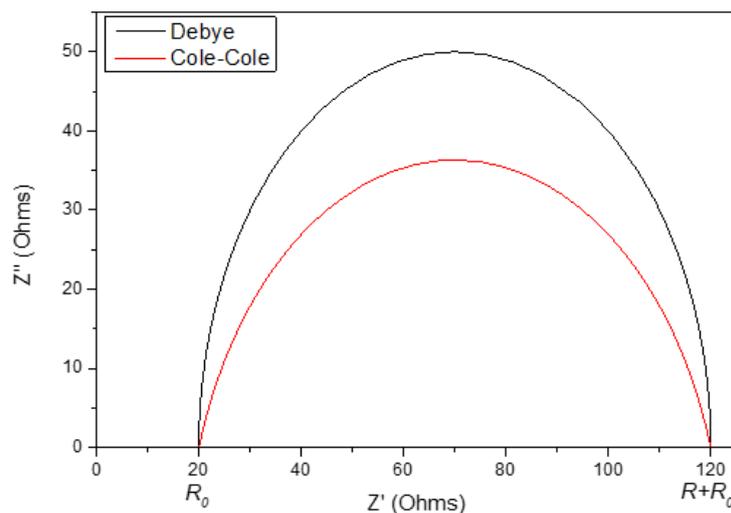
La medida de la conductividad en membranas poliméricas es una tarea compleja que depende de diferentes factores tales como la preparación de la membrana, su hidratación, tratamiento térmico humedad relativa, la presión existente entre los electrodos de medida, así como la configuración de la celda para su determinación. Existen diversos métodos para la obtención de la conductividad de las membranas que han sido estudiadas en este trabajo.

Las metodologías más empleadas para medir la resistencia de una PEM son el método de los dos electrodos (método de las dos puntas denominado así por el simple uso de dos electrodos) y el método de las cuatro puntas debido al empleo de cuatro electrodos. Mediante estos dos métodos la conductividad de la membrana es la denominada conductividad superficial ya que es obtenida en el plano (in-plane) a diferencia que la de la espectroscopia de impedancias electroquímica, como veremos más adelante, donde la muestra se encuentra entre los dos electrodos y por tanto la conductividad (resistencia) medida es a través del plano (through plane).

En la práctica, la membrana requiere generalmente la medida a través del plano, ya que se pretende obtener el valor la conductividad de los iones a través de ella, es decir, perpendicular a su área. En este sentido la determinación de la conductividad se lleva a cabo mediante la técnica de espectroscopia de impedancias electroquímica. Dicha técnica suministra un método no invasivo, es decir, no necesariamente destruye el sistema objeto de estudio, que facilita una descripción a nivel molecular de los procesos que tienen lugar en el interior de los sistemas. Esta técnica se aplica con frecuencia en membranas poliméricas, biológicas o sintéticas, además de en el estudio de interfaces entre disoluciones y sólidos o coloides.

Los espectros de impedancias obtenidos experimentalmente pueden analizarse en base a diferentes métodos alternativos. Uno de ellos consiste en el uso de un circuito equivalente, por medio del cual se representan los valores experimentales en un diagrama de Nyquist, es decir, representando la parte real de la impedancia frente a la parte imaginaria, tal y como se observa en la figura 12:

Figura 12. Diagrama de Nyquist para un comportamiento Debye y Cole-Cole.



Estudio de la conductividad protónica de membranas compuestas de Polieter-éter-cetona sulfonadas y MOF de base de hierro para pilas de combustible.

La representación característica de los diagramas de Nyquist tiene forma de semicírculo, que comienza en una resistencia en serie en un circuito equivalente R_0 , y se completa en el semicírculo corresponde a la suma de las resistencias R_0+R , que se describe el comportamiento eléctrico del material. Estos semicírculos pueden ser ideal que describe la ecuación de Debye donde el exponente es la unidad, $\alpha = 1$.

$$Z^*(\omega) = R_0 + \frac{R}{1 + RC(i\omega)^\alpha}$$

Por otra parte, cuando este exponente es menor de 1, el semicírculo se achata en un comportamiento eléctrico de tipo Cole-Cole.

En ella, puede observarse que la parte de la izquierda se corresponde con los valores a altas frecuencias, mientras que la parte de la derecha son los valores a bajas frecuencias. Por otro lado, la forma en semicírculo indica que nuestro sistema es ideal con una única constante de tiempo, para el que la impedancia disminuye conforme aumenta la frecuencia, lo cual no es cierto en general, y podemos encontrar multitud de sistemas que se comportan de manera distinta, donde se observaría que el semicírculo se encuentra achatado hacia las altas frecuencias o bien hacia las frecuencias bajas. Estos diagramas son útiles ya que nos permiten visualizar de forma rápida si nuestro sistema tiene una única constante de tiempo o por el contrario es una distribución de tiempos de relajación. Resumiendo, la representación $-Z''$ vs Z' , llamada diagrama de Nyquist, resulta ser un semicírculo que intercepta al eje de abscisas en los puntos $Z' = R_0$ ($\omega \rightarrow \infty$) y $Z' = R_0 + R$ ($\omega \rightarrow 0$), tal y como se observa en la Figura 7. La dependencia con la frecuencia del módulo de la impedancia, $|Z^*|$, denominado diagrama de Bode, es un método alternativo para obtener la resistencia a los iones de las membranas, ya que en la representación de Nyquist, $|Z^*| = R_0$ ($\omega \rightarrow \infty$) y $|Z^*| = R_0 + R$ ($\omega \rightarrow 0$).

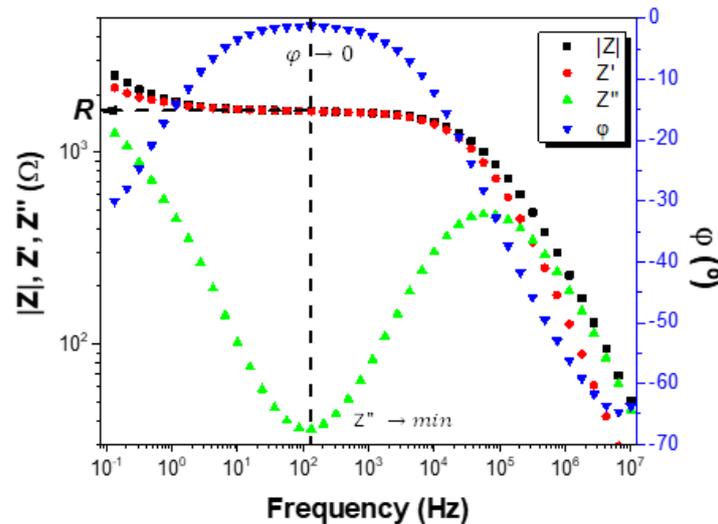
Así, la conductividad iónica (σ_{dc}) se obtendrá a partir de la determinación de R_0 y haciendo uso de la siguiente expresión

$$\sigma_{dc} = \frac{l}{R_0 S}$$

donde S y l son, respectivamente, el área de la membrana en contacto con los electrodos y su espesor.

A veces el diagrama de Nyquist no permite obtener de forma clara la resistencia de la membrana, entonces es recomendable el uso de los diagramas de Bode. Por tanto, otro tipo de análisis de los resultados experimentales es mediante el uso del denominado diagrama de Bode. Por tal diagrama se conoce al que se representa el módulo de la impedancia y la fase en función de la frecuencia (figura 13).

Figura 13. Ejemplo de diagrama de Bode



Como es habitual, $|Z|$ cae rápidamente conforme la frecuencia se incrementa, formándose un “plateau”. Por otro lado, el ángulo de fase alcanza un valor máximo ($\varphi = 0$) en el “plateau” y el valor de $|Z|$ a la frecuencia a la cual esto ocurre se corresponde con la resistencia a los iones de la membrana, R_0 . Los valores de R_0 obtenidos por ambos métodos y las conductividades obtenidas para diferentes temperaturas, usando la ecuación anterior en la que se calculaba σ_{dc} , deben ser prácticamente iguales. Así mismo, la parte real de la impedancia compleja, Z' , muestra el mismo “plateau” cuando el ángulo de fase alcanza el máximo y coincide con el “plateau” del módulo de la impedancia. En cambio, la parte imaginaria de la impedancia, Z'' , llega a un mínimo cuando la parte real de la impedancia se encuentra en el “plateau”.

Se observa la formación de un semicírculo que corresponde a una resistencia y una CPE en paralelo. El corte de la función con la abscisa significa un comportamiento resistivo y, por tanto, es posible hallar el valor de la resistencia eléctrica del circuito equivalente a partir de la resistencia real e imaginaria, es decir, $\varphi \rightarrow 0$; $|Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2}$, y, con las fórmulas desarrolladas en el último método, se puede obtener la conductividad.

Finalmente, el último método que se ha utilizado ha sido el espectro dieléctrico. Cuando el proceso eléctrico es predominantemente conductivo, la conductividad compleja es real y constante, por lo que podemos realizar el diagrama del logaritmo de la permitividad imaginaria ($\log \epsilon''$) frente al logaritmo de la frecuencia angular ($\log \omega$), en el que la parte imaginaria de la permitividad dieléctrica es lineal decreciente y, mediante el ajuste de mínimos cuadrados, podemos hallar la pendiente y la ordenada en el origen. De dicha gráfica se obtiene la recta $\log \epsilon'' = \log \frac{\sigma_{DC}}{\epsilon_{vac}} - s \log \omega$, en la que “s” se corresponde con la pendiente y de la que podemos deducir que la ordenada en el origen es igual a $\log \frac{\sigma_{DC}}{\epsilon_{vac}}$; siendo σ_{DC} la conductividad y ϵ_{vac} la permitividad en el vacío, cuyo valor es conocido ($8,8541878176 \times 10^{-14}$ F/cm).

OBJETIVOS

El diseño y la preparación de nuevos materiales con posibilidad de aplicar en sistemas de producción de energía eléctrica, como son las pilas de combustibles, es una herramienta esencial en el desarrollo de esta tecnología. Por esto, nos planteamos los siguientes objetivos:

1. La preparación de nuevas membranas compuestas por polieter-éter-cetona sulfonadas y Basolite F300® con diferentes proporciones mediante la técnica de casting.
2. Estudiar la hidratación e hinchamiento de las membranas.
3. Determinar la conductividad protónica de las membranas mediante espectroscopia electroquímica de impedancia a temperatura ambiente.
4. Estudiar la variación de la conductividad protónica de las membranas con la temperatura hasta los 160°C en condiciones hidratadas y sin hidratar.

PARTE EXPERIMENTAL

MATERIALES UTILIZADOS EN LA PREPARACIÓN DE LA MEMBRANAS.

- PEEK (FUMION E ionomers) con una capacidad de intercambio iónico (IEC) de 1.75 mmol/g fue adquirido por Fumatech GmbH (St. Ingbert, Alemania).
- N,N-dimetilacetamida (DMAc) 99.8%.
- MOF (BASOLITE-F300[®]) fueron obtenidos por Sigma-Aldrich (Sigma-Aldrich Química SL, Madrid, España)

PREPARACIÓN DE LAS MEMBRANAS

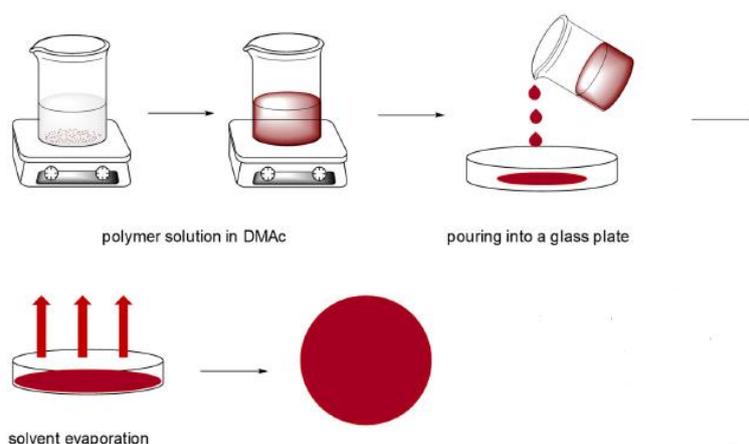
Las membranas fueron preparadas por el profesor Jorge Escorihuela de la Universitat de València. El polímero PEEK fue secado a 100°C en vacío, y posteriormente se disolvió el polímero seco en 10% en peso DMAc. Es decir, 10 g de PEEK y 90 g de DMAc. 10 g de esta disolución se añadió una cantidad de MOF (BASOLITE F300[®]), de acuerdo con la tabla siguiente:

	Masa disolución PEEK en DMAc (g)	Masa de MOF añadido (g)	% MOF
PEEK	10	0	0
PEEK-MOF1	10	0.010	1
PEEK-MOF2	10	0.020	2
PEEK-MOF3	10	0.030	3
PEEK-MOF5	10	0.050	5
PEEK-MOF7	10	0.070	7
PEEK-MOF10	10	0.100	10

Tabla 2. Composición de las membranas

Las suspensiones obtenidas se agitaron hasta obtener una mezcla homogénea, que se vertieron en una placa Petri a 80°C durante 16 horas, y posteriormente se calentó a 140°C durante 10 horas para eliminar el disolvente de las membrana. Este método es conocido como el método Casting (figura 14).

Figura 14. Método de casting para la elaboración de membranas

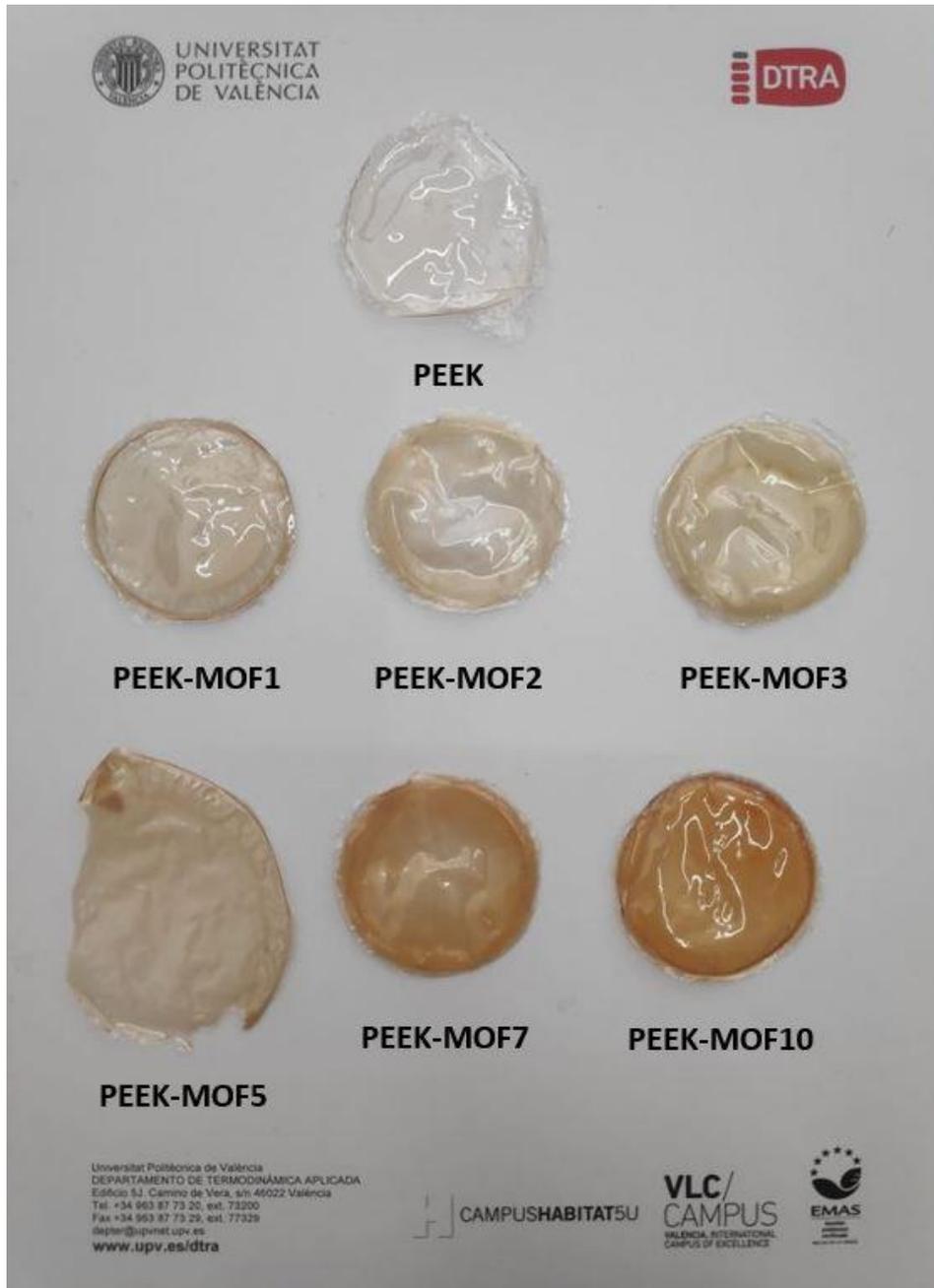


Fuente: Escorihuela, J. García, A. Compañ, V. (2020). "A Deep Insight into Different Acidic Additives as Doping Agents for Enhancing Proton Conductivity on Polybenzimidazole Membranes". Valencia.

Estudio de la conductividad protónica de membranas compuestas de Polieter-éter-cetona sulfonadas y MOF de base de hierro para pilas de combustible.

El resultado de esta metodología son membranas con espesor de alrededor de 100 μm . En la figura 15 se muestra la fotografía de las membranas utilizadas en este estudio. La membrana de PEEK es totalmente transparente, tomando un tono marrón cada vez más oscuro al aumentar la proporción de MOF en la membrana debido a la presencia de cationes de hierro (III) de color rojo.

Figura 15. Foto de las membranas



INSTRUMENTOS UTILIZADOS

- Balanza Metler AE240 con una precisión de 0'0001 g: Utilizada para medir la masa de las membranas antes y después de ser humedecidas.
- Medidor de espesor de revestimiento digital SAUTER TG 1250-0.1FN con una precisión de 0,1 μm : Utilizado para medir los espesores de las membranas.
- Nitrógeno líquido: Utilizado para realizar las rampas de temperatura indicadas más adelante.
- Espectrómetro dieléctrico de banda ancha de Novocontrol: Utilizado para medir la conductividad, ángulo phi, permitividades, etc, de las diferentes membranas en un rango de frecuencias desde 10^{-1} hasta 10^7 Hz y a diferentes temperaturas.

DIARIO DE TRABAJO

En este apartado se incluyen, en orden cronológico, todos los análisis que se han realizado para completar este trabajo:

1. Análisis de las membranas únicamente a temperatura ambiente y secas, en un rango de frecuencias desde 0'13 Hz hasta 10^7 Hz.
2. Análisis de las membranas únicamente a temperatura ambiente y húmedas, mojadas con agua destilada, en un rango de frecuencias desde 0'13 Hz hasta 10^7 Hz.
3. Análisis de las membranas únicamente a temperatura ambiente y habiendo sido depositadas en ácido sulfúrico 0.1M durante 6 días, en un rango de frecuencias desde 0'13 Hz hasta 10^7 Hz. Antes de introducir las membranas en la maquina y después de haberlas sumergido en el ácido, las superficies de las membranas han sido lavadas con agua destilada y han sido secadas.
4. Análisis de las membranas, realizando una primera rampa de temperaturas desde 20°C hasta 160°C haciendo una medida cada 20°C en un rango de frecuencias desde 1'15 Hz hasta 10^7 Hz. Después una segunda rampa desde 160°C directamente hasta 20°C sin realizar ninguna medida y una última rampa de temperaturas desde 20°C hasta 160°C haciendo una medida cada 20°C en un rango de frecuencias desde 1'15 Hz hasta 10^7 Hz. Este proceso se realizó para cada una de las membranas, las cuales se encontraban húmedas, mojadas con agua destilada, antes de introducirlas para realizar la primera rampa.

DISCUSIÓN

En este apartado se procederá a exponer y comentar los distintos resultados que se han obtenido a lo largo de los diferentes análisis que se han realizado.

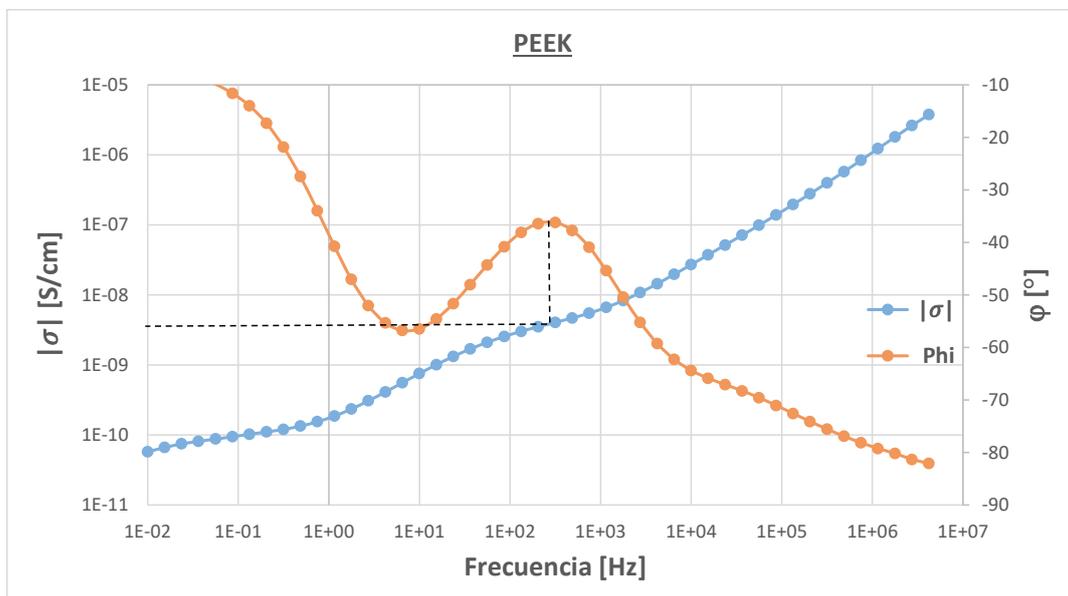
COLOR DE LAS MEMBRANAS

Ante la imposibilidad de realizar una microscopía óptica de las membranas para poder observar cómo está distribuido el MOF en la membrana, podemos probar, gracias al color tan diferenciado de cada membrana, que cuanto más porcentaje de MOF tiene una membrana, más se oscurece esta debido al hierro que presenta (figura 15).

ESTUDIO DE LAS MEMBRANAS SECAS Y A TEMPERATURA AMBIENTE

Las membranas SPEEK con MOF presentan todas una conductividad del orden de magnitud entre 10^{-8} y 10^{-9} S/cm, tal y como se puede observar en la figura 16. Esto se debe a que las membranas están secas y, como se ha explicado anteriormente en la introducción, las membranas necesitan estar humedecidas para poder transportar de manera más eficiente los iones y así tener mayor conductividad. Cabe recordar que la conductividad se tomaba en el punto en el que el ángulo phi tiende a 0 (las gráficas de las membranas se encuentran en el anexo).

Figura 16. Diagrama de Bode para la membrana PEEK seca y a temperatura ambiente



ESTUDIO DE LAS MEMBRANAS A TEMPERATURA AMBIENTE CON MEMBRANAS HUMEDECIDAS CON AGUA DESTILADA

En este caso, las membranas se depositaron en agua destilada para humedecerlas y así, en teoría, aumentar sus conductividades. En cuanto al grado de agua absorbido, la fórmula que se ha utilizado ha sido: $\text{Grado agua absorbida} = \frac{P_h(g) - P_s(g)}{P_s(g)} \times 100$; siendo P_h el peso de las membranas húmedas con agua destilada en gramos y P_s el peso de las membranas secas en gramos, antes de ser pasadas por agua destilada.

En este estudio, se tomaron medidas del peso de las membranas antes de sumergirlas en agua destilada y después de 120 horas estando sumergidas (tabla 3).

	PEEK	PEEK - MOF1	PEEK - MOF2	PEEK - MOF3	PEEK - MOF5	PEEK - MOF7	PEEK - MOF10
Grado agua absorbida 120h (%)	35,12	24,42	12,67	21,06	15,04	18,54	14,02

Tabla 3. Grado de absorción de agua en las membranas

Las membranas absorben agua, disminuyendo la cantidad absorbida en función de la cantidad MOF añadido en la membrana, siendo mayor cantidad de agua absorbido la membrana de PEEK. La cantidad de agua absorbida en las membranas con MOF rondan entre los 12 al 25% en peso.

Otro suceso importante que es necesario destacar es el grado de hinchamiento de las membranas, para el cual se ha utilizado la fórmula: $\text{Grado de hinchamiento} = \frac{e_h - e_s}{e_s} \times 100$; siendo e_h el espesor de las membranas húmedas y e_s el espesor de las membranas secas.

Al contener más agua el espesor debería aumentar, pero esto nos es lo que ocurre en tres de las membranas (tabla 4). Esto se debe a un error de medición debido a que las membranas no tienen el mismo espesor en toda su superficie, por lo que el espesor se midió lo más céntrico posible de la membrana y haciendo una media de los aproximadamente 20 valores que se tomaron.

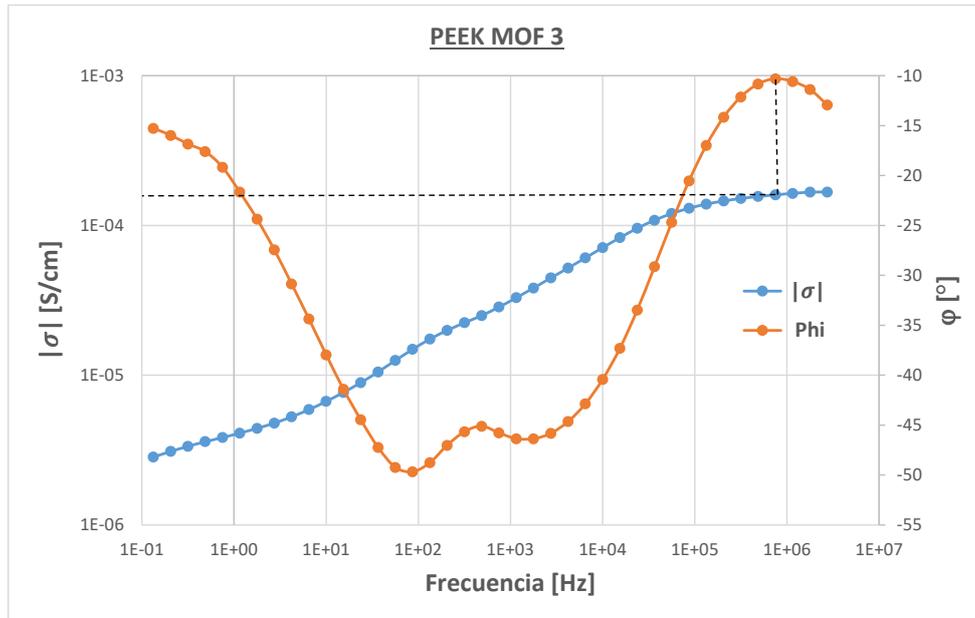
	PEEK	PEEK - MOF1	PEEK - MOF2	PEEK - MOF3	PEEK - MOF5	PEEK - MOF7	PEEK - MOF10
Grado de hinchamiento (%)	9,91	7,14	7,41	-4,00	0,00	-11,63	2,86

Tabla 4. Grado de hinchamiento de las membranas

Estudio de la conductividad protónica de membranas compuestas de Polieter-éter-cetona sulfonadas y MOF de base de hierro para pilas de combustible.

En cuanto a la conductividad de las membranas podemos observar un aumento considerable gracias al agua alojada en los nanoporos del MOF, ya que en las gráficas obtenidas podemos observar conductividades del orden de magnitud entre 10^{-3} y 10^{-5} S/cm, tal y como se puede observar en la figura 17.

Figura 17. Diagrama de Bode para la membrana PEEK MOF 3 humedecida con agua destilada y a temperatura ambiente



ESTUDIO DE LAS MEMBRANAS A TEMPERATURA AMBIENTE CON MEMBRANAS HUMEDECIDAS CON ÁCIDO SULFURICO

La finalidad de este estudio es la de activar los grupos sulfónicos del PEEK gracias al ácido sulfúrico 0'1M para así conseguir incrementar la conductividad protónica de las membranas.

En primer lugar, comentaremos el grado de absorción que presentan las membranas al depositarlas en ácido sulfúrico 0'1M durante 6 días (tabla 5). La manera de calcular al grado de absorción es similar al caso del agua destilada, la única variación es que, en vez de ser el peso de las membranas húmedas con agua destilada, es el peso de las membranas después de absorber el ácido sulfúrico.

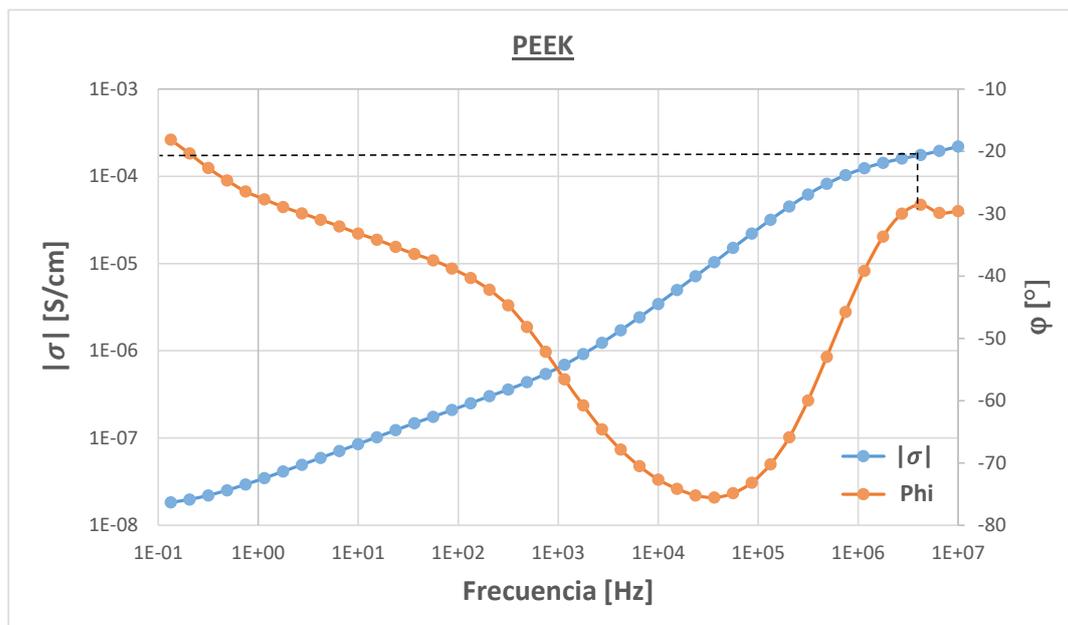
	PEEK	PEEK - MOF1	PEEK - MOF2	PEEK - MOF3	PEEK - MOF5	PEEK - MOF7	PEEK - MOF10
Grado ácido sulfúrico absorbido (%)	9,43	9,20	8,36	9,04	6,94	6,91	5,56

Tabla 5. Grado de absorción con ácido sulfúrico 0.1 M.

Podemos observar como todos los valores son positivos, lo que indica que todos ellos han absorbido la disolución de ácido sulfúrico 0'1 M, y con unos valores entre 5 y 10% de absorción, menor que en la absorción de agua destilada.

En cuanto a la conductividad, podemos observar unos valores algo superiores a los obtenidos en el análisis anterior, manteniendo unos valores del orden de magnitud entre 10^{-3} y 10^{-5} S/cm, al haber activado los grupos sulfónicos hallados en las membranas, como se puede observar en la figura 18.

Figura 18. Diagrama de Bode para la membrana PEEK humedecida con ácido sulfúrico y a temperatura ambiente



Estudio de la conductividad protónica de membranas compuestas de Polieter-éter-cetona sulfonadas y MOF de base de hierro para pilas de combustible.

Una posible duda que podría surgir después de haber observado el comportamiento de las membranas en estos tres primeros análisis a temperatura ambiente es por qué se toma el ángulo que tiende a cero a frecuencias altas, es decir, a la derecha de las gráficas, habiendo, en la mayoría de las gráficas de las membranas, un ángulo que se acerque más a cero a frecuencias bajas, es decir, a la izquierda de las gráficas.

Esto se debe a que a frecuencias bajas se produce mucha movilidad de iones presentes en la membrana, a los cuales podemos llamar impurezas. Cabe recordar que la frecuencia es la inversa del tiempo transcurrido, por lo que cuanto menor sea la frecuencia, mayor será el tiempo transcurrido.

La conductividad de las membranas que han sido sumergida en una disolución de ácido sulfúrico 0'1 M es de mismo orden de magnitud que las membranas sumergidas en agua destilada. Las membranas se vuelven a sumergir en abundante agua destilada durante varias semanas para eliminar el rastro de ácido sulfúrico en el seno de la membrana para realizar el estudio de espectroscopia de impedancia a temperatura variable.

ESTUDIO DE LAS MEMBRANAS A DIFERENTES TEMPERATURAS

Este análisis es el más interesante de todos, ya que se puede observar cómo afecta la temperatura a la conductividad de las membranas humedecidas con agua.

En primer lugar, estudiaremos tanto el grado de evaporación que sufren las membranas como su grado de deshinchamiento. El experimento consistió en realizar las medidas de espectroscopia electroquímica de impedancia en isotermas de 20 a 160°C (cada 20°C), y posteriormente se repitieron las medidas en isotermas de 20 a 160°C (cada 20°C). Se determinó el peso antes de realizar las medidas de espectroscopia de impedancia, y después de las medidas, con el objetivo de determinar el grado de evaporación de las membranas.

El grado de evaporación se refiere al porcentaje de masa que ha perdido la membrana, acto que podemos asociar a la evaporización del agua que estaba alojada en los nanoporos de la membrana al aumentar la temperatura por encima de los 100°C. La fórmula utilizada en este caso es la misma que hasta ahora habíamos utilizado, es decir, $\text{Grado evaporización} = \frac{P_h(g) - P_s(g)}{P_s(g)} \times 100$; siendo P_h el peso de las membranas húmedas con agua destilada en gramos, antes de variar la temperatura y P_s el peso de las membranas “secas” en gramos, después de haber variado la temperatura (tabla 6).

	PEEK	PEEK - MOF1	PEEK - MOF2	PEEK - MOF3	PEEK - MOF5	PEEK - MOF7	PEEK - MOF10
Grado de evaporación (%)	23,15	25,99	22,59	44,62	23,58	28,01	30,89

Tabla 6. Grado de evaporación de las membranas PEEK-MOF en la medida

Como podemos observar, todas las membranas pesan menos después de haber variado la temperatura, lo cual podemos asociar a la pérdida de agua al haberse evaporizado.

Por otra parte, el grado de deshinchamiento indica la pérdida de espesor que ha sufrido la membrana al haber perdido agua. Se calcula de la misma manera que el grado de hinchamiento, es decir, $\text{Grado de deshinchamiento} = \frac{e_h - e_s}{e_s} \times 100$. La única diferencia es que ahora la membrana pasa de estar húmeda a estar “seca” y no al revés (tabla 7).

	PEEK	PEEK - MOF1	PEEK - MOF2	PEEK - MOF3	PEEK - MOF5	PEEK - MOF7	PEEK - MOF10
Grado de deshinchamiento (%)	14,58	24,53	3,85	20,83	21,21	15,00	17,46

Tabla 7. Grado de deshinchamiento de las membranas PEEK-MOF en la medida

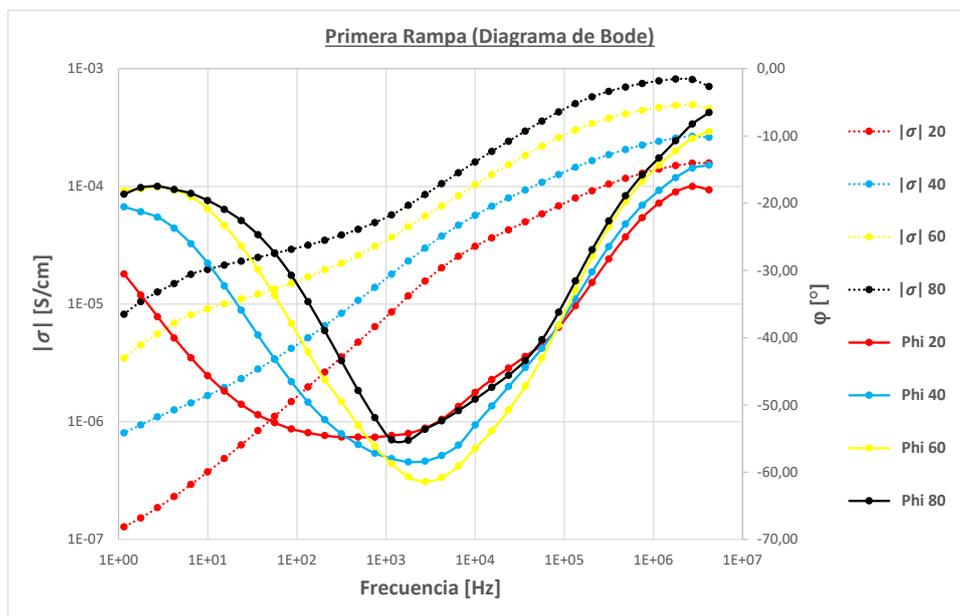
Estudio de la conductividad protónica de membranas compuestas de Polieter-éter-cetona sulfonadas y MOF de base de hierro para pilas de combustible.

En este caso, todos los espesores han decrecido, aunque aún hay algún valor incoherente como el del PEEK – MOF2, en el que prácticamente no ha variado su espesor. Esto se puede deber al error de imprecisión a la hora de tomar las medidas de los espesores de las membranas que he explicado anteriormente.

Ahora pasaremos a analizar los datos de conductividades que hemos obtenido de las diferentes rampas de temperatura que hemos realizado.

En la primera rampa las membranas se encontraban humedecidas por agua destilada, lo que aumenta sus propiedades conductivas en gran medida. Gracias a la figura 19 se puede observar cómo desde temperatura ambiente hasta los 80°C tiene un comportamiento muy similar, aumentando ligeramente la conductividad protónica conforme avanza la temperatura.

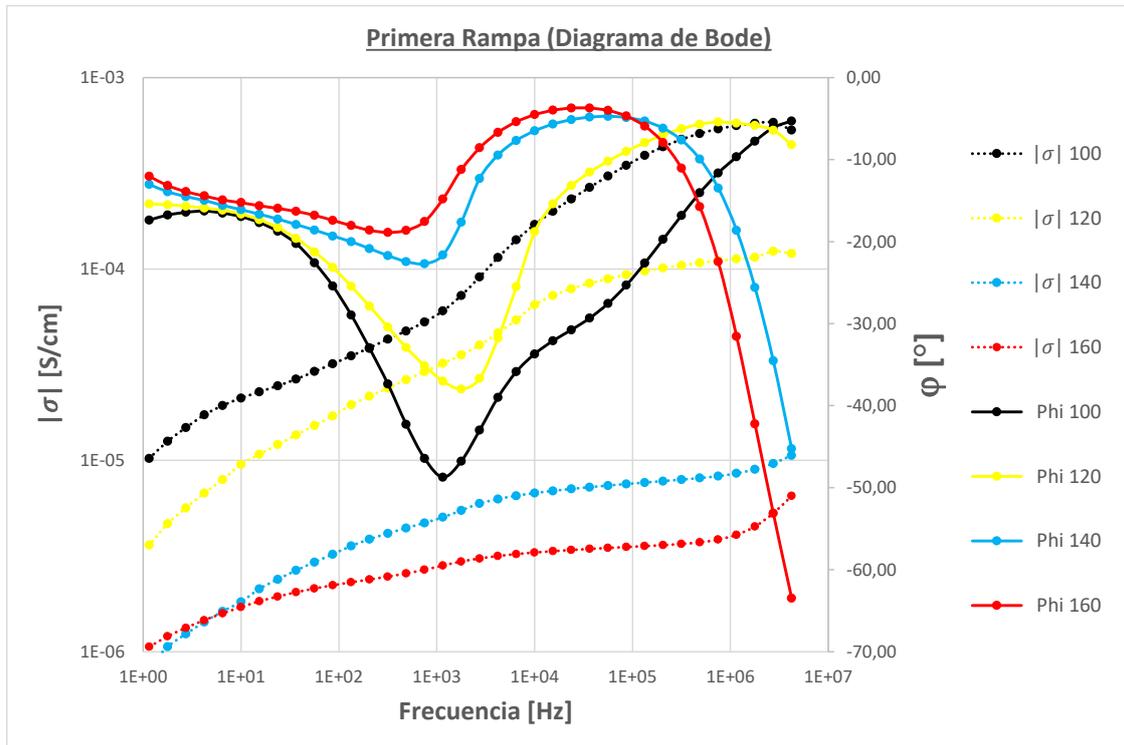
Figura 19. Diagrama de Bode para la membrana PEEK en la primera rampa a temperaturas bajas



Una vez llega a los 100°C, el comportamiento de la membrana empieza a decaer, así como a mostrar un comportamiento diferente al que había mostrado hasta ahora (figura 20). Esto se debe a que a los 100°C el agua se evapora y la conductividad de las membranas empieza a disminuir.

Estudio de la conductividad protónica de membranas compuestas de Polieter-éter-cetona sulfonadas y MOF de base de hierro para pilas de combustible.

Figura 20. Diagrama de Bode para la membrana PEEK en la primera rampa a temperaturas altas



La conductividad DC, σ_{DC} , de la membrana se considera el valor del módulo de la conductividad compleja, $|\sigma|$, cuando el ángulo phi tiende a cero, $\sigma_{DC} = |\sigma|(\varphi \rightarrow 0^\circ)$. La energía de activación de la conductividad se determina mediante la ecuación de Arrhenius.

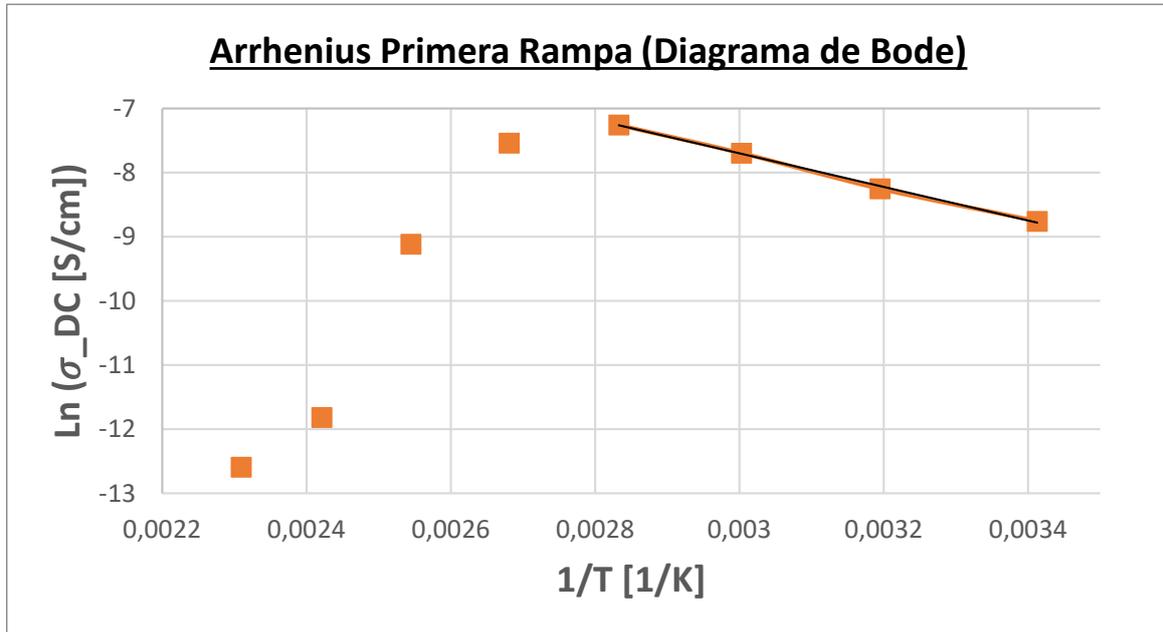
$$\ln(\sigma_{DC}) = A - \frac{E_a}{RT}$$

siendo E_a la energía de activación de la conductividad, R la constante universal de los gases perfectos, y A un factor pre-exponencial (figura 21).

Para obtener la pendiente de esta gráfica se deben coger todos los puntos posibles que proporcionen una recta decreciente, siendo estos los puntos unidos por una línea naranja y siendo la línea negra la línea de tendencia de dichos puntos, de los cuales obtenemos la pendiente.

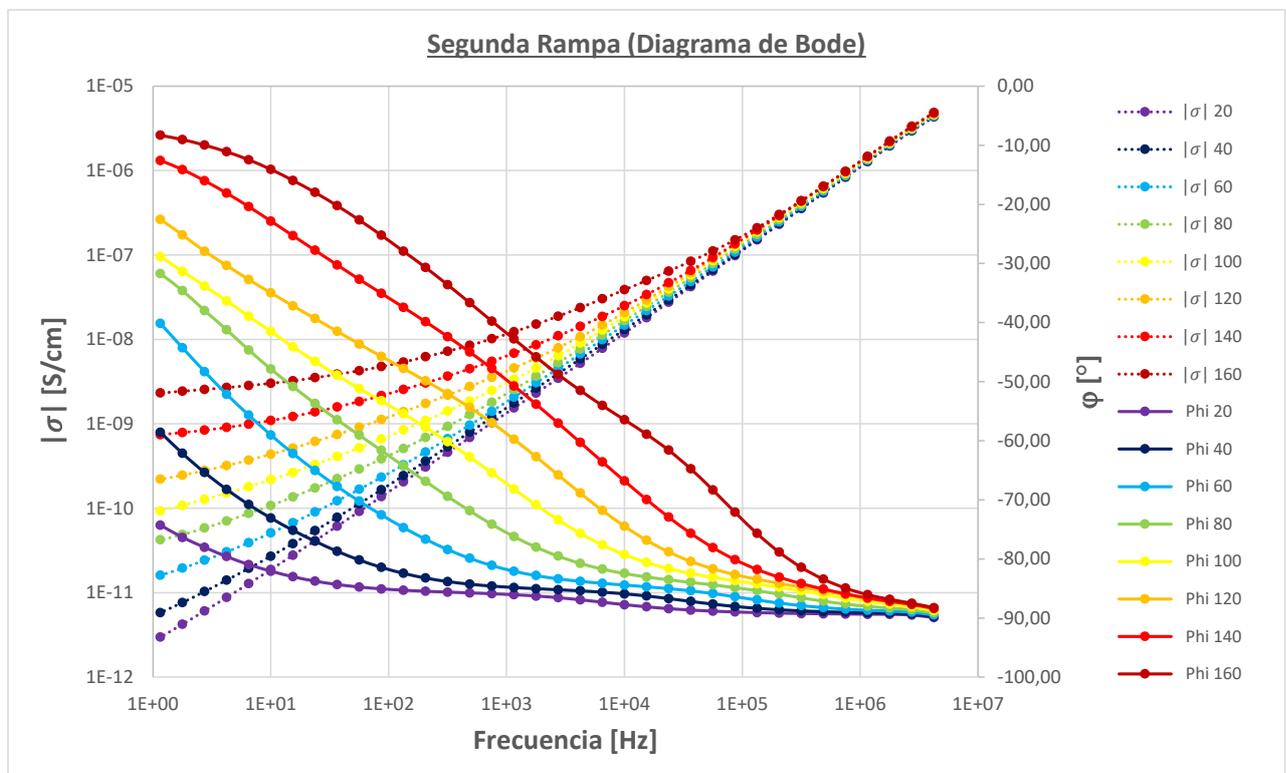
Estudio de la conductividad protónica de membranas compuestas de Polieter-éter-cetona sulfonadas y MOF de base de hierro para pilas de combustible.

Figura 21. Diagrama de conductividades calculadas por diagrama de Bode para calcular la energía de activación de la membrana PEEK en la primera rampa



Para el análisis la segunda rampa, se toma la suposición de que el agua se ha evaporado en la primera rampa, y ello explica la caída en las prestaciones de las membranas.

Figura 22. Diagrama de Bode para la membrana PEEK en la segunda rampa

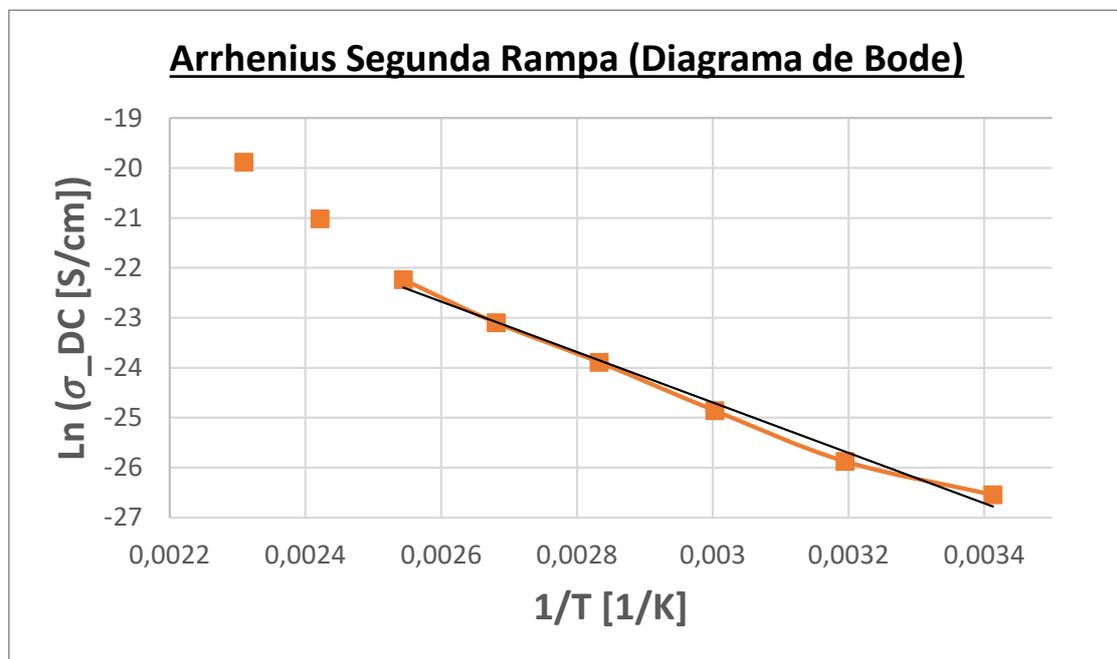


Estudio de la conductividad protónica de membranas compuestas de Polieter-éter-cetona sulfonadas y MOF de base de hierro para pilas de combustible.

En primer lugar, si se intentase realizar el diagrama de Bode para esta segunda rampa como se muestra en la figura 22, no tenemos ningún punto en el que el ángulo phi tienda a 0, por lo que este método de obtención de la conductividad no es adecuado. La explicación para esto es que, para este rango de frecuencias, no es posible obtener los puntos que nos indiquen la conductividad protónica de la membrana cuando esta se comporta como un conductor, ya que, en los rangos de frecuencia analizados, las membranas se comportan como condensadores, ya que tienden a un ángulo de -90° , en vez de a un ángulo de 0° .

Aunque este método no sea adecuado, de todas maneras, se ha calculado la energía de activación para cada membrana para así poder comparar los resultados más adelante en el apartado de conclusión (figura 23).

Figura 23. Diagrama de conductividades calculadas por diagrama de Bode para calcular la energía de activación de la membrana PEEK en la segunda rampa



El método del diagrama de Bode no es conveniente aplicarlo en estas condiciones de humedad de las membranas. El comportamiento eléctrico de las membranas es básicamente capacitivo y, sobre todo, a temperaturas bajas no llegamos a un "plateau" característico del comportamiento conductivo, que se observa a valores de ángulo phi cercanos a 0° . Por este motivo, se determina la conductividad de las membranas utilizando la parte imaginaria de la permitividad dieléctrica, $\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon''$, que se relaciona con la conductividad DC de la siguiente manera,

$$\varepsilon'' = \frac{\sigma_{DC}}{\varepsilon_0 \omega^s}$$

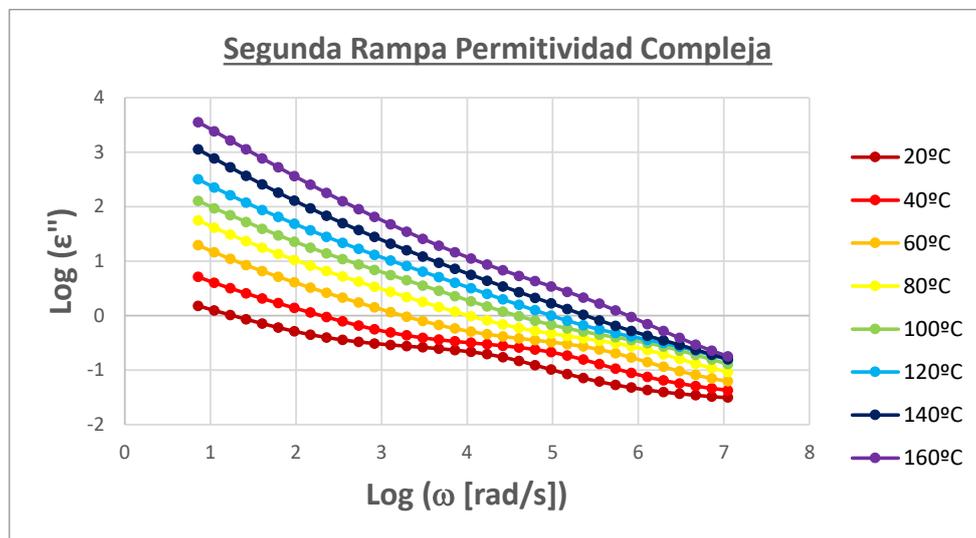
Siendo ε_0 la permitividad en el vacío, cuyo valor es $8'8541878176 \times 10^{-14}$ F/cm, ω la frecuencia angular ($\omega = 2\pi f$) y s un exponente que suele valer entre 0'5 a 1 que es indicativo de la desviación de un comportamiento ideal ($s = 1$). Con los valores de la conductividad DC podemos determinar la energía de activación de la conductividad para las membranas en condiciones secas (segunda rampa).

Estudio de la conductividad protónica de membranas compuestas de Polieter-éter-cetona sulfonadas y MOF de base de hierro para pilas de combustible.

En primer lugar, se genera una gráfica en la que se compare el logaritmo de la permitividad compleja en función del logaritmo de la frecuencia angular (figura 23). De ella se cogen una serie de puntos a frecuencias abajas que nos permitan determinar una línea de tendencia, y con su ordenada en el origen, poder determinar la conductividad a cada temperatura. Los puntos se deben coger a frecuencias bajas porque, como podemos observar en el diagrama de Bode de la segunda rampa (figura 24), cuando menor es la frecuencia, más tiende a cero el ángulo phi y, por tanto, tiene un comportamiento más parecido a una resistencia, ya que es la zona donde se produce la conductividad protónica de la membrana. Además, tiene un comportamiento lineal, el cual facilita la determinación de una línea de tendencia de la que poder obtener la ordenada en el origen.

Una vez hemos hallado la ordenada en el origen, calculamos la conductividad en S/cm con la formula $\sigma = \epsilon_0 * 10^{o.o}$, siendo ϵ_0 la permitividad en el vacío, cuyo valor es $8'8541878176 \times 10^{-14}$ F/cm, y o.o es la ordenada en el origen obtenida anteriormente para cada temperatura.

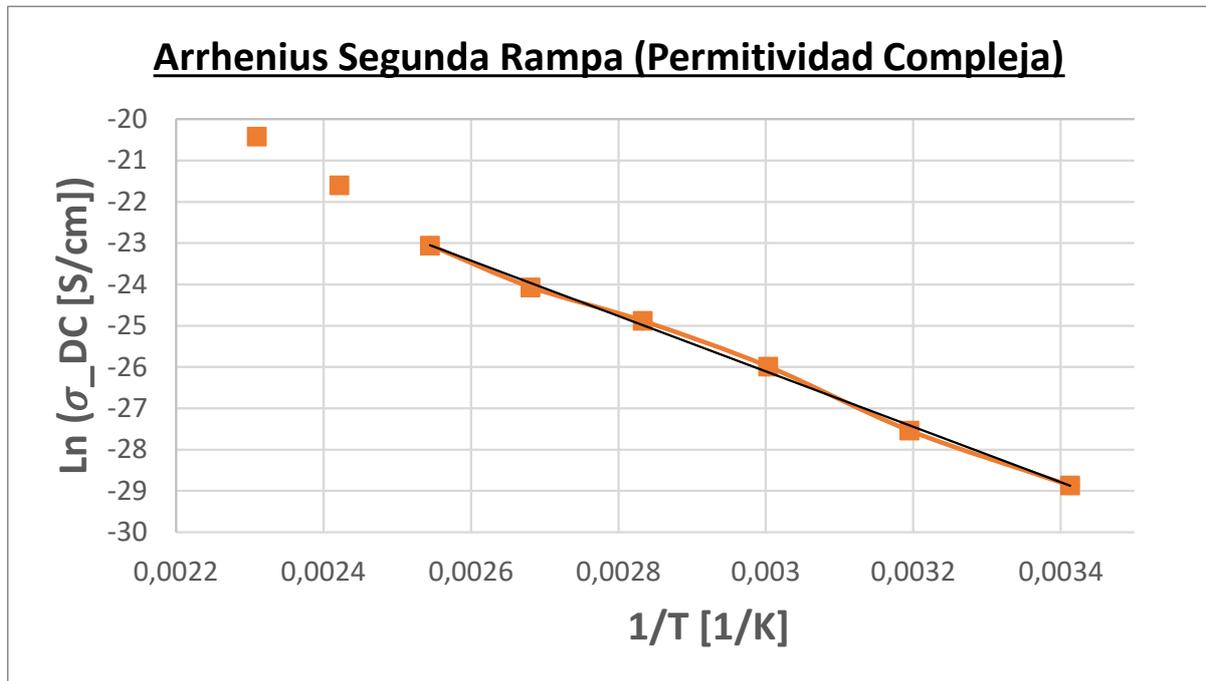
Figura 24. Diagrama de permitividades en función de la frecuencia angular de la membrana PEEK



Una vez calculadas todas las conductividades, solo habría que calcular la energía de activación mediante la ecuación de Arrhenius, como ya se ha explicado con anterioridad (figura 25).

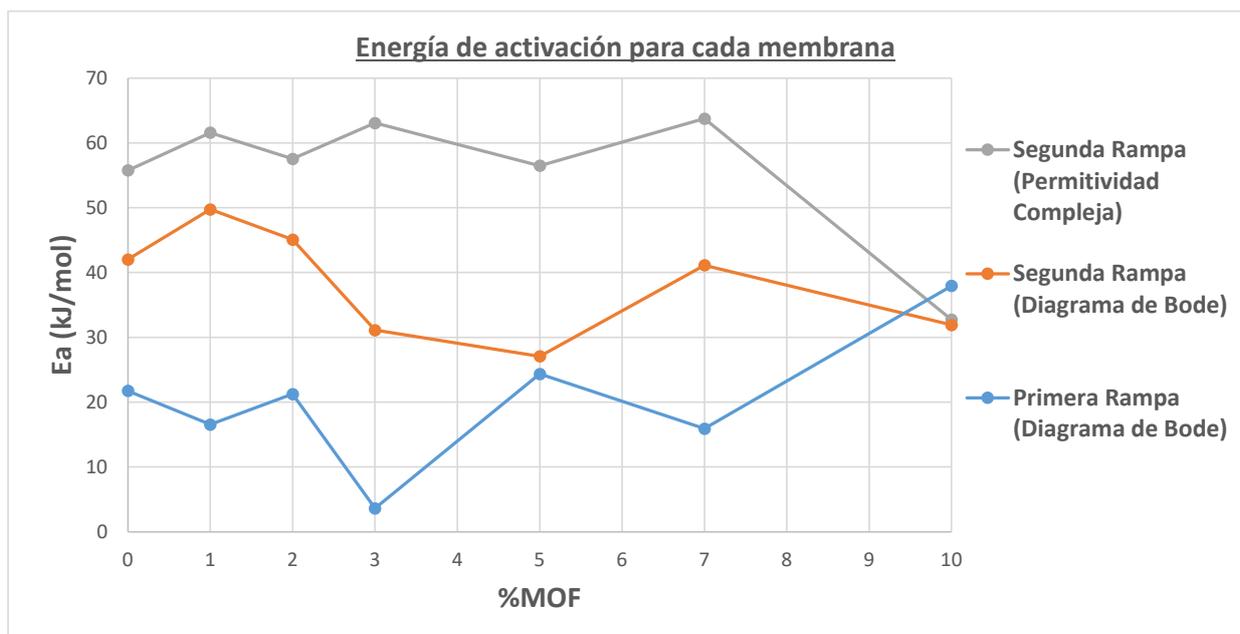
Estudio de la conductividad protónica de membranas compuestas de Polieter-éter-cetona sulfonadas y MOF de base de hierro para pilas de combustible.

Figura 25. Diagrama de conductividades calculadas por diagrama el método de permitividades para calcular la energía de activación de la membrana PEEK en la segunda rampa



Haciendo una comparación de las energías de activación de cada una de las membranas para cada una de las rampas se puede observar una clara diferencia entre las energías de activación necesarias para la primera rampa y la segunda rampa (figura 26). En todas las membranas la energía de activación necesaria para la segunda rampa es mucho mayor que en la primera rampa debido a la falta de agua en la segunda rampa, ya que, en teoría, se ha evaporizado al llegar a los 100°C en la primera rampa.

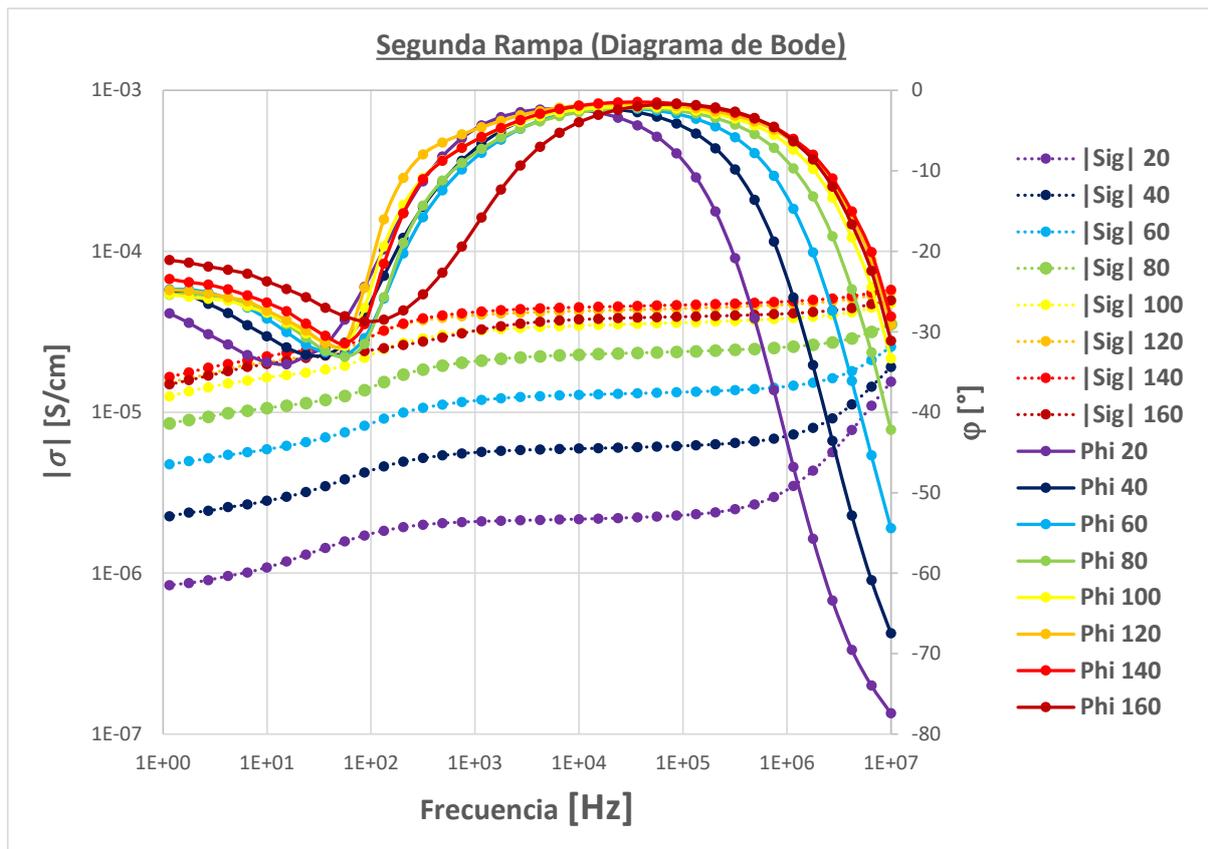
Figura 26. Energía de activación para cada membrana en las dos rampas de temperaturas y para cada método utilizado.



Estudio de la conductividad protónica de membranas compuestas de Polieter-éter-cetona sulfonadas y MOF de base de hierro para pilas de combustible.

Cabe destacar que la membrana PEEK MOF 10 presenta un comportamiento diferente. Observando la figura 26, las energías de activación de la primera y segunda rampa son las mismas. A parte, observando la figura 27, el comportamiento de dicha membrana en el diagrama de Bode para la segunda rampa es totalmente diferente al resto de membranas. Esto se debe al contenido de MOF que presenta la membrana, ya que la cantidad de nanoporos es la adecuada para que el agua alojada en ellos no se evapore en la primera rampa al llegar a los 100°C y así permitir que, al realizar la segunda rampa de temperaturas, la membrana permanezca húmeda y así conserve sus propiedades conductoras.

Figura 27. Diagrama de Bode para la membrana PEEK MOF 10 en la segunda rampa



CONCLUSIONES

Ha quedado demostrado con este Trabajo Fin de Grado que el calentamiento global es un problema actual que necesita ser abordado. Respecto al tema de estudio de este trabajo, las pilas de combustible suponen una gran alternativa para transformar la energía acumulada en forma de hidrogeno en energía eléctrica para su uso posterior.

En este Trabajo Fin de Grado se ha analizado el grado de hinchamiento y el grado de absorción de agua, así como la conductividad de una serie de membranas de Polieter-éter-cetona sulfonadas (PEEK) con diferente proporción de un MOF con hierro (Basolite F300®).

El hinchamiento de las membranas indica que absorbe más cantidad de agua cuando el porcentaje del MOF es menor. El agua absorbida puede ser eliminada por calentamiento.

Queda demostrado que con estas membranas se consiguen unas conductividades protónicas que pueden resultar competitivas en comparación a otras membranas presentes en el mercado, del orden de magnitud de 10^{-3} a 10^{-4} S/cm a temperaturas por debajo de los 100°C en condiciones húmedas. El efecto del calentamiento de las membranas por encima de los 100°C supone que estas pasan a estar secas, por lo que sus conductividades se reducen drásticamente hasta valores en torno a 10^{-10} S/cm.

Cabe destacar la membrana PEEK MOF 10, la cual presenta unas prestaciones mucho mayores que las otras membranas, hecho que se puede atribuir a la cantidad de MOF que estas presentan. En ella la conductividad no presenta una reducción importante después de haberla calentado a 160°C . Este fenómeno se puede atribuir a los nanoporos que aporta el MOF, ya que el agua alojada en ellos puede conservarse en la membrana, manteniéndola humedecida para ayudar al transporte de protones y así no pierda prestaciones conductivas, aun cuando se encuentra a temperaturas superiores al punto de ebullición del agua.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Almonacid, G. (1995-96). *“Alternativas del sistema energético actual”*. Jaén. [Fecha de consulta: 3 de mayo de 2021]. Disponible en http://www.ujaen.es/investiga/solar/07cursosolar/home_main_frame/08_lecciones/01_leccion/www/riesgos_del_sistema_energetico_a.htm.
- [2] Colaboradores de Acciona. *“Energías renovables”*. [Fecha de consulta: 3 de mayo de 2021]. Disponible en <https://www.acciona.com/es/energias-renovables/>.
- [3] Colaboradores de BBVA. *“¿Qué son las energías renovables y por qué son importantes?”*. [Fecha de consulta: 3 de mayo de 2021]. Disponible en <https://www.bbva.com/es/sostenibilidad/que-son-las-energias-renovables-y-por-que-son-importantes/>.
- [4] Colaboradores de Factorenergia. (2018). *“Energías renovables: características, tipos y nuevos retos”*. [Fecha de consulta: 3 de mayo de 2021]. Disponible en <https://www.factorenergia.com/es/blog/noticias/energias-renovables-caracteristicas-tipos-nuevos-retos/>.
- [5] Colaboradores de Iberdrola. *“Almacenamiento de energía: la clave de un futuro descarbonizado”*. [Fecha de consulta: 5 de mayo de 2021]. Disponible en <https://www.iberdrola.com/medio-ambiente/almacenamiento-de-energia-eficiente>.
- [6] Colaboradores de Red Eléctrica de España. *“Almacenamiento energético”*. [Fecha de consulta: 6 de mayo de 2021]. Disponible en <https://www.ree.es/es/red21/almacenamiento-energetico>.
- [7] Colaboradores de Acebrongroup. *“El almacenamiento de energía en las centrales hidroeléctricas de bombeo”*. [Fecha de consulta: 7 de mayo de 2021]. Disponible en <https://www.acebrongroup.com/almacenamiento-de-energia-centrales-hidroelectricas-de-bombeo/>.
- [8] Estévez, R. (2013). *“Almacenar energía comprimiendo aire”*. [Fecha de consulta: 7 de mayo de 2021]. Disponible en <https://www.ecointeligencia.com/2013/07/almacenar-energia-comprimiendo-aire/>.
- [9] Colaboradores de Twenergy. (2019). *“El almacenamiento de la energía térmica, una oportunidad para ser más eficientes”*. [Fecha de consulta: 7 de mayo de 2021]. Disponible en

Estudio de la conductividad protónica de membranas compuestas de Polieter-éter-cetona sulfonadas y MOF de base de hierro para pilas de combustible.

<https://twenergy.com/eficiencia-energetica/almacenamiento-de-energia/el-almacenamiento-de-la-energia-termica-una-oportunidad-para-ser-mas-eficientes-2337/>.

[10] Colaboradores de Pontificia Universidad Católica de Chile. “*Supercondensadores*”. [Fecha de consulta: 7 de mayo de 2021]. Disponible en <https://hrudnick.sitios.ing.uc.cl/alumno17/pasada/supercondensadores.html>.

[11] Colaboradores de Instituto Nacional de Electricidad y Energías Limpias. (2017). “*Panel 5: Almacenamiento Mecánico (Volantes de Inercia)*”. Morelos, México. [Fecha de consulta: 7 de mayo de 2021]. Disponible en https://www2.ineel.mx/taller_almacenamientoenergia/documentos/pdf/mesa5panela_tema_antecedentes_preguntas.pdf.

[12] Colaboradores de Iberdrola. “*El hidrógeno verde: una alternativa para reducir las emisiones y cuidar nuestro planeta*”. [Fecha de consulta: 10 de mayo de 2021]. Disponible en <https://www.iberdrola.com/sostenibilidad/hidrogeno-verde>.

[13] Fierro, J. “*El hidrógeno: metodologías de producción*”. Instituto de Catálisis y Petroleoquímica. [Fecha de consulta: 11 de mayo de 2021]. Disponible en http://www.fgcsic.es/lychnos/es_es/articulos/hidrogeno_metodologias_de_produccion.

[14] Alcalde, S. (2020). “*Ventajas e inconvenientes del hidrógeno como combustible alternativo*”. Echa de consulta: 12 de mayo de 2021]. Disponible en https://www.nationalgeographic.com.es/ciencia/ventajas-e-inconvenientes-hidrogeno-como-combustible-alternativo_14897.

[15] Pozo, R. (2019). “*Sistemas de Almacenamiento de Hidrógeno*”. [Fecha de consulta: 13 de mayo de 2021]. Disponible en <https://www.ariema.com/almacenamiento-de-h2>.

[16] Colaboradores de Rincón Educativo. “*Almacenamiento, transporte y distribución del hidrógeno*”. [Fecha de consulta: 13 de mayo de 2021]. Disponible en <https://www.rinconeducativo.org/es/recursos-educativos/almacenamiento-transporte-y-distribucion-del-hidrogeno>.

[17] Solorza-Feria, O. (2015). “*Hidrogeno. Aplicaciones*”. [Fecha de consulta: 14 de mayo de 2021]. Disponible en <http://www.relaq.mx/RLQ/tutoriales/hidrogeno/hidroaplicaciones.html>.

Estudio de la conductividad protónica de membranas compuestas de Polieter-éter-cetona sulfonadas y MOF de base de hierro para pilas de combustible.

[18] O'Hayre, R. Cha, S. Colella, W. Prinz, F. (2009). *"Fuel Cell Fundamentals"*. New York. John Wiley & Sons Editorial.

[19] Larminie, J. Dicks, A. (2003). *"Fuel Cell Systems Explained"*. John Wiley & Sons Editorial.

[20] Asensio, A. Peña, J. Pérez, J. Ruiz, J. Marrero, D. Núñez, P. Ballesteros, B. Canales, J. Borrós, S. Gómez, P. (2011). *"Pilas de combustible de membrana polimérica"*. Centro de Investigación en Nanociencia y Nanotecnología, Barcelona.

[21] Vásquez, R. Jurado, N. Delgado, M. (2015). *"Caracterización Eléctrica de Membranas Poliméricas PVDF/CF₃COOLi"*. Respuestas, vol. 20, no. 1, pp. 125 – 130.

[22] Espeso, I. (2015/2016). *"TFG Optimización de la medida de conductividad en membranas poliméricas para pilas de combustible"*, Universidad Carlos III de Madrid.

[23] Escorihuela, J. Narducci, R. Compañ, V. Costantino, F. (2019). *"Proton Conductivity of Composite Polyelectrolyte Membranes with Metal-Organic Frameworks for Fuel Cell Applications"*.

[24] Barjola, A. Escorihuela, J. Andrio, A. Giménez, E. Compañ, V. (2018). *"Enhanced Conductivity of Composite Membranes Based on Sulfonated Poly (Ether Ether Ketone) (SPEEK) with Zeolitic Imidazolate Frameworks (ZIFs)"*.

[25] Bisht, S. Balaguru, S. Kumar, S. Gangasalam, A. Kweon, J. (2020). *"Proton exchange composite membranes comprising SiO₂, sulfonated SiO₂, and metal-organic frameworks loaded in SPEEK polymer for fuel cell applications"*.

[26] Ru, C. Gu, Y. Na, H. Li, H. Zhao, C. (2019). *"Preparation of a Cross-Linked Sulfonated Poly(arylene ether ketone) Proton Exchange Membrane with Enhanced Proton Conductivity and Methanol Resistance by Introducing an Ionic Liquid- Impregnated Metal Organic Framework"*.

[27] Niluroutu, N. Pichaimuthu, K. Sarmah, S. Dhanasekaran, P. Shukla, A. Unni, S. Bhat, S. (2018). *"A copper-trimesic acid metal-organic framework incorporated sulfonated poly(ether ether ketone) based polymer electrolyte membrane for direct methanol fuel cells"*.

Estudio de la conductividad protónica de membranas compuestas de Polieter-éter-cetona sulfonadas y MOF de base de hierro para pilas de combustible.

[28] Da Trindade, L. Borba, K. Lima, D. Trench, A. Rey, F. Diaz, U. Longo, E. Bernardo, K. Martini, E. (2019). "SPEEK-based proton exchange membranes modified with MOF-encapsulated ionic liquid".

[29] Escorihuela, J. Garcia, A. Compañ, V. (2020). "A Deep Insight into Different Acidic Additives as Doping Agents for Enhancing Proton Conductivity on Polybenzimidazole Membranes".

[30] Butova, V. Soldatov, M. Guda, A. Lomachenko, K. Lamberti, C. (2016). "*Metal-organic frameworks: structure, properties, methods of synthesis and characterization*".

[31] Kirchon, A. Feng, L. Frake, H. Joseph, E. Zhou, H. (2018). "*From fundamentals to applications: a toolbox for robust and multifunctional MOF materials*". [Fecha de consulta: 11 de junio de 2021]. Disponible en <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2018/cs/c8cs00688a#!divAbstract>.

[32] Cespedes, G. Castro, A. "*Efectos de la Membrana de Intercambio de Protones en el Desempeño de una Celda de Combustible H₂/O₂*". La Plata, Argentina.

[33] Bermúdez, E. (2017). "¿Cuándo se terminarán las reservas de combustibles fósiles del mundo?". [Fecha de consulta: 12 de julio de 2021]. Disponible en <https://es.quora.com/Cu%C3%A1ndo-se-terminar%C3%A1n-las-reservas-de-combustibles-f%C3%B3siles-del-mundo>.

[34] Colaboradores de Naciones Unidas. (2015). "Convención Marco sobre el Cambio Climático". Disponible en <https://unfccc.int/resource/docs/2015/cop21/spa/l09r01s.pdf>.

[35] Furukawa H., Cordova K.E., O’Keeffe M., Yaghi O.M., Science, "The chemistry and applications of metal-organic frameworks" 2013, 341, 974. James S.L. Chem. Soc. Rev. "Metal-organic frameworks" 2003, 32, 276-288.

[36] J. F. Blachot, O. Diat, J. L. Putaux, A. L. Rollet, L. Rubatat, C. Vallois, M. Muller, G. Gebel, J. Membr. Sci. (2003), **214**, 31.

[37] F. Müller, C. A. Ferreira, D. S. Azambuja, C. Alemán, E. Armelin, J. Phys. Chem. B (2014), **118**, 1102.

[38] J. C. Li, Y. Wang, D. C. Ba, "Phys. Procedia" (2012), **32**, 347.

[39] A. Sacco, "Renewable Sustainable Energy Rev". 2017, **79**, 814

Estudio de la conductividad protónica de membranas compuestas de Polieter-éter-cetona sulfonadas y MOF de base de hierro para pilas de combustible.

[40] E. P. Randviir, C. E. Banks, "*Anal. Methods*" (2013), **5**, 1098.

[41] E. Barsoukov, J. R. Macdonald, "*Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications*", John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey (2005).

[42] P. M. Gomadam, J. W. Weidner, "*Int. J. Energy Res.*" (2005), **29**, 1133.

[43] Ed. J. Ross. "*Impedance Spectroscopy. Emphasizing solid materiales and systems*". Macdonald Applied Optics, Volume 28, Issue 6, March 15, 1989.

[44] Garcia-Bernabé A., Compañ V., Burguete M.I., García-Verdugo E., Karbass N., Luis S.V., Riande E. *J. Phys. Chem. C.* "Conductivity and Polarization Processes in Highly Cross-Linked Supported Ionic Liquid-Like Phases". (2010), **114**, 7303-7037.

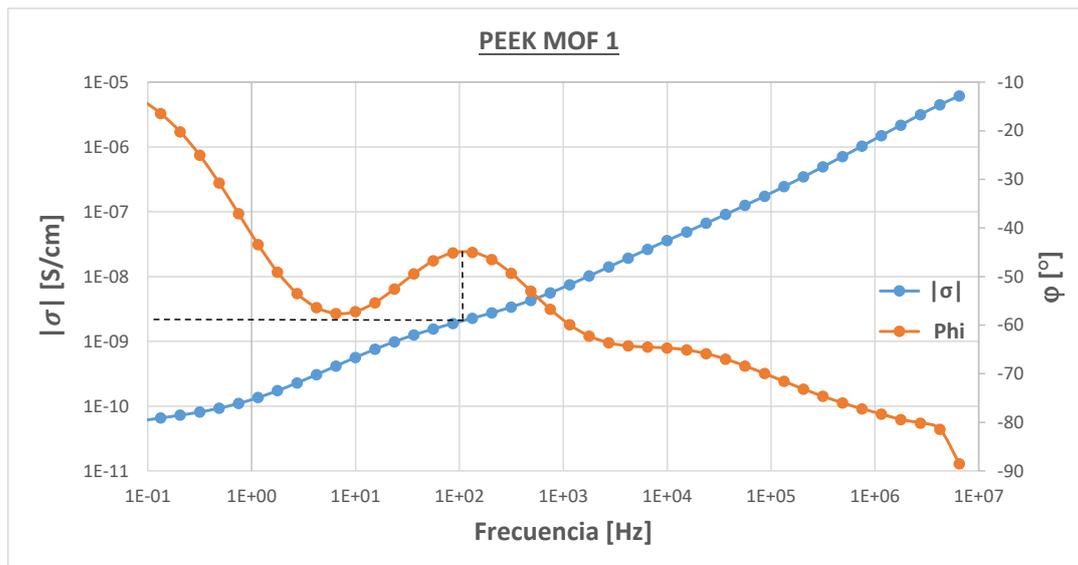
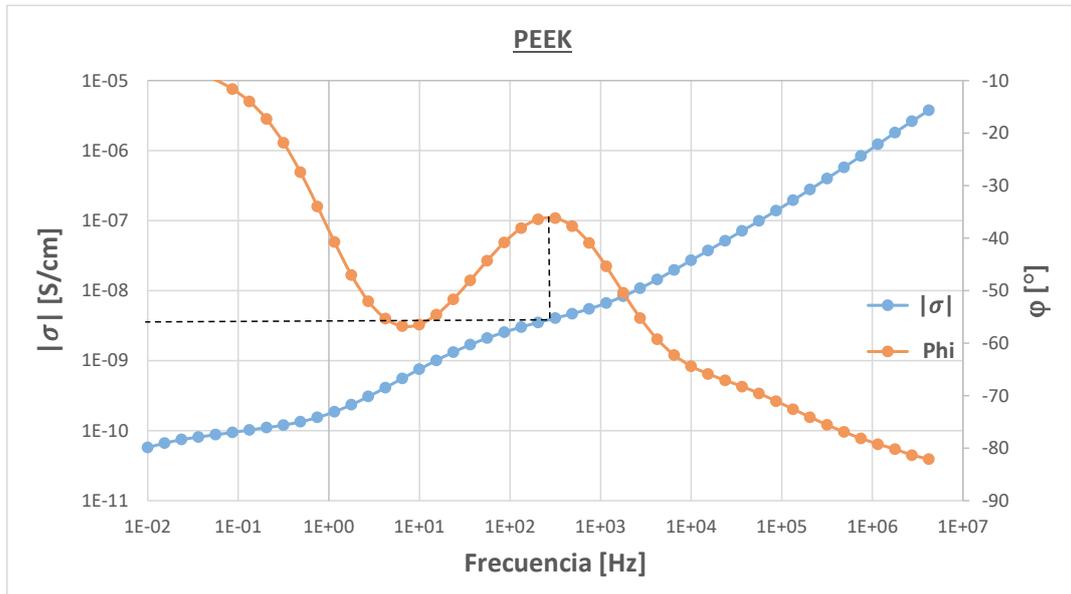
Estudio de la conductividad protónica de membranas compuestas de Polieter-éter-cetona sulfonadas y MOF de base de hierro para pilas de combustible.

PRESUPUESTO

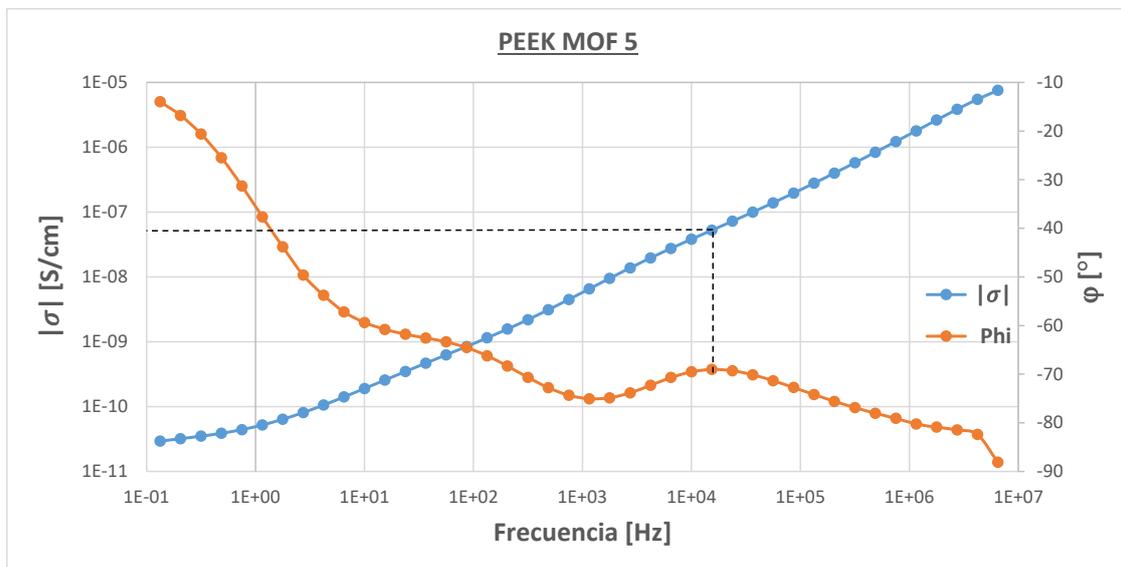
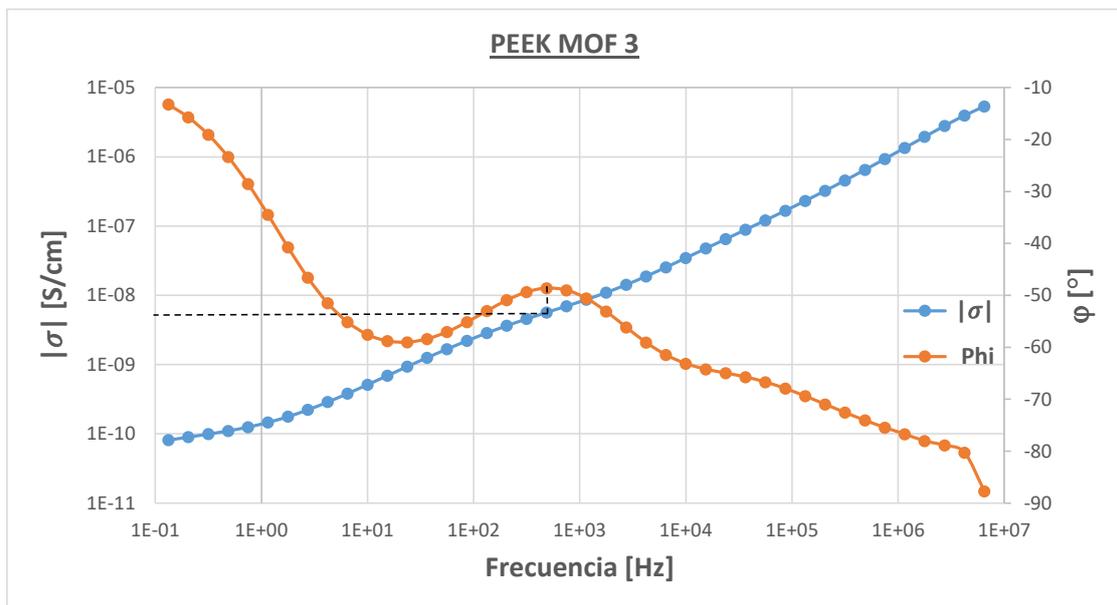
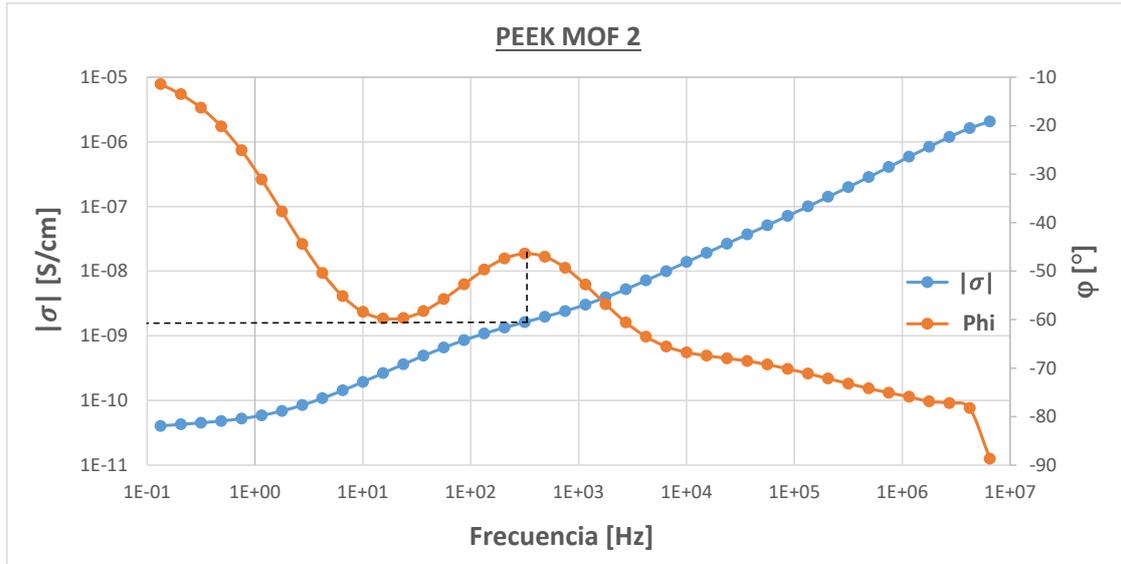
	Unidades	Cantidad	Precio unitario	Coste total
Nitrógeno líquido	Kilogramos	60	3,05 €	182,93 €
Polieter éter cetona sulfonado (SPEEK)	Gramos	7	2,00 €	14,00 €
Dimetilacetamida	Mililitros	63	0,04 €	2,79 €
Marcos orgánicos metálicos Basolite F300 (MOF)	Gramos	0,28	14,10 €	3,95 €
Laboratorio de medida de espectroscopia de impedancia	Horas	16	100,00 €	1600,00 €
Rafael Rubio Sánchez	Horas	300	15,00 €	4500,00 €
Abel García Bernabé	Horas	25	30,00 €	750,00 €
Vicente Compañ Moreno	Horas	25	30,00 €	750,00 €
Base imponible				7803,67 €
IVA (21%)				1638,77 €
Total				9442,44 €

ANEXOS

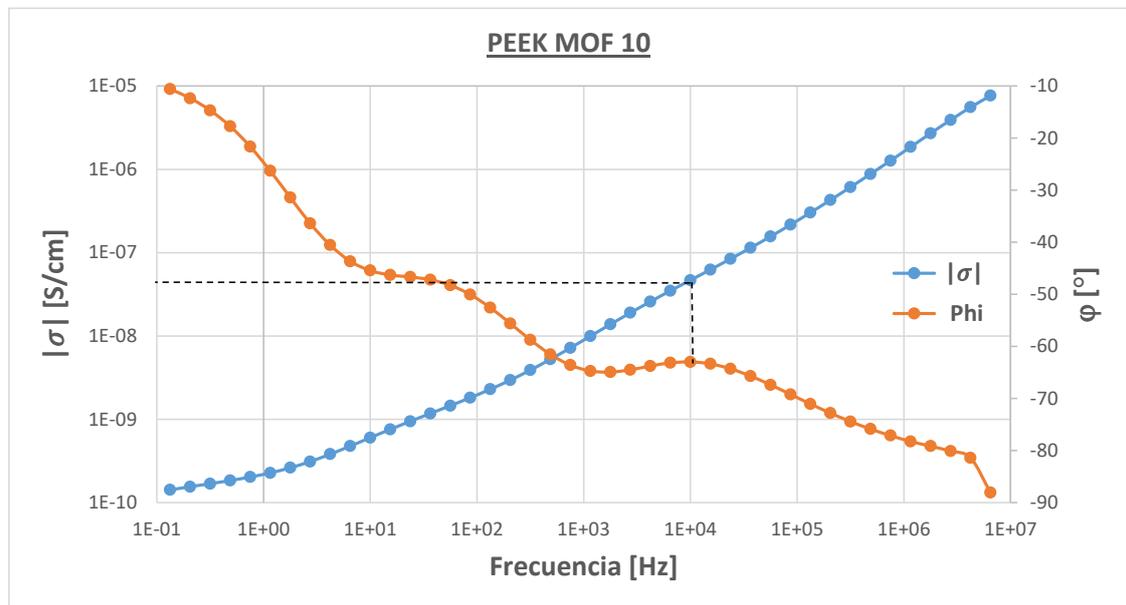
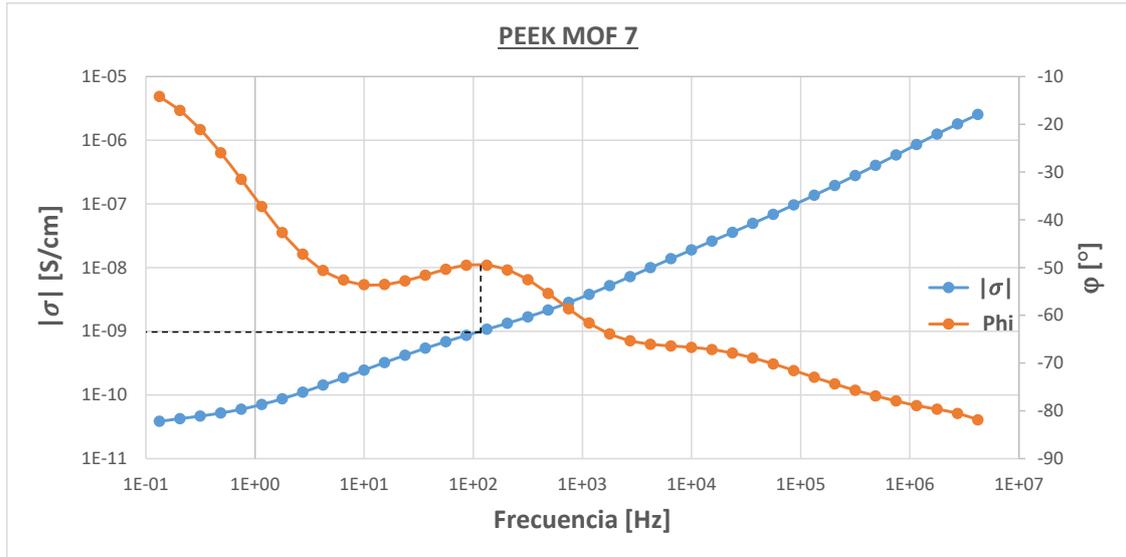
ESTUDIO DE LAS MEMBRANAS A TEMPERATURA AMBIENTE



Estudio de la conductividad protónica de membranas compuestas de Polieter-éter-cetona sulfonadas y MOF de base de hierro para pilas de combustible.

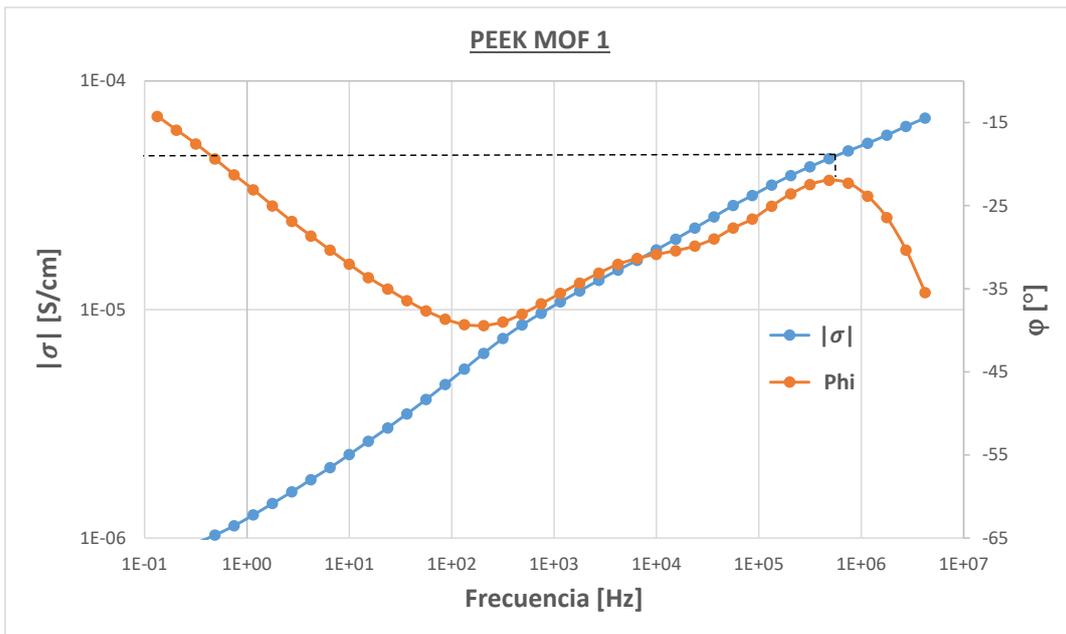
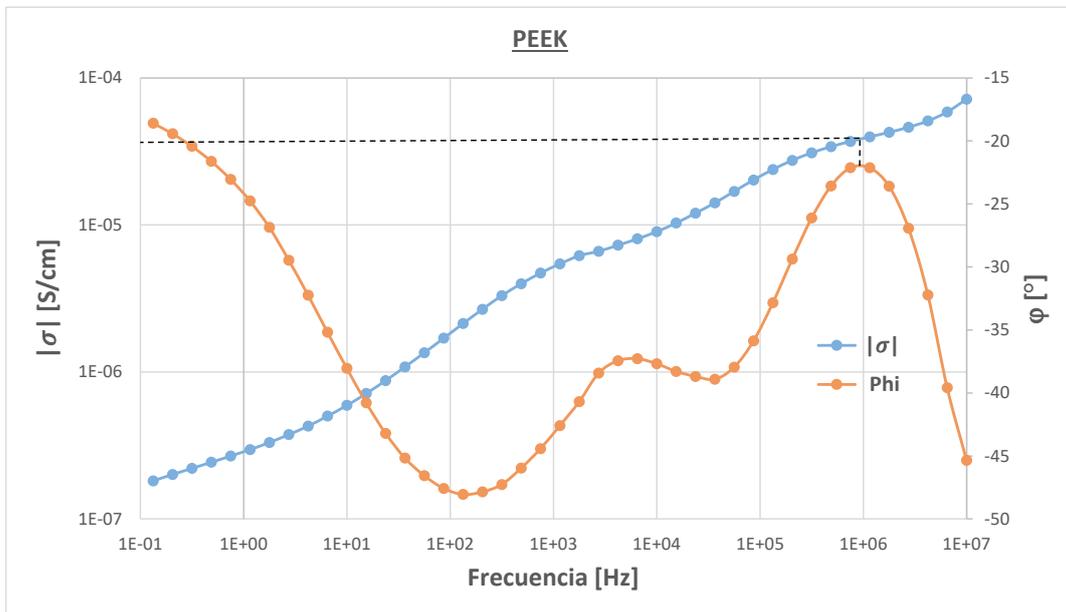


Estudio de la conductividad protónica de membranas compuestas de Polieter-éter-cetona sulfonadas y MOF de base de hierro para pilas de combustible.

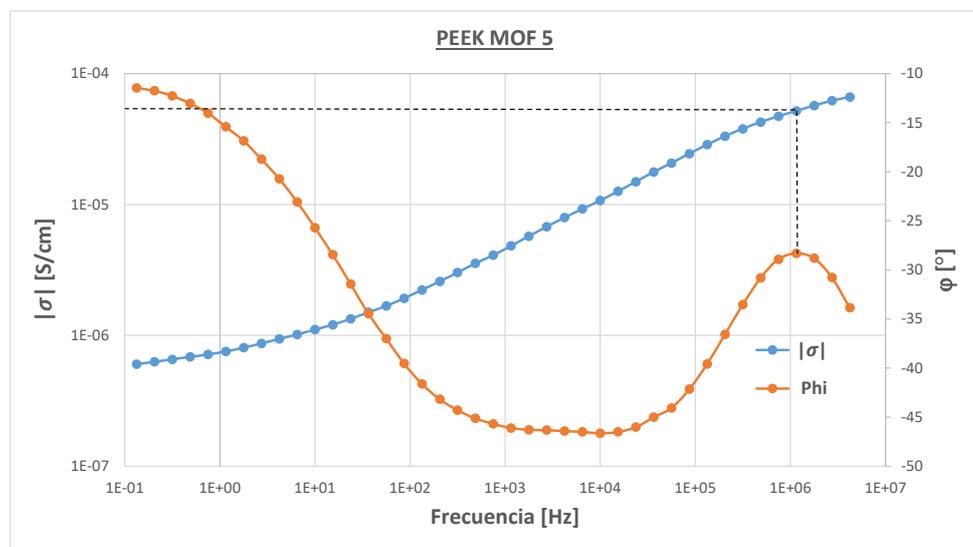
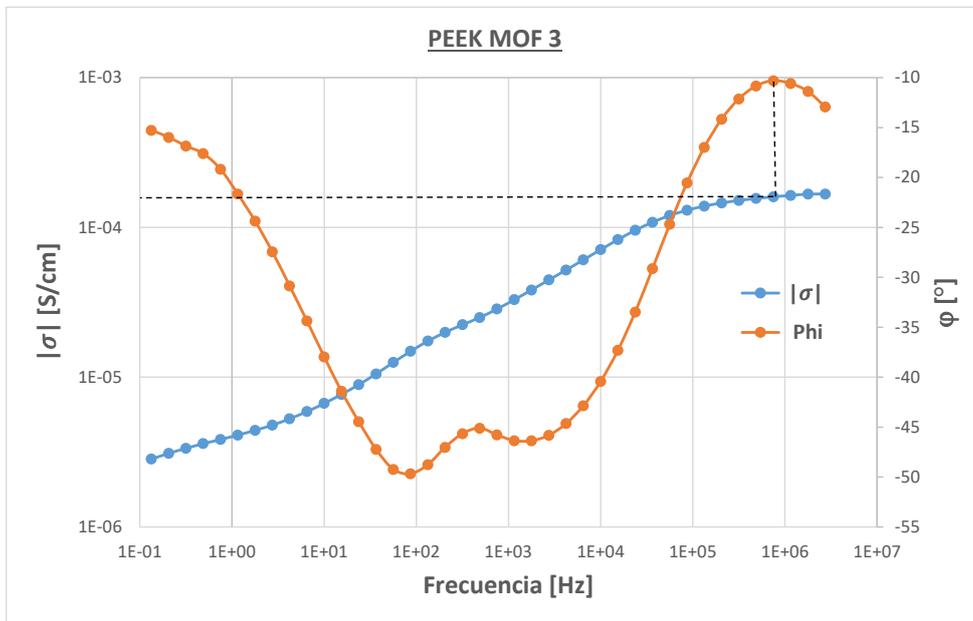
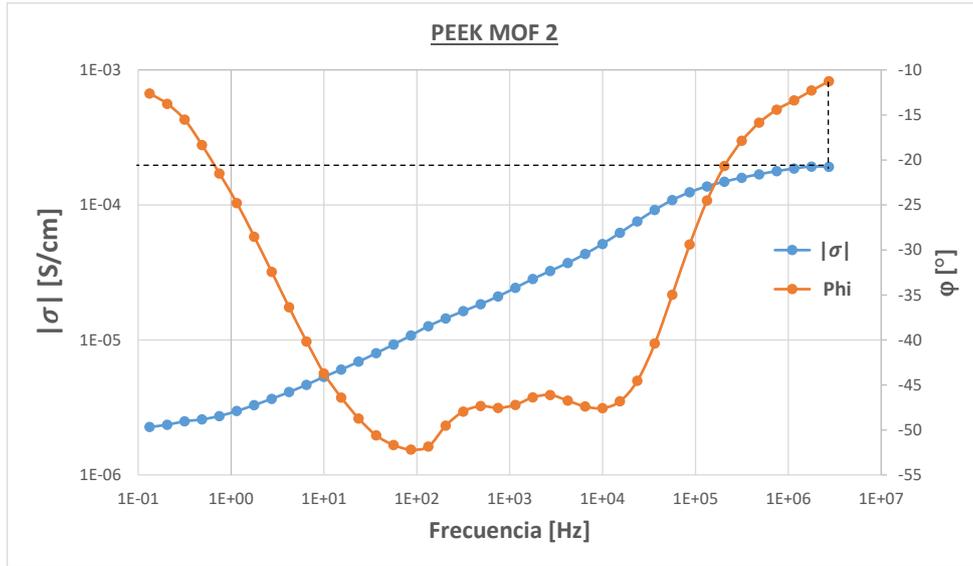


Estudio de la conductividad protónica de membranas compuestas de Polieter-éter-cetona sulfonadas y MOF de base de hierro para pilas de combustible.

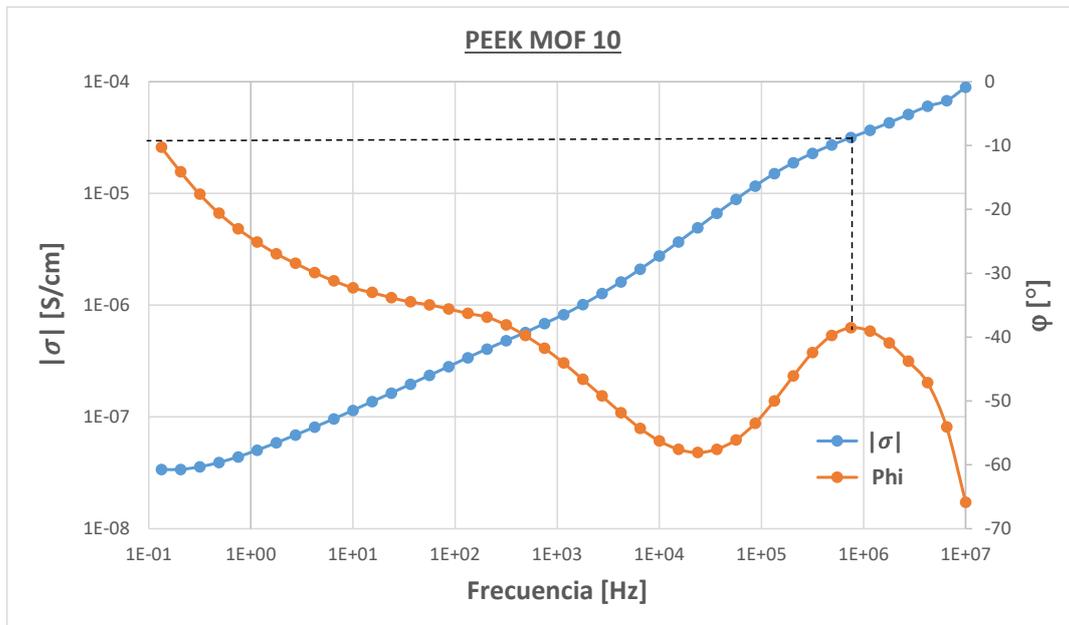
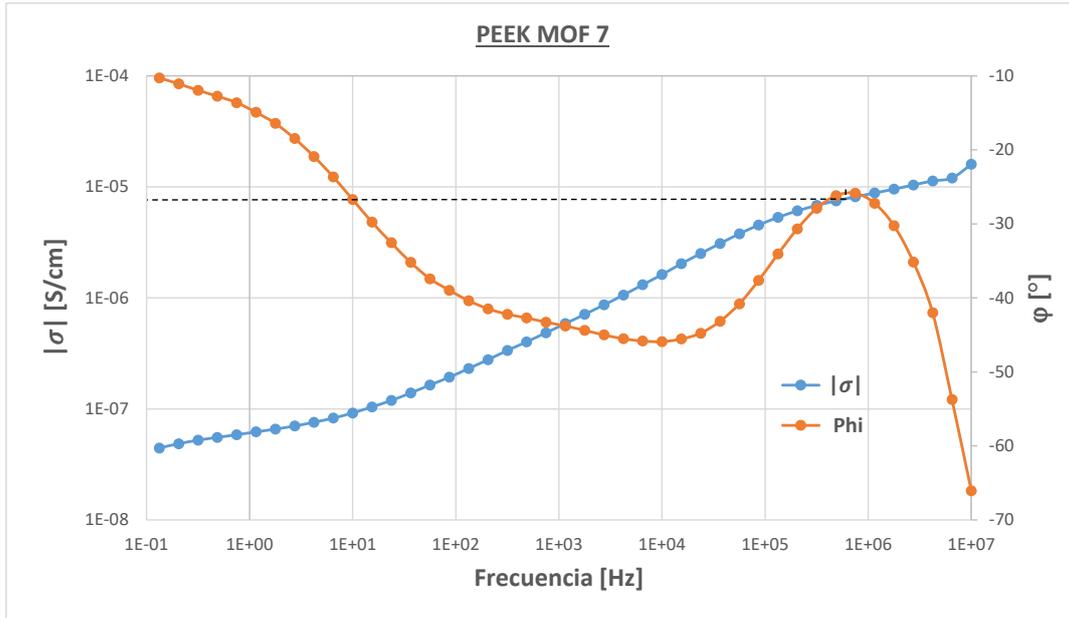
ESTUDIO DE LAS MEMBRANAS A TEMPERATURA AMBIENTE CON MEMBRANAS HUMEDECIDAS CON AGUA DESTILADA



Estudio de la conductividad protónica de membranas compuestas de Polieter-éter-cetona sulfonadas y MOF de base de hierro para pilas de combustible.

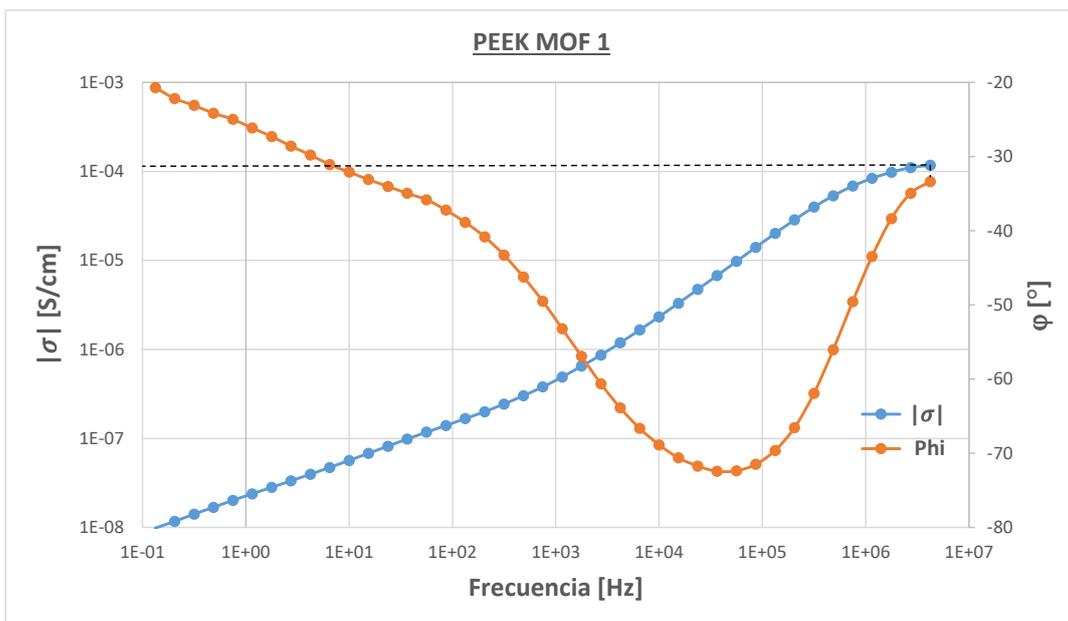
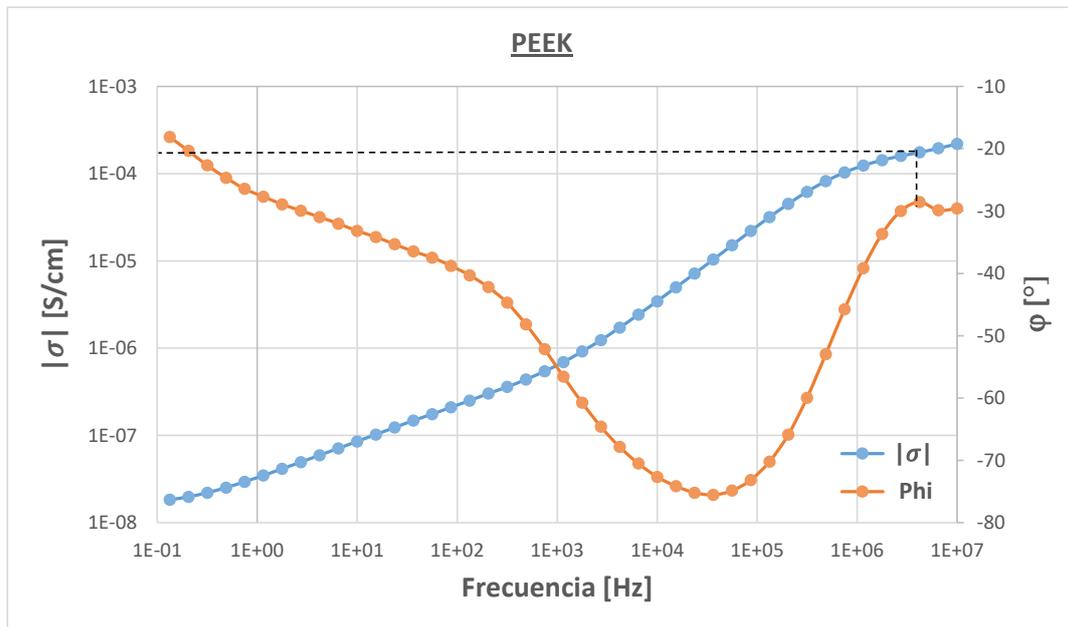


Estudio de la conductividad protónica de membranas compuestas de Poliéter-éter-cetona sulfonadas y MOF de base de hierro para pilas de combustible.

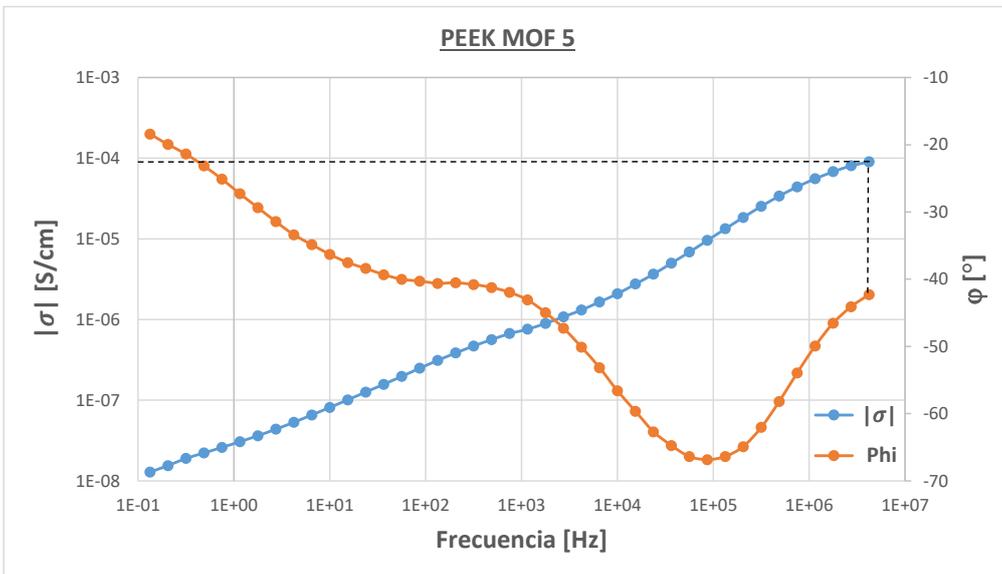
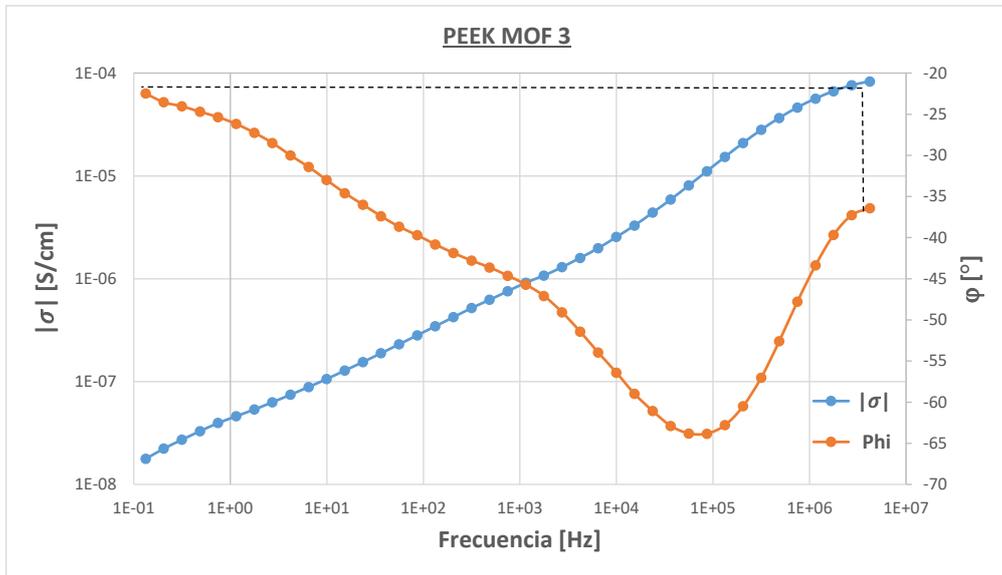
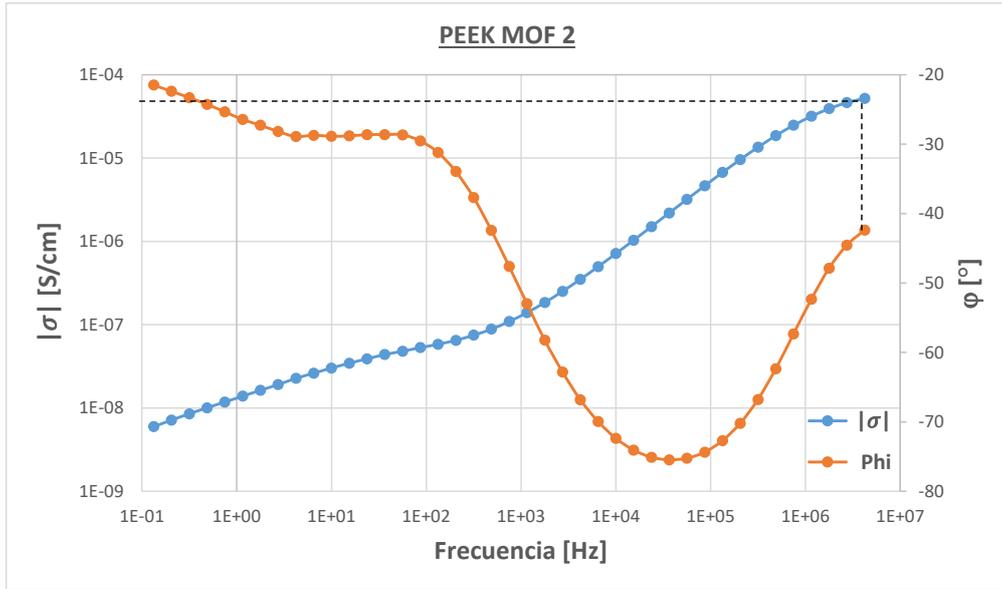


Estudio de la conductividad protónica de membranas compuestas de Polieter-éter-cetona sulfonadas y MOF de base de hierro para pilas de combustible.

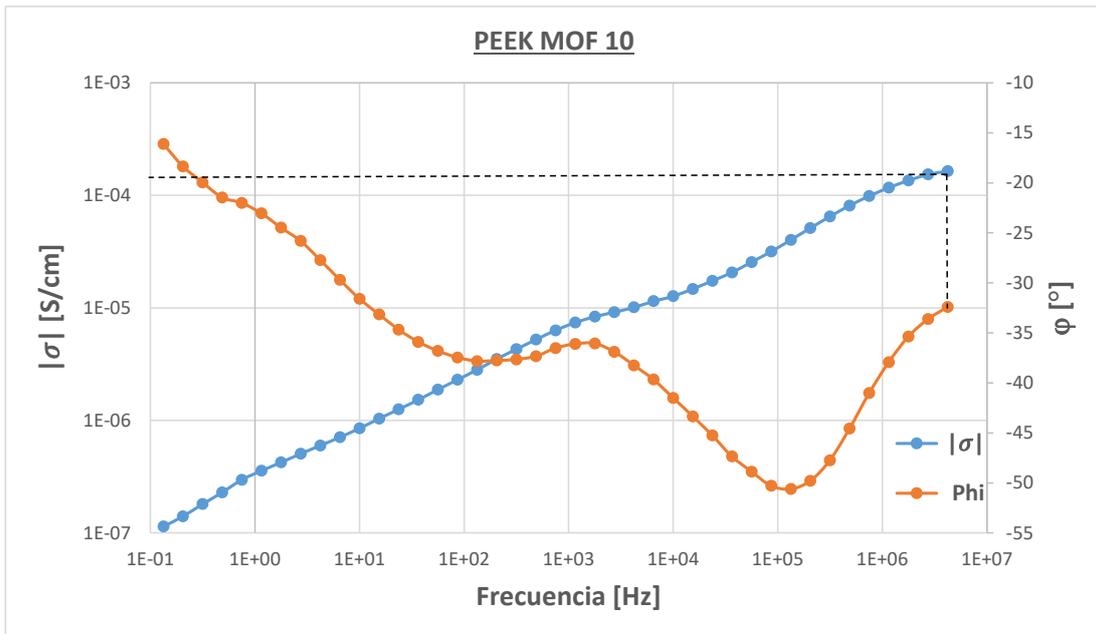
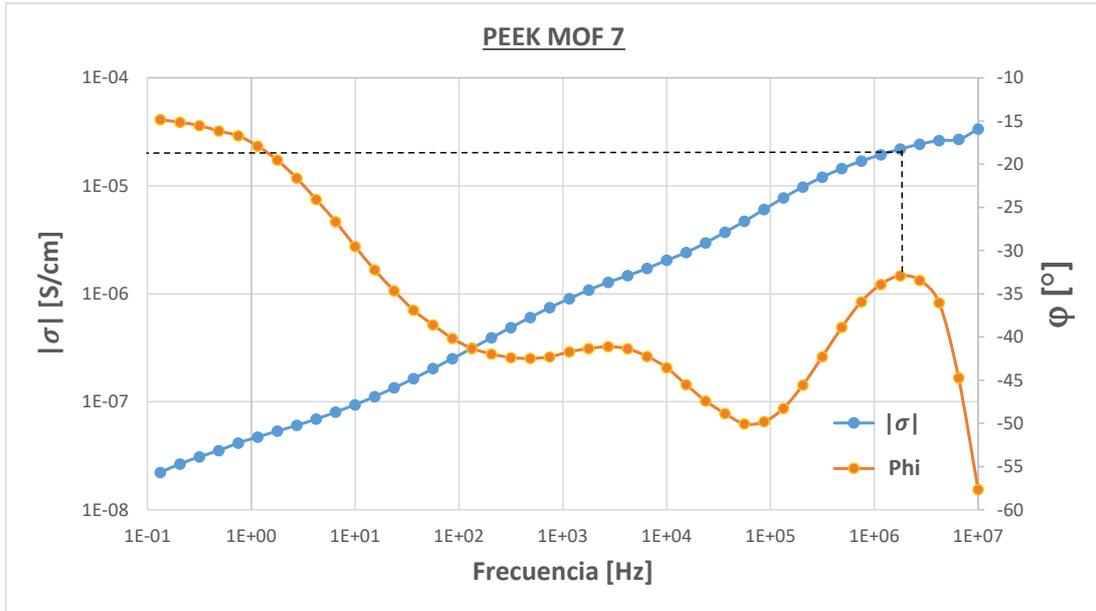
ESTUDIO DE LAS MEMBRANAS A TEMPERATURA AMBIENTE CON MEMBRANAS HUMEDECIDAS CON ÁCIDO SULFURICO



Estudio de la conductividad protónica de membranas compuestas de Poliéter-éter-cetona sulfonadas y MOF de base de hierro para pilas de combustible.



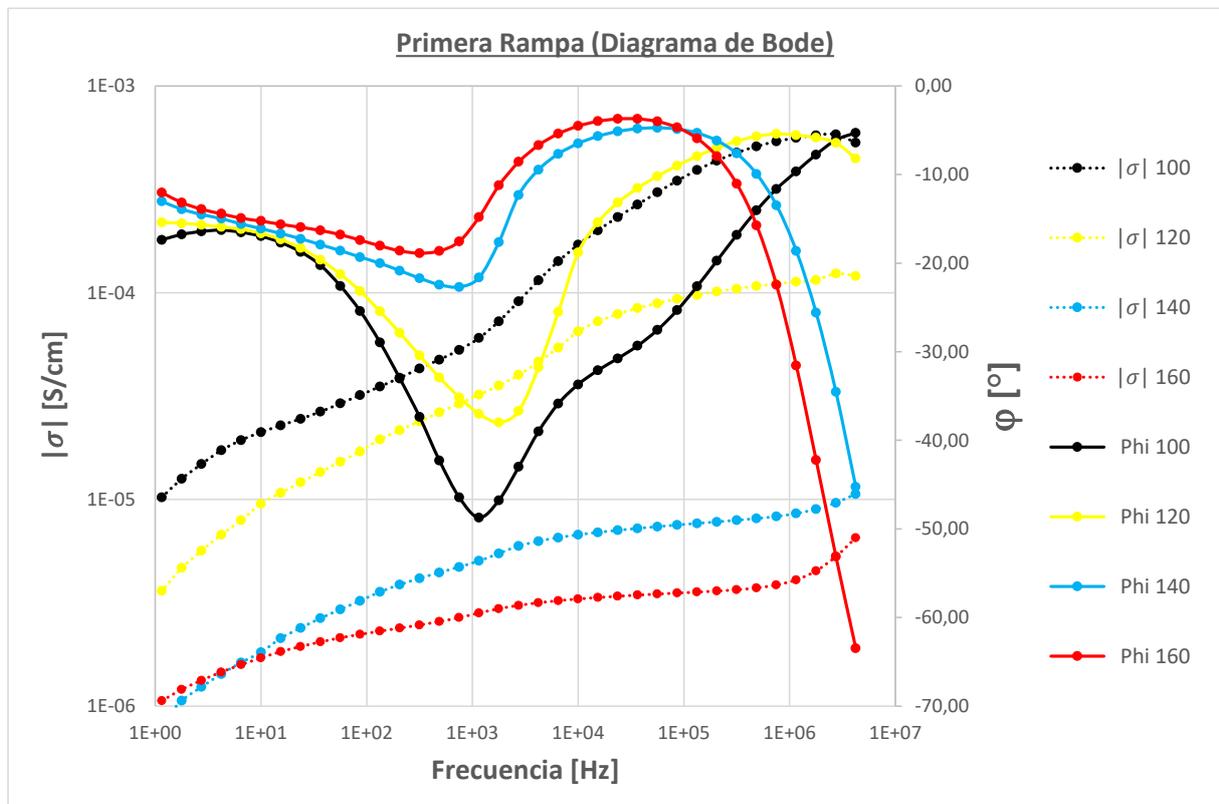
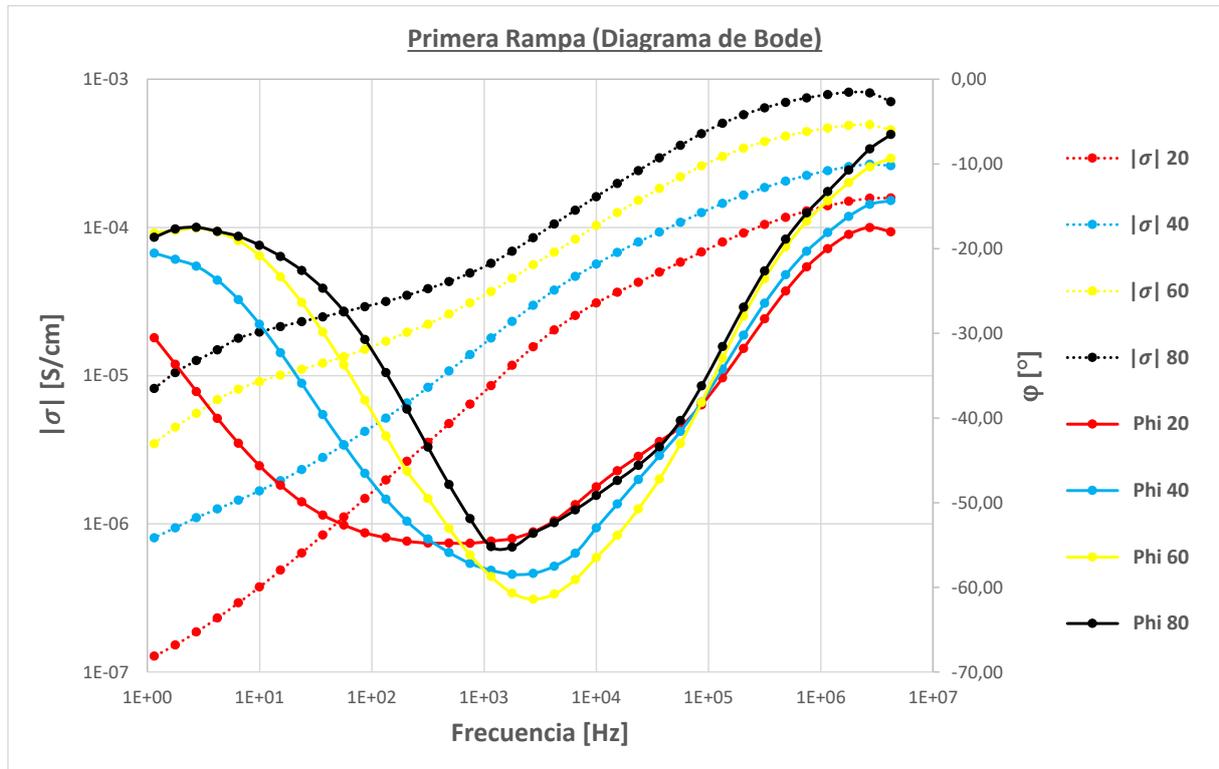
Estudio de la conductividad protónica de membranas compuestas de Polieter-éter-cetona sulfonadas y MOF de base de hierro para pilas de combustible.

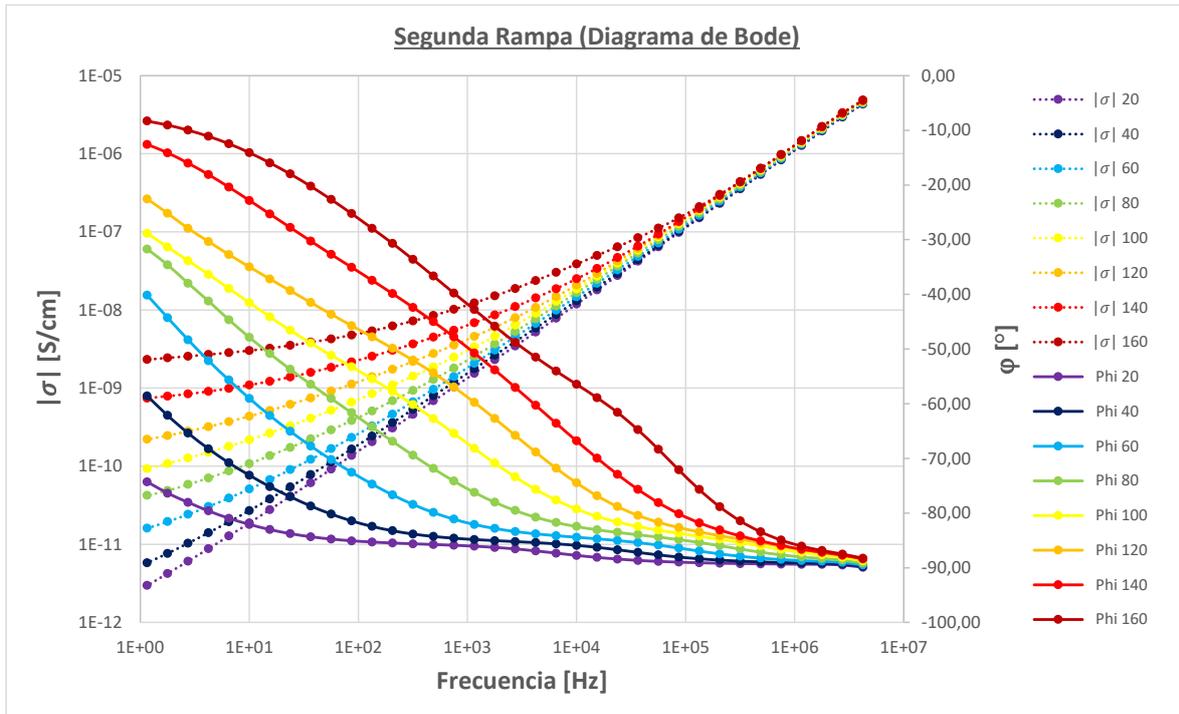
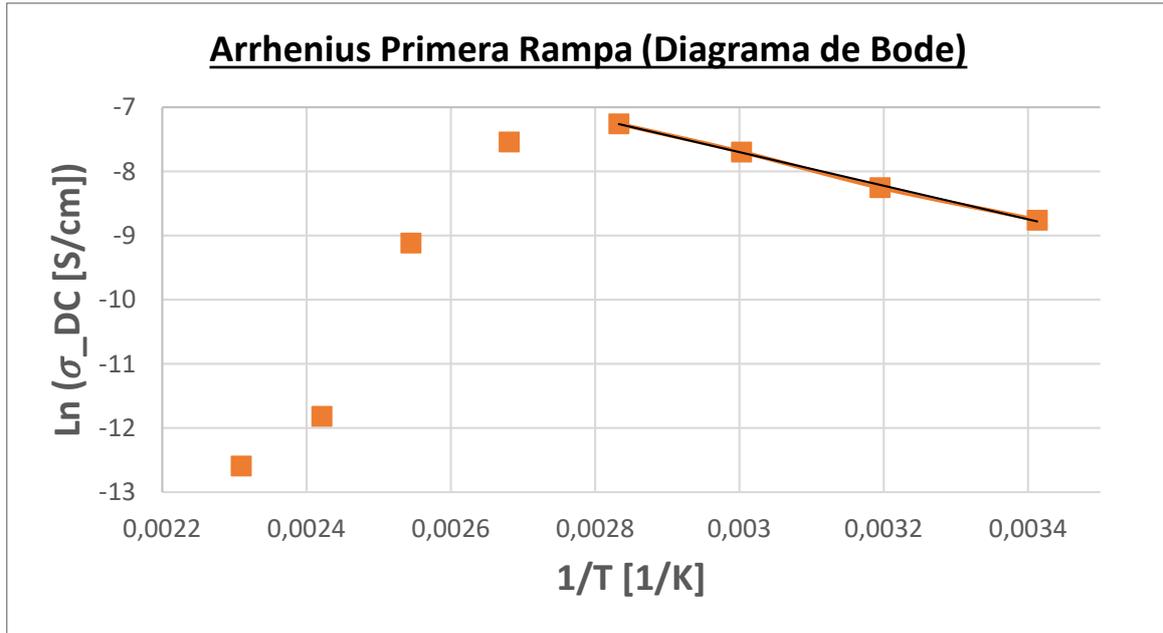


Estudio de la conductividad protónica de membranas compuestas de Polieter-éter-cetona sulfonadas y MOF de base de hierro para pilas de combustible.

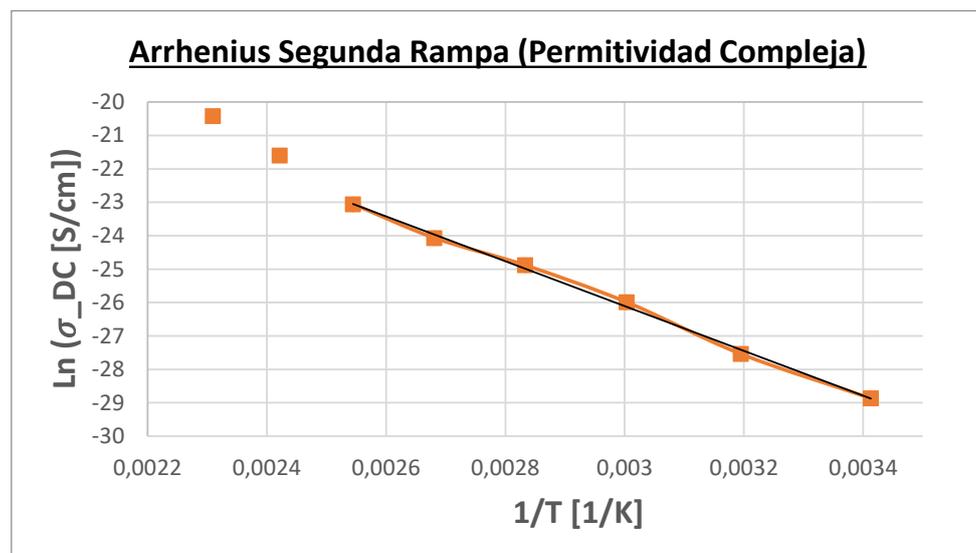
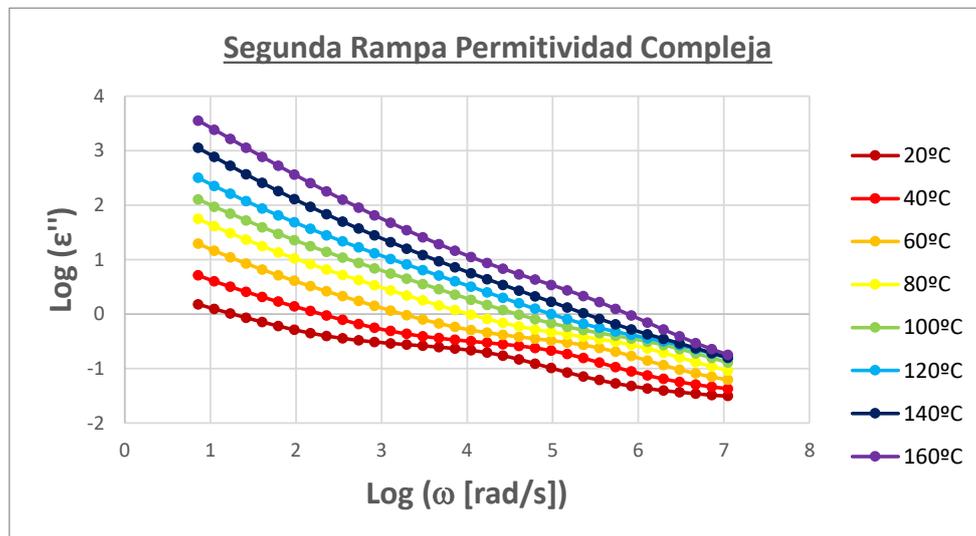
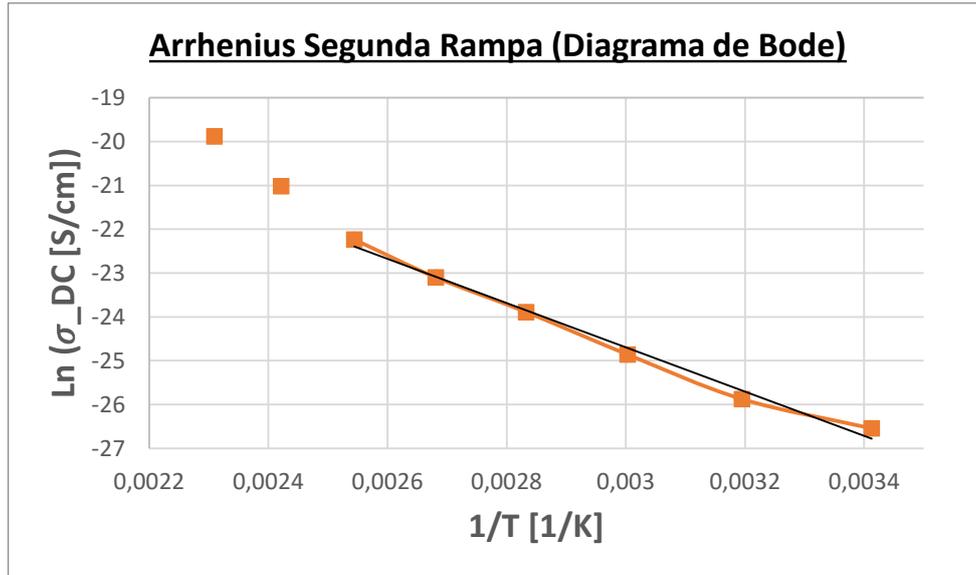
ESTUDIO DE LAS MEMBRANAS A TEMPERATURA VARIABLE

Gráficos de la espectroscopía de impedancia para la membrana PEEK



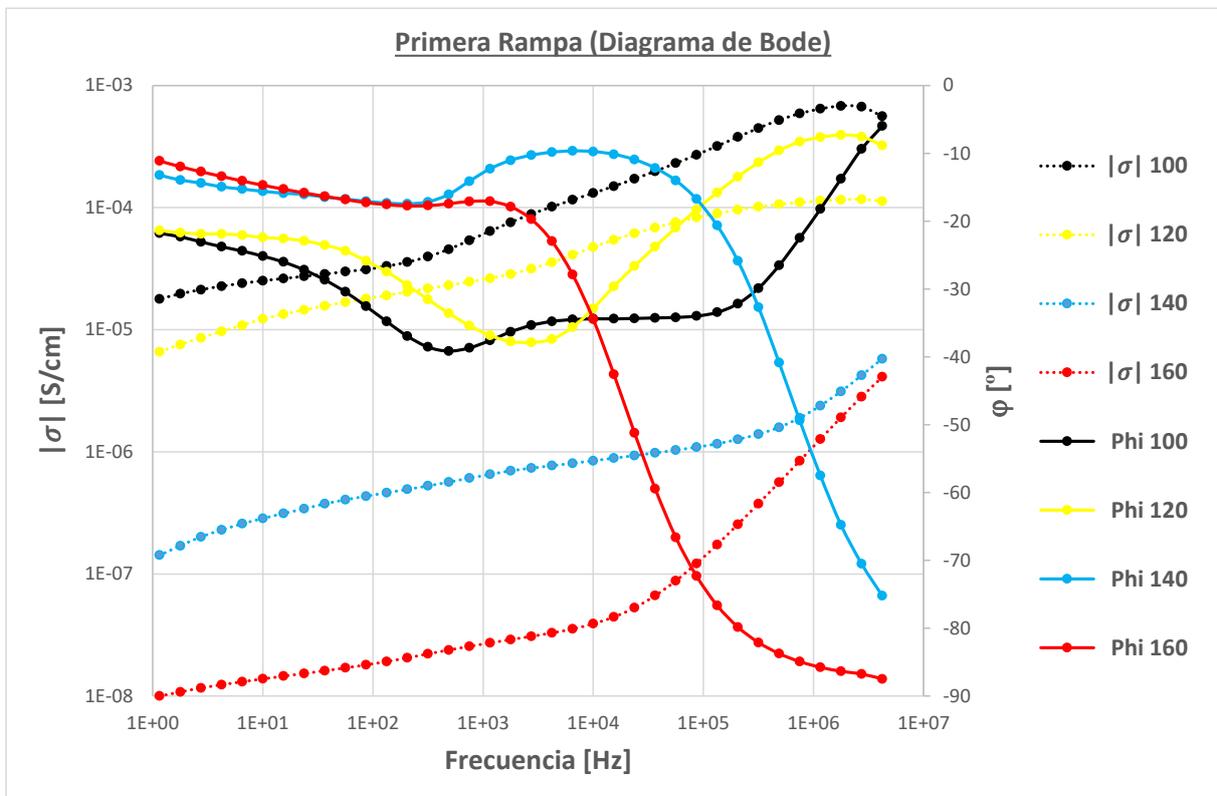
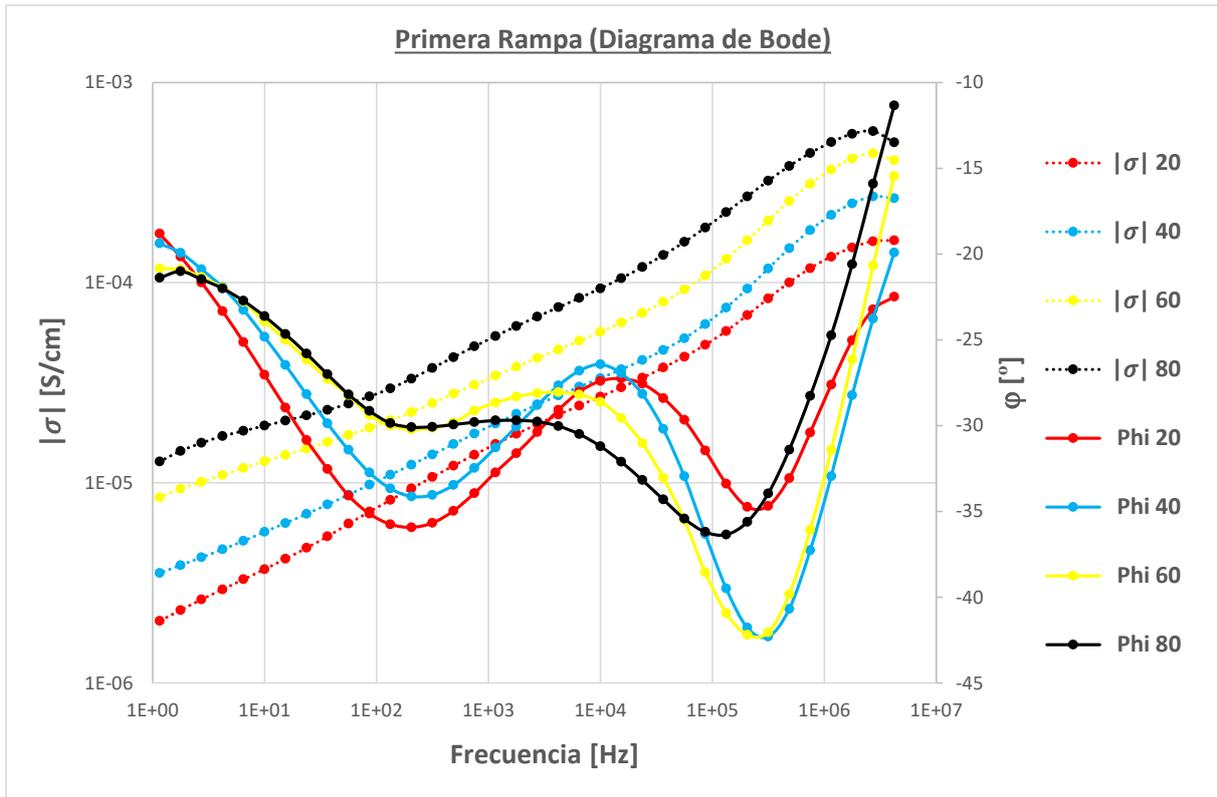


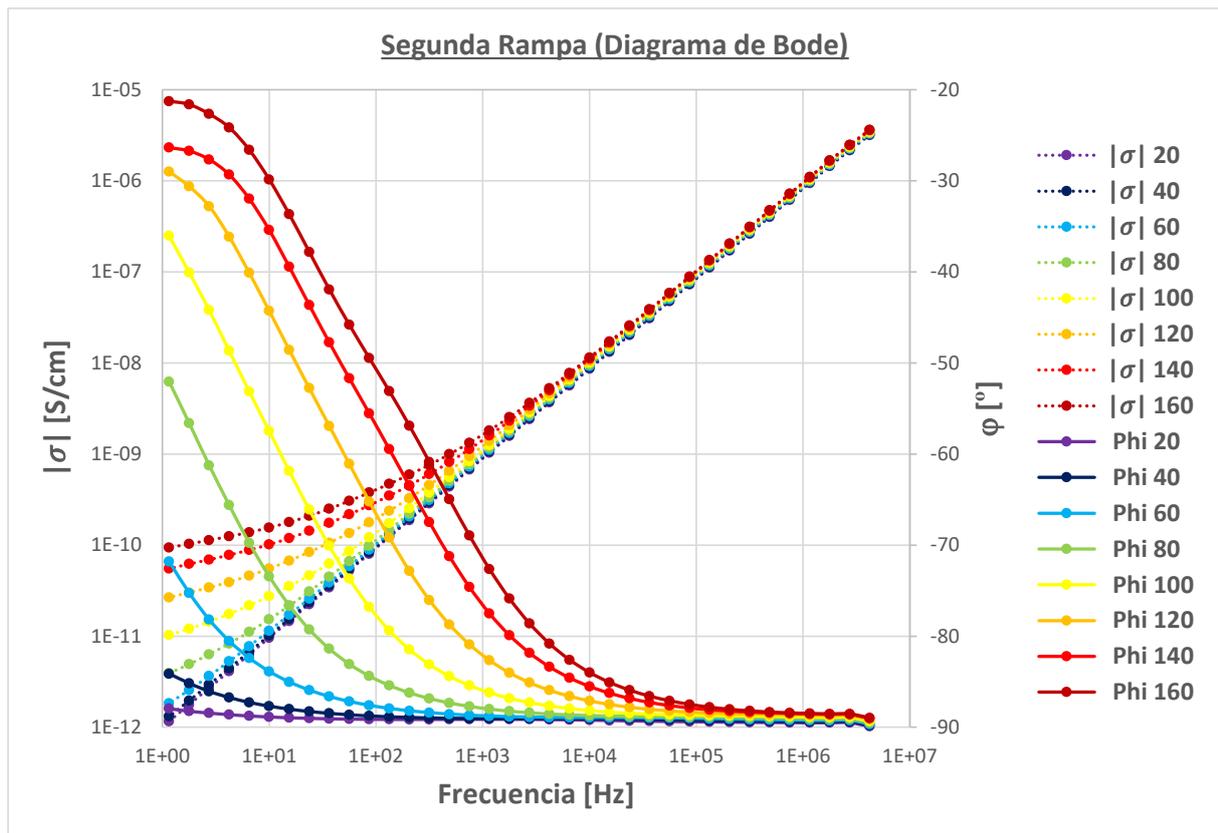
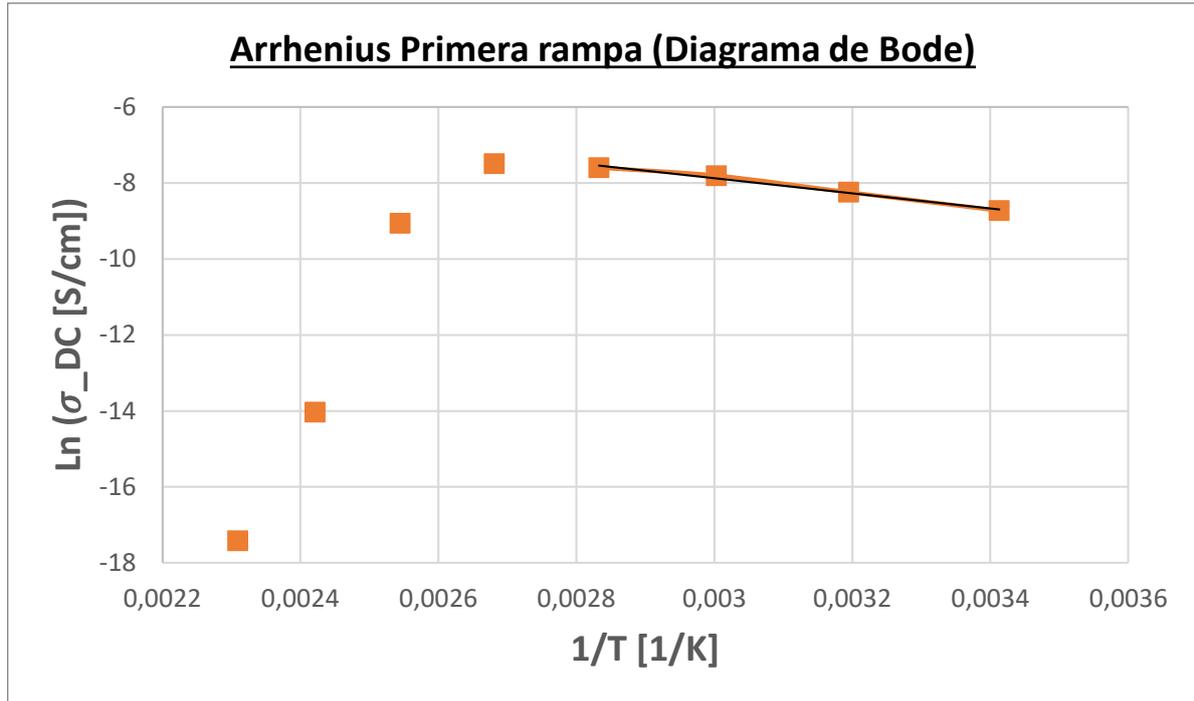
Estudio de la conductividad protónica de membranas compuestas de Polieter-éter-cetona sulfonadas y MOF de base de hierro para pilas de combustible.

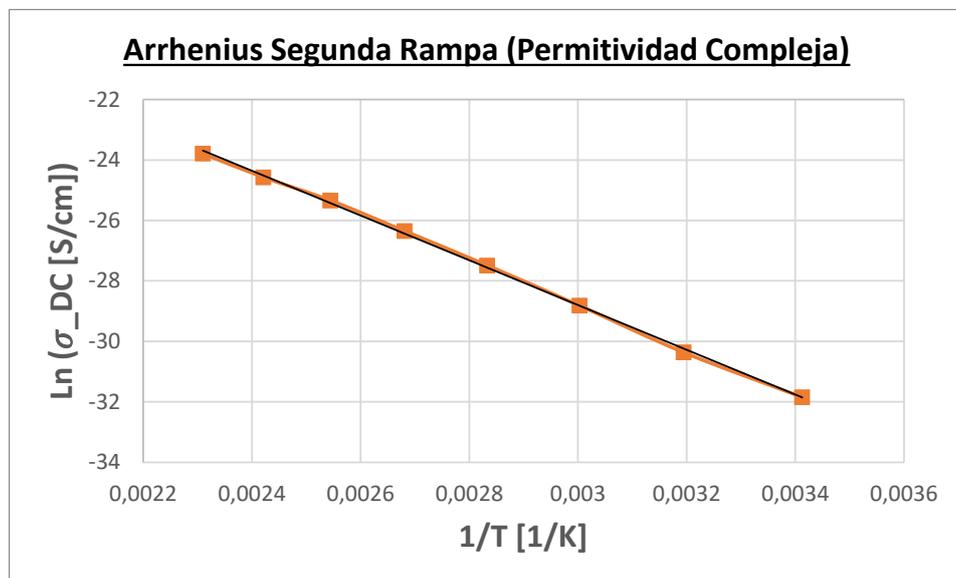
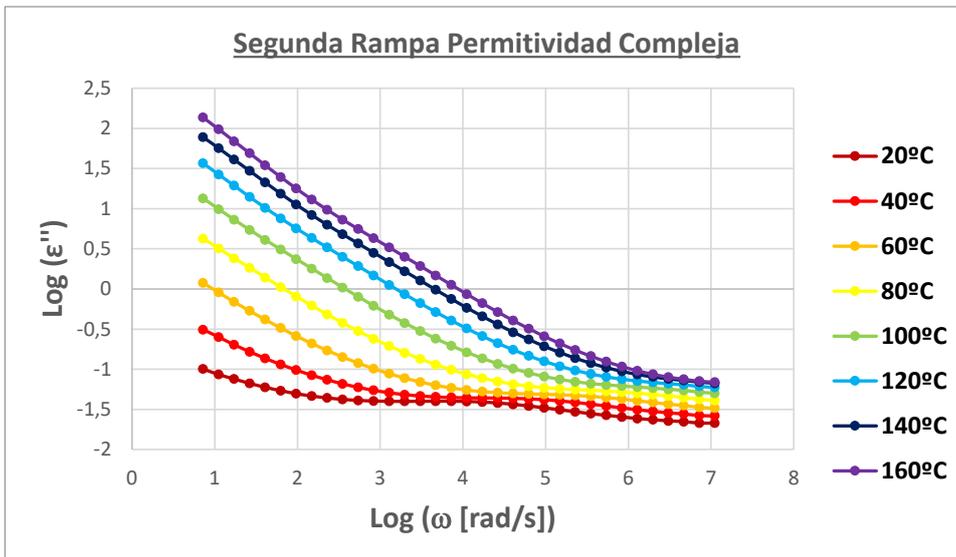
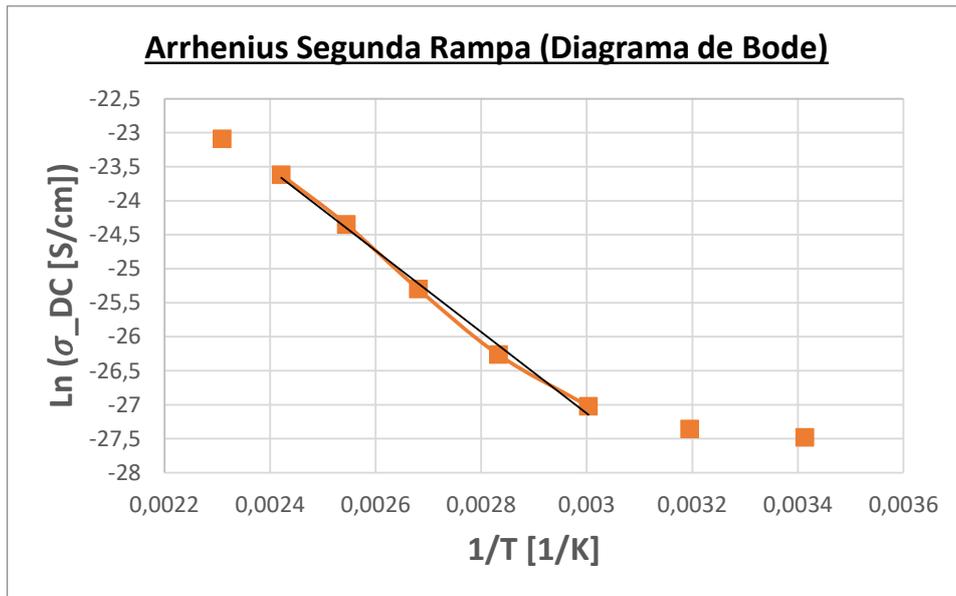


Estudio de la conductividad protónica de membranas compuestas de Polieter-éter-cetona sulfonadas y MOF de base de hierro para pilas de combustible.

Gráficos de la espectroscopía de impedancia para la membrana PEEK MOF 1

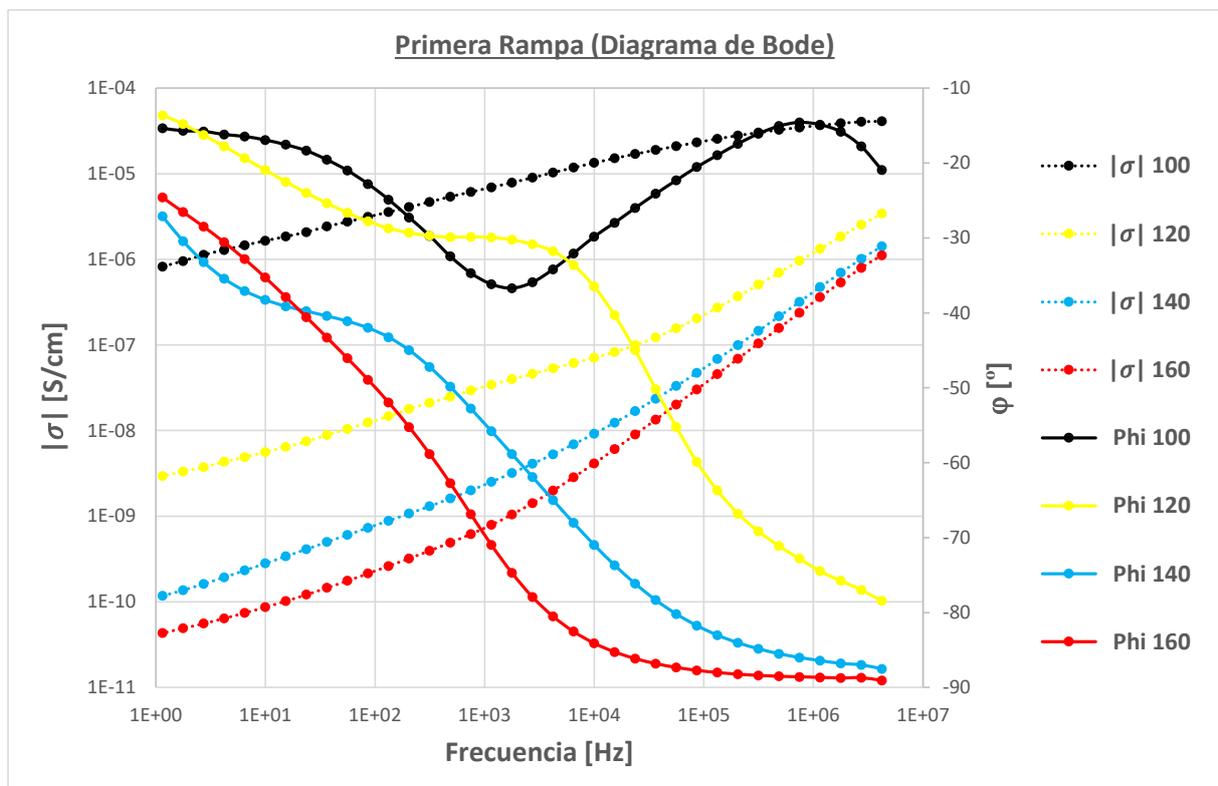
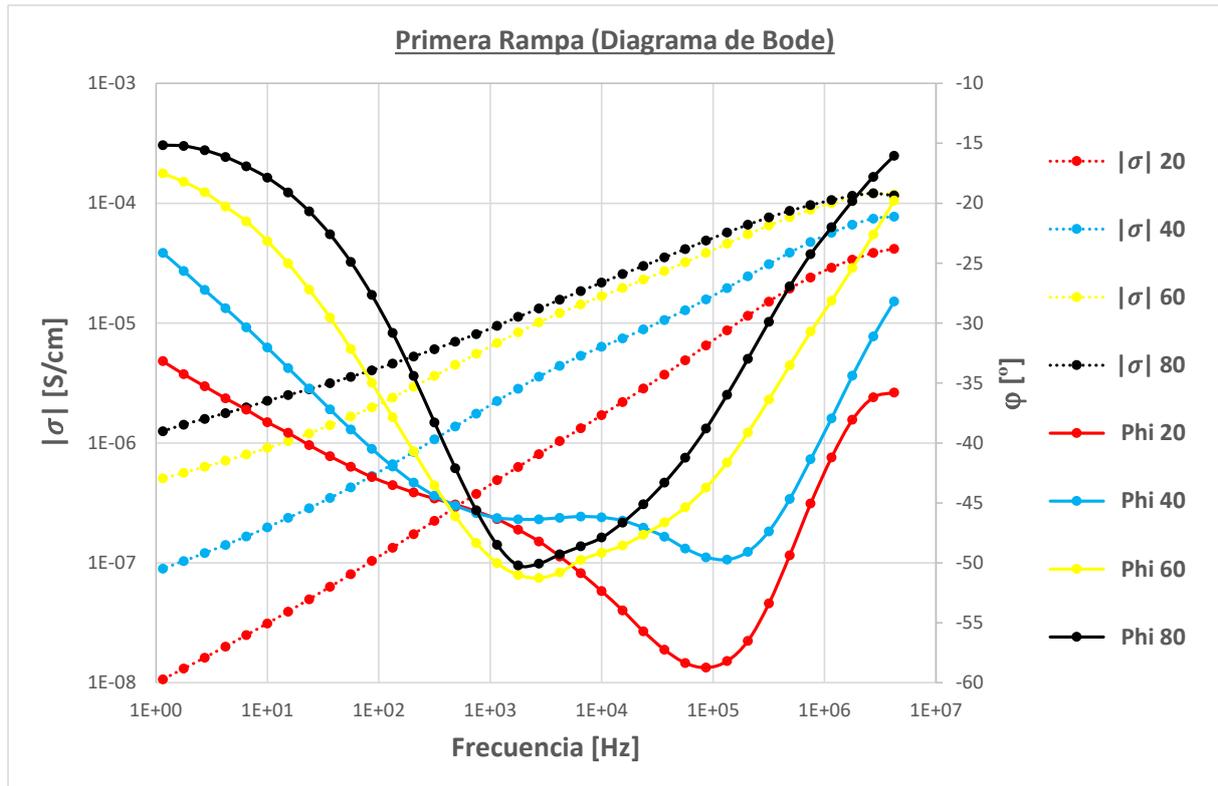


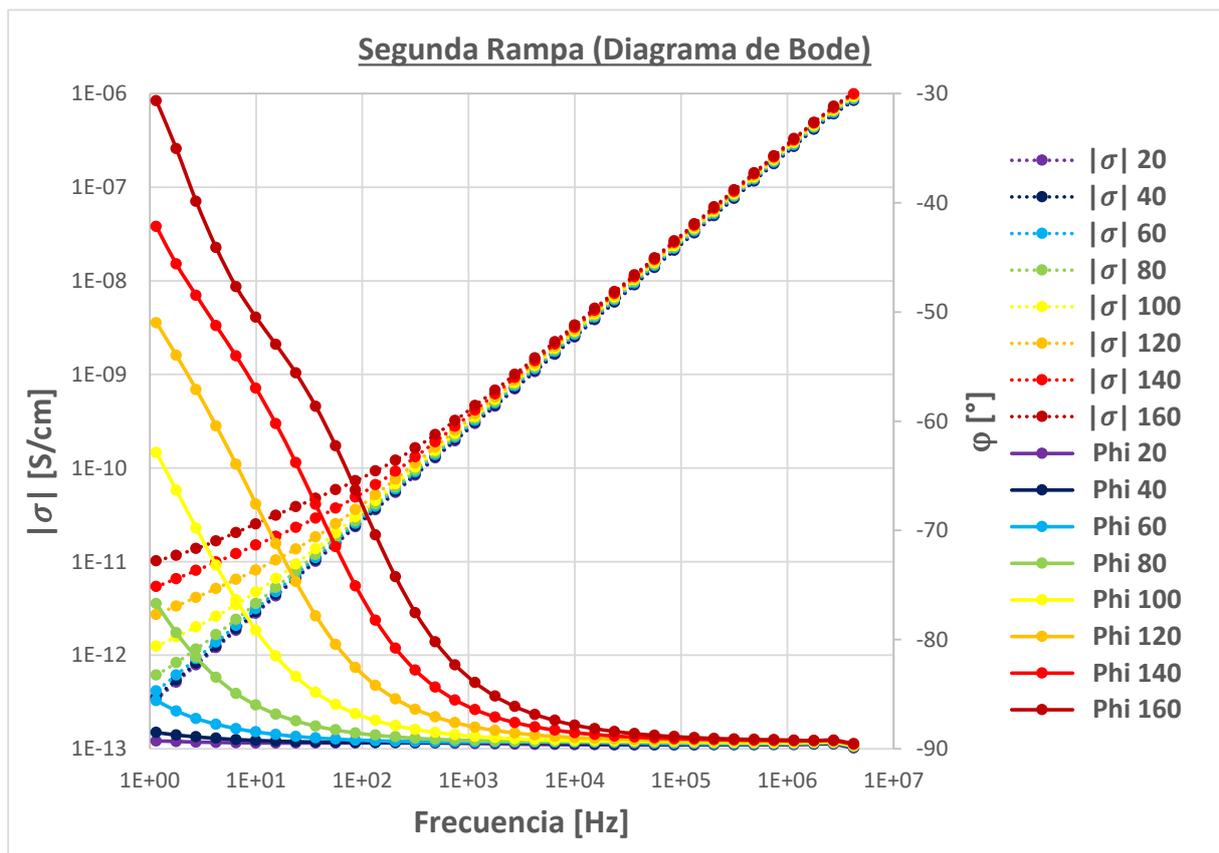
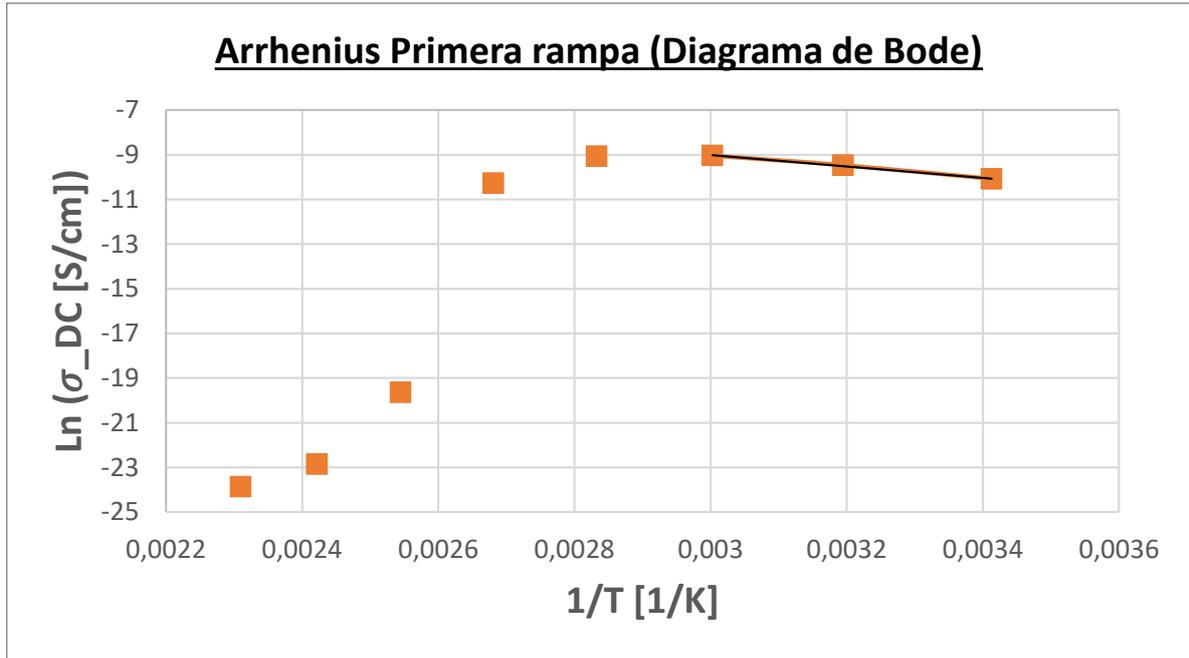


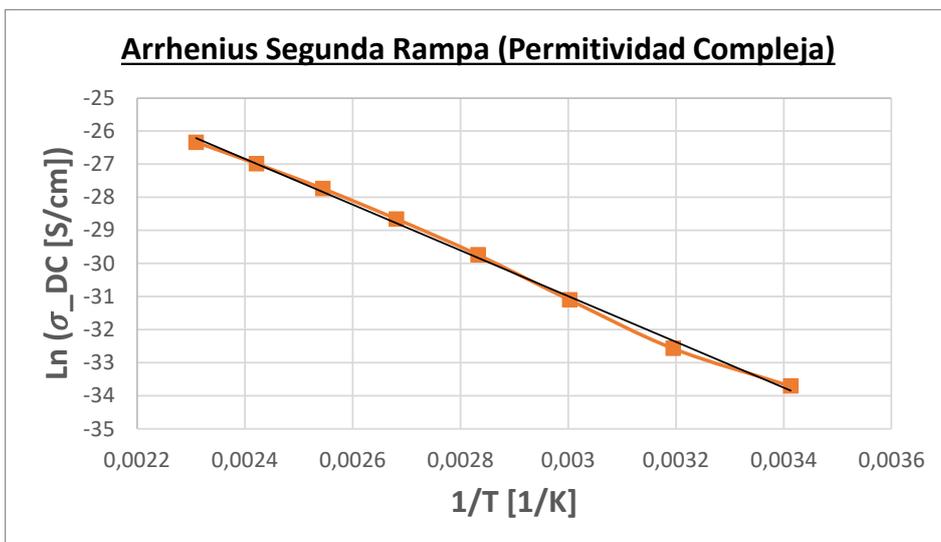
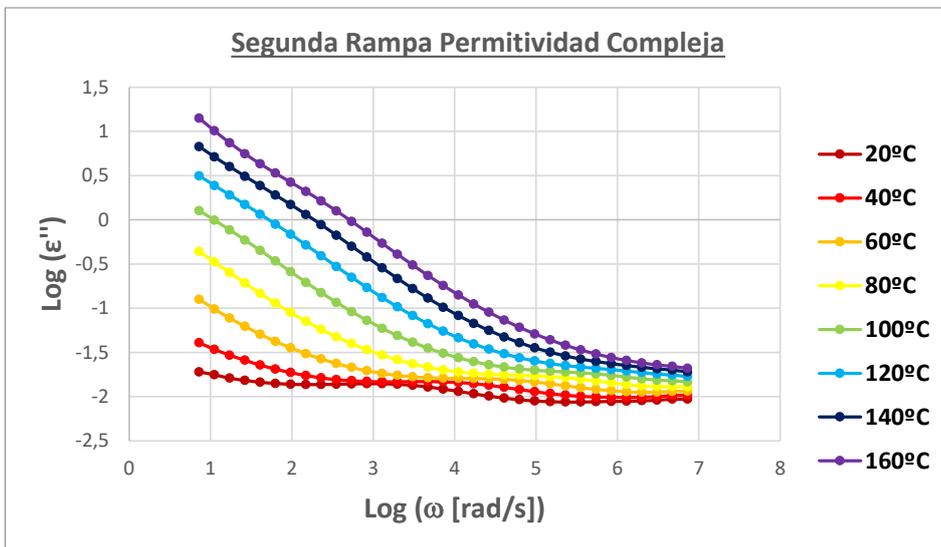
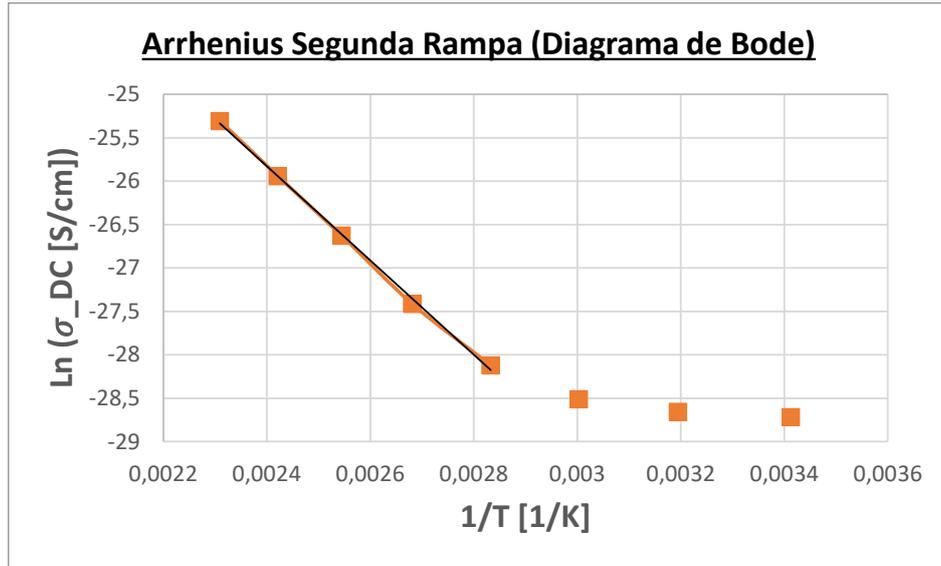


Estudio de la conductividad protónica de membranas compuestas de Polieter-éter-cetona sulfonadas y MOF de base de hierro para pilas de combustible.

Gráficos de la espectroscopía de impedancia para la membrana PEEK MOF 2

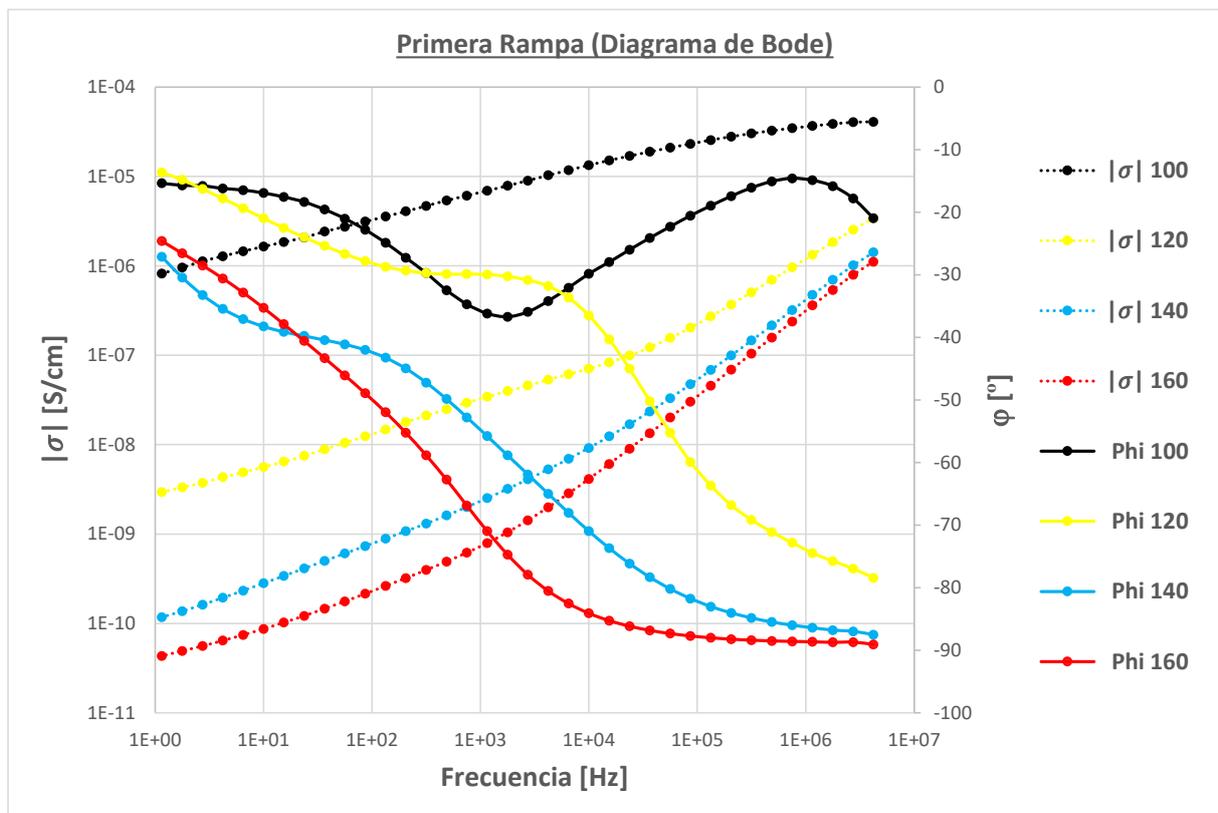
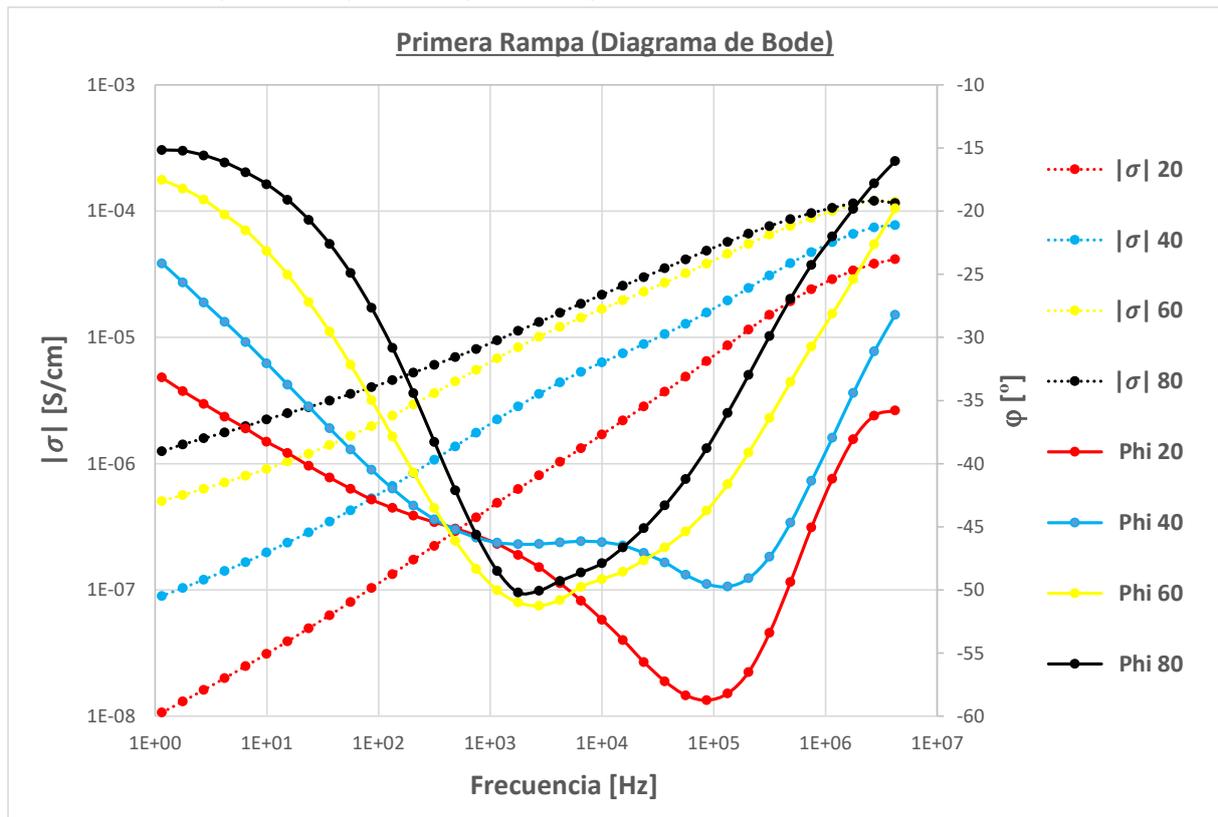


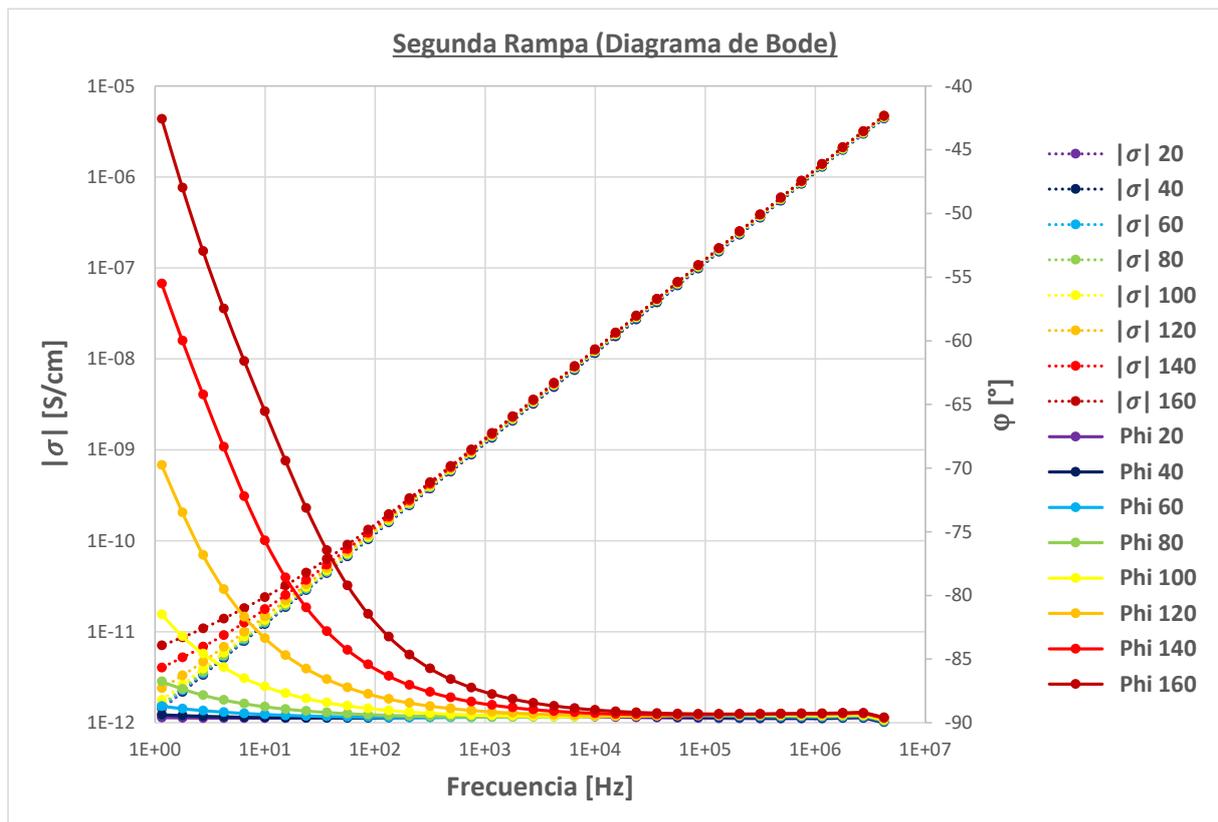
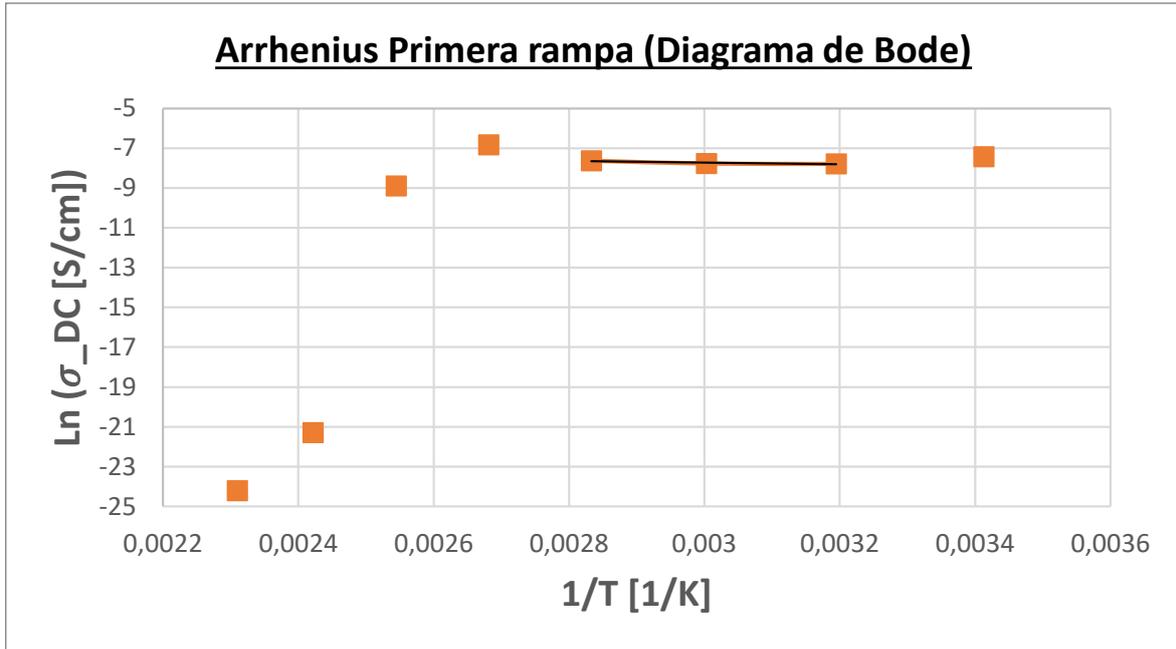




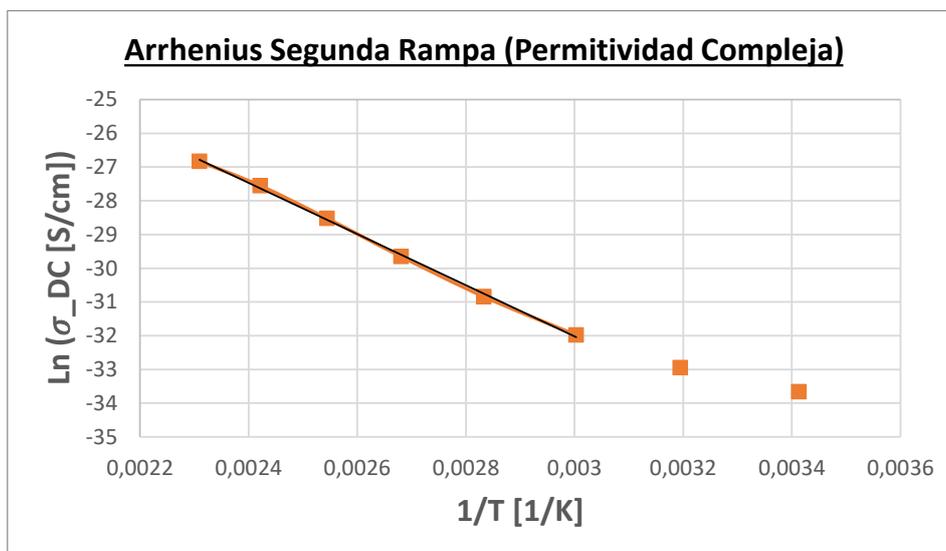
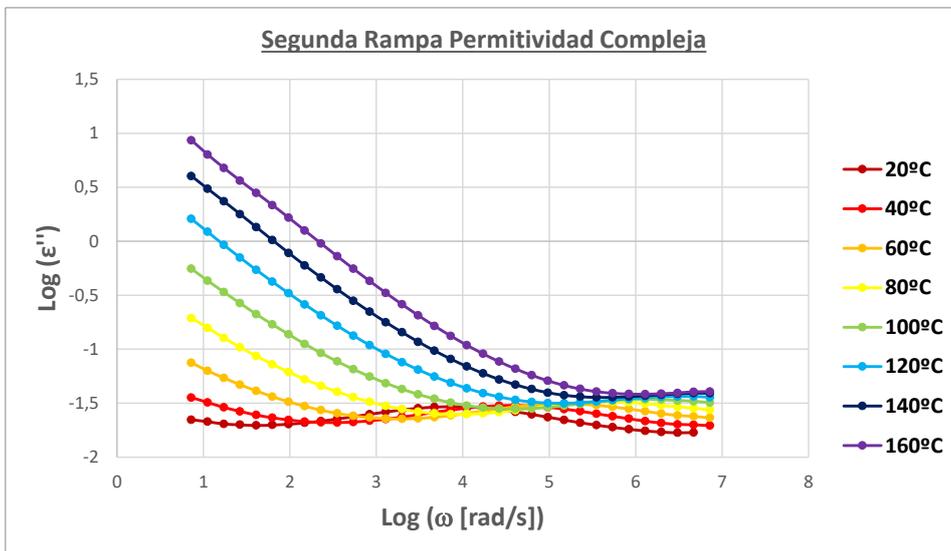
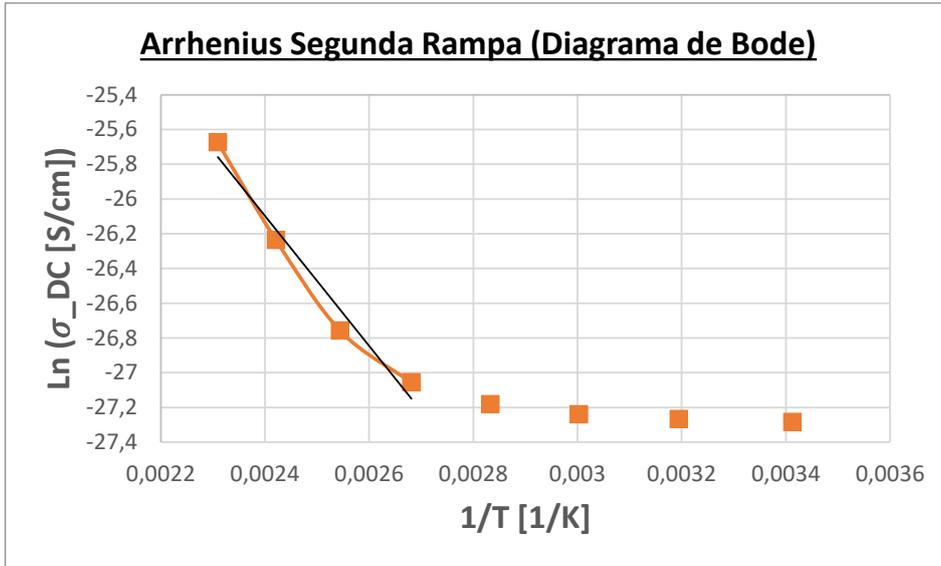
Estudio de la conductividad protónica de membranas compuestas de Poliéter-éter-cetona sulfonadas y MOF de base de hierro para pilas de combustible.

Gráficos de la espectroscopía de impedancia para la membrana PEEK MOF 3



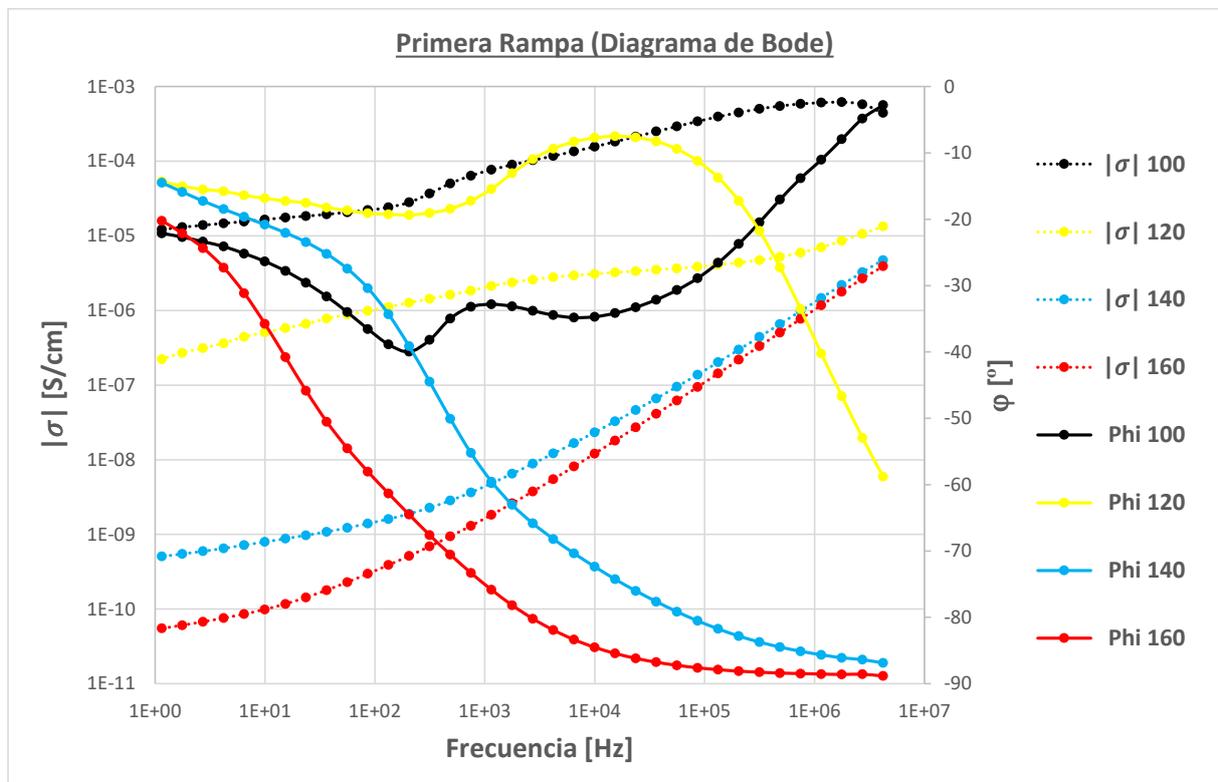
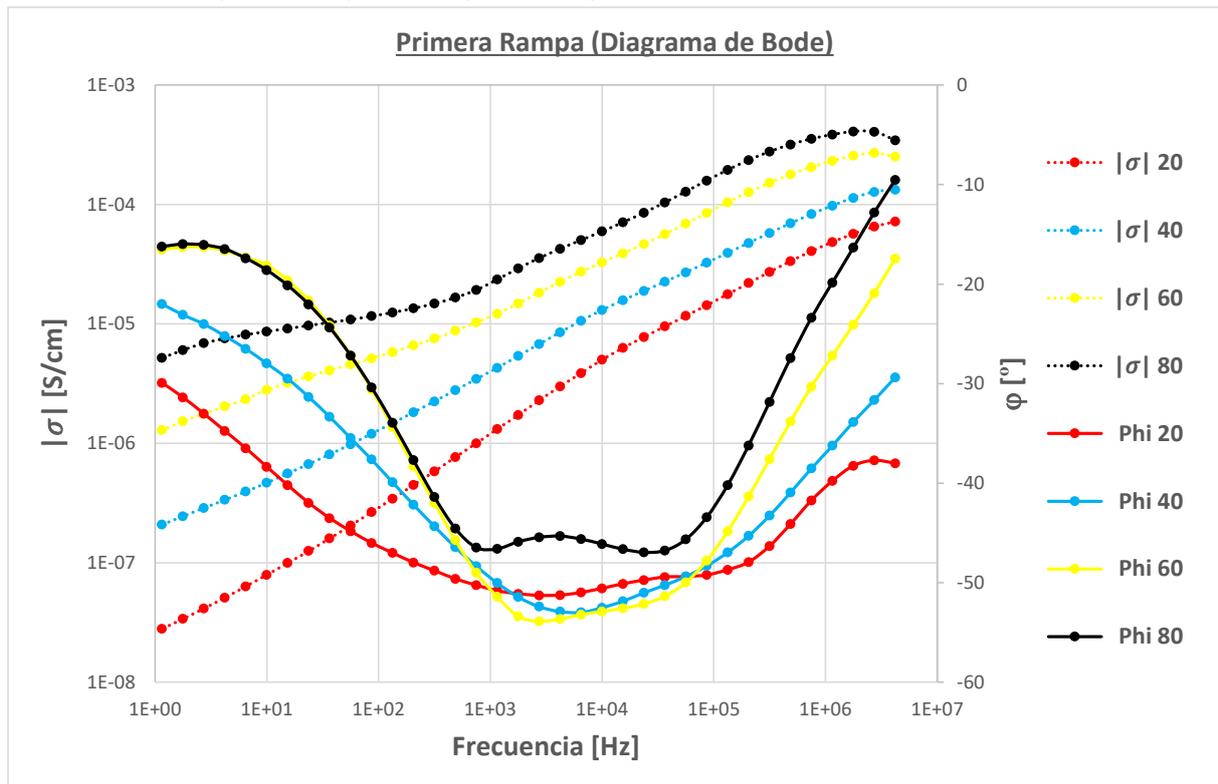


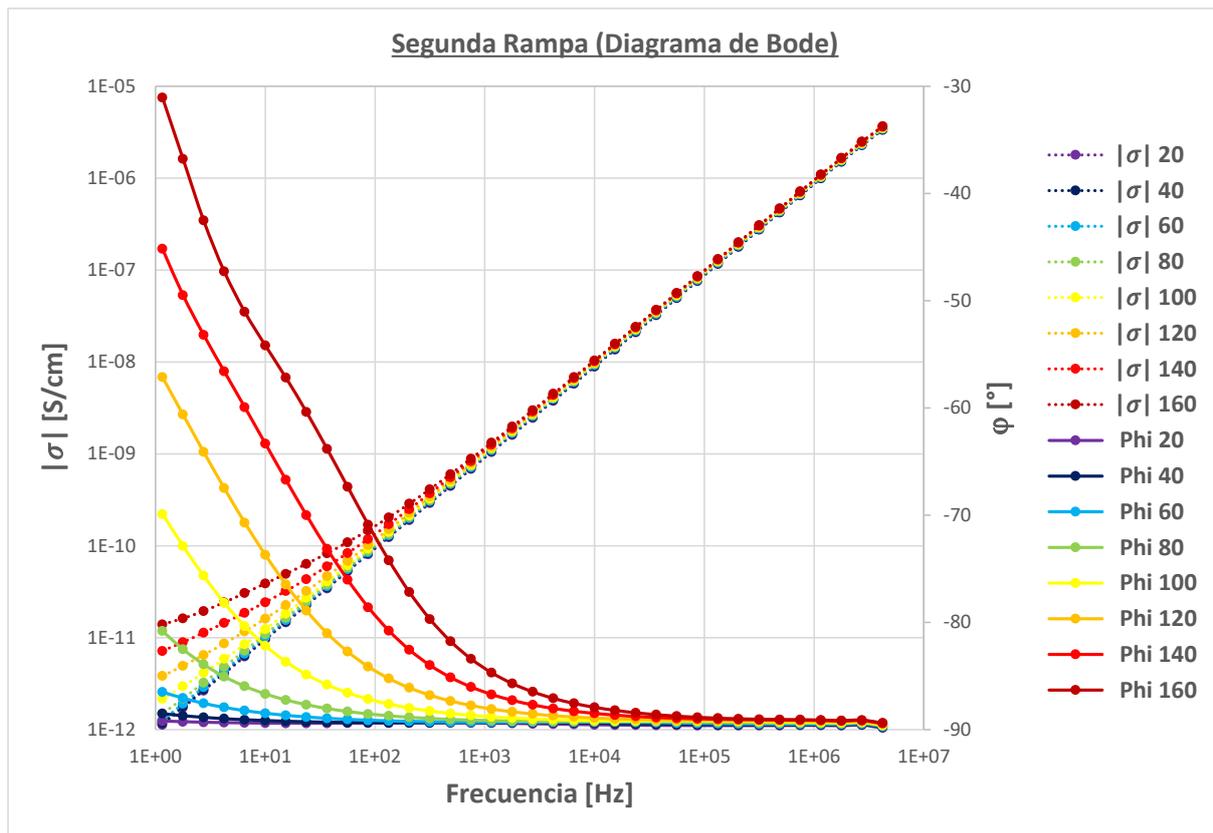
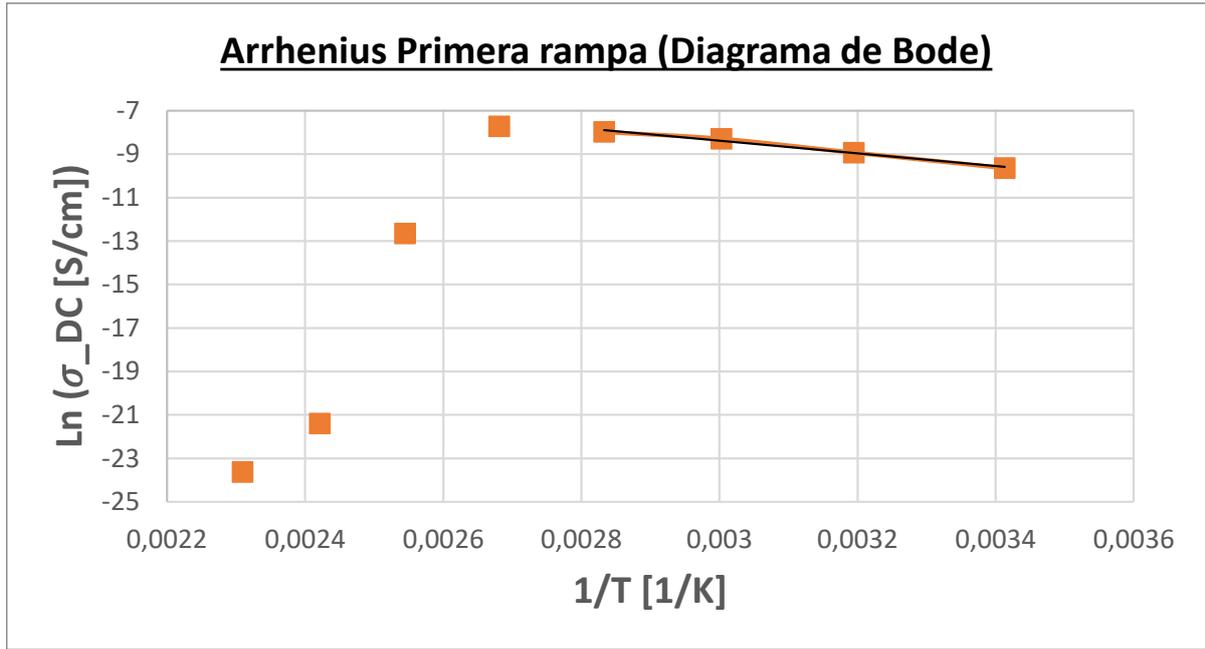
Estudio de la conductividad protónica de membranas compuestas de Polieter-éter-cetona sulfonadas y MOF de base de hierro para pilas de combustible.

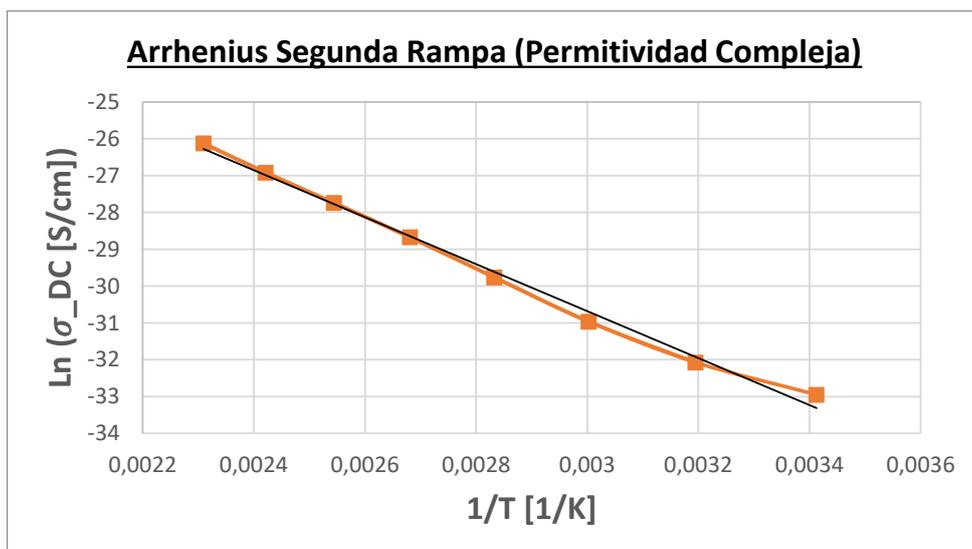
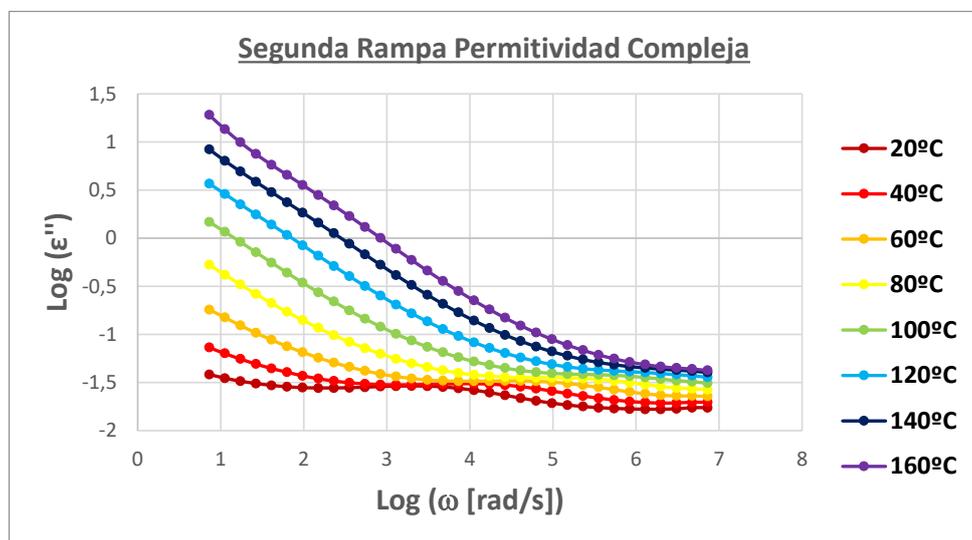
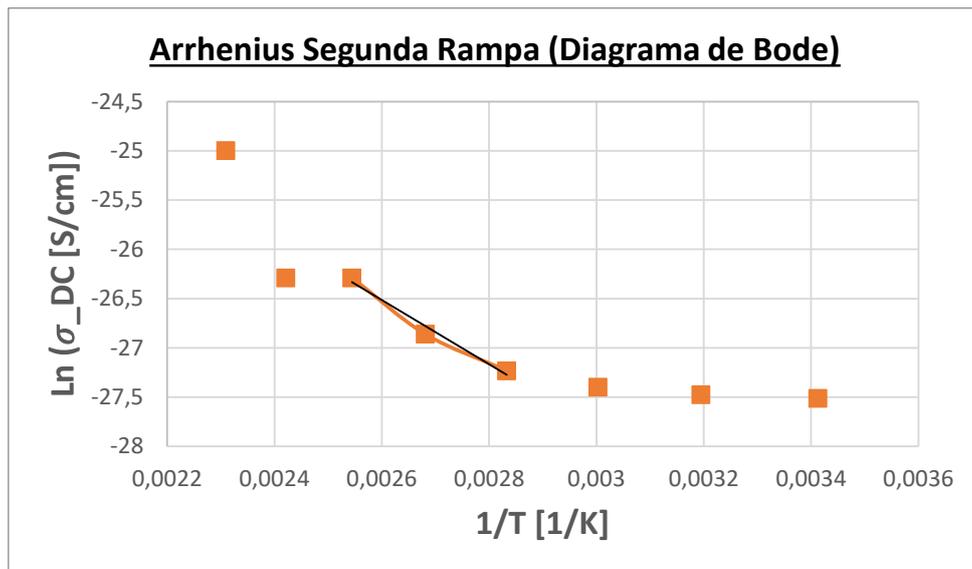


Estudio de la conductividad protónica de membranas compuestas de Polieter-éter-cetona sulfonadas y MOF de base de hierro para pilas de combustible.

Gráficos de la espectroscopía de impedancia para la membrana PEEK MOF 5

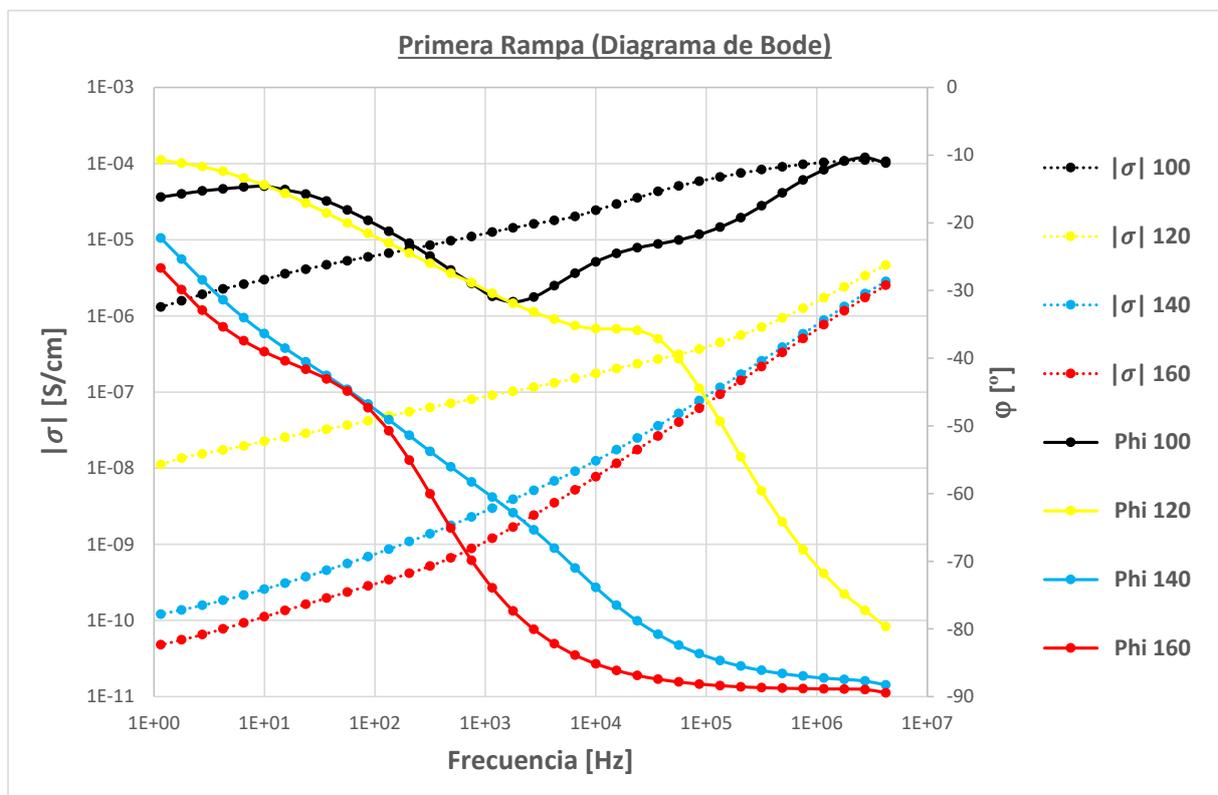
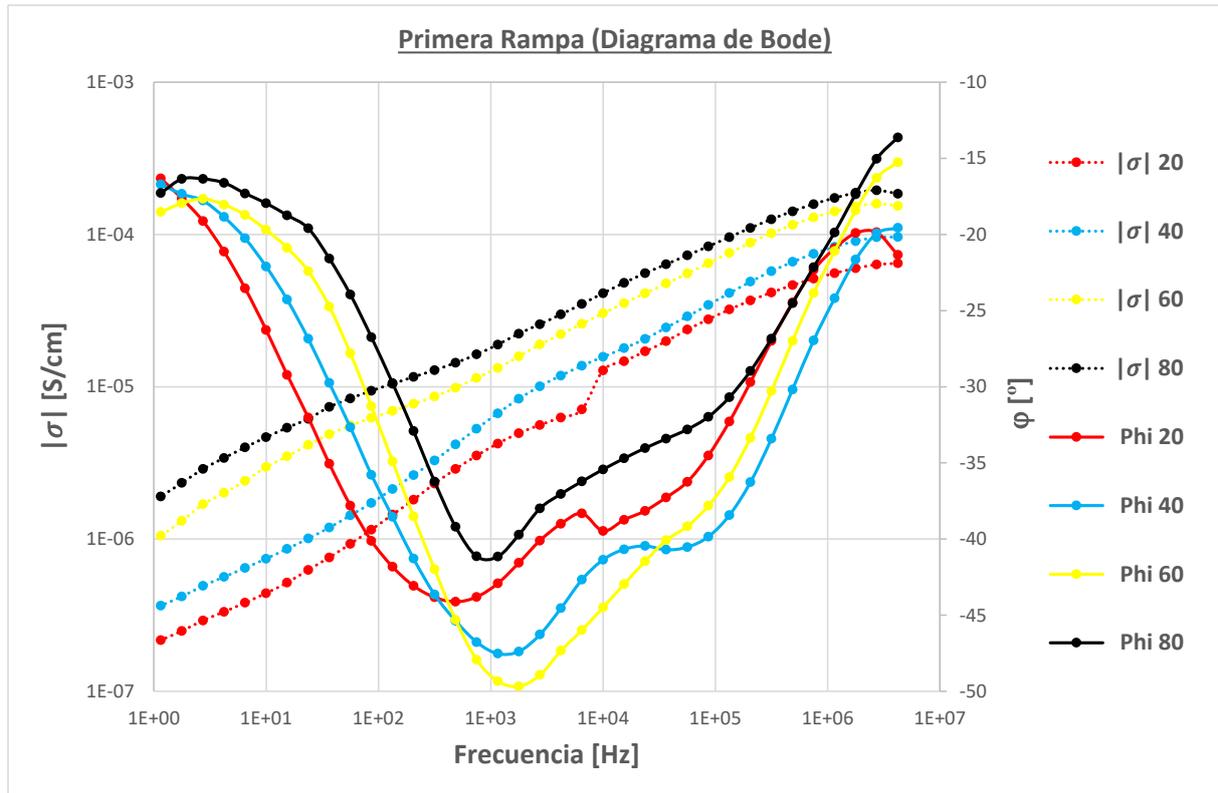


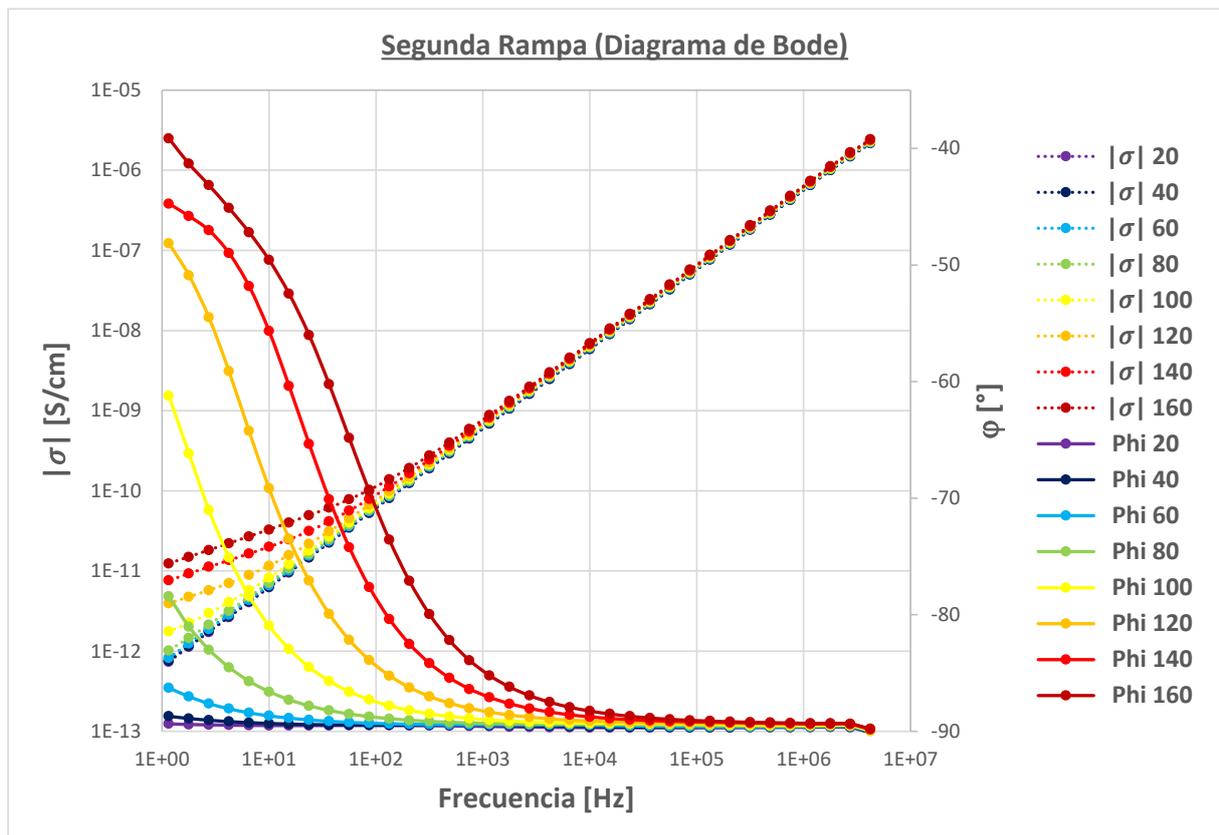
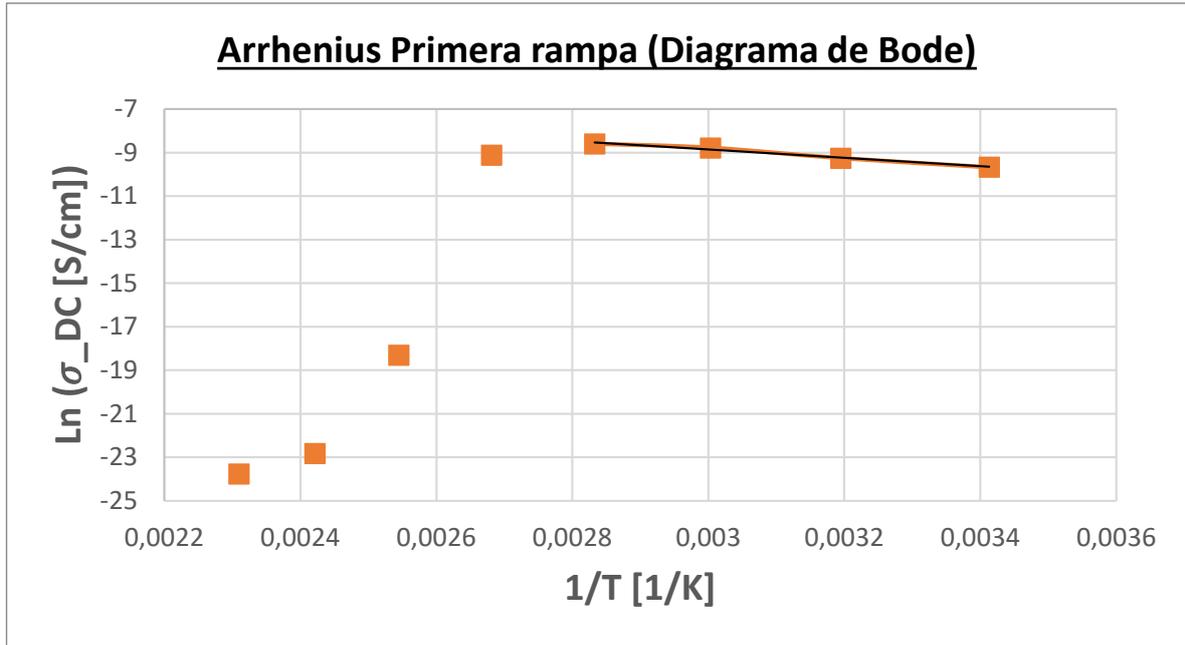


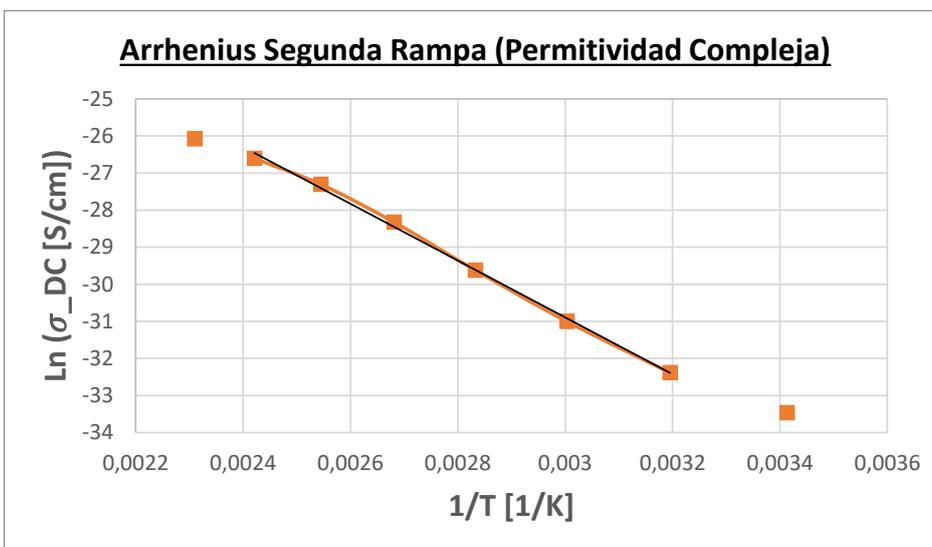
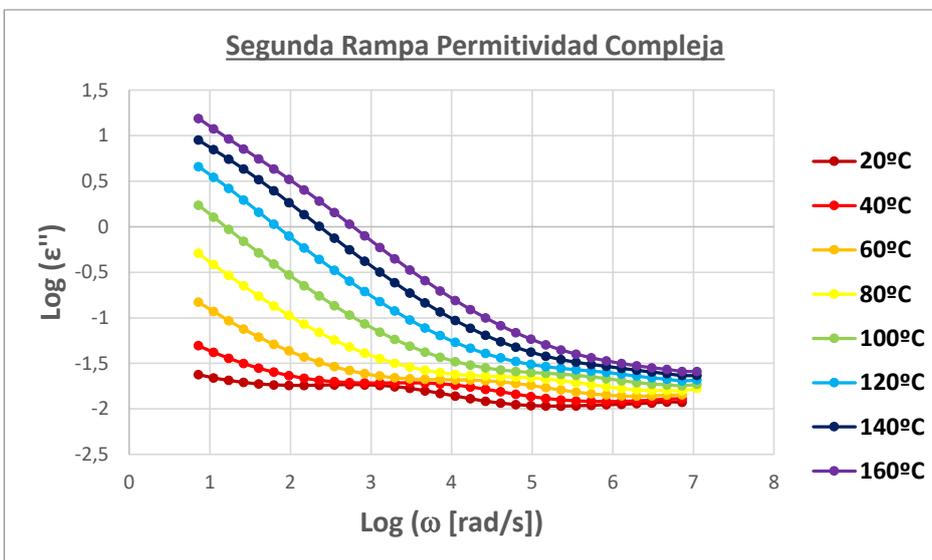
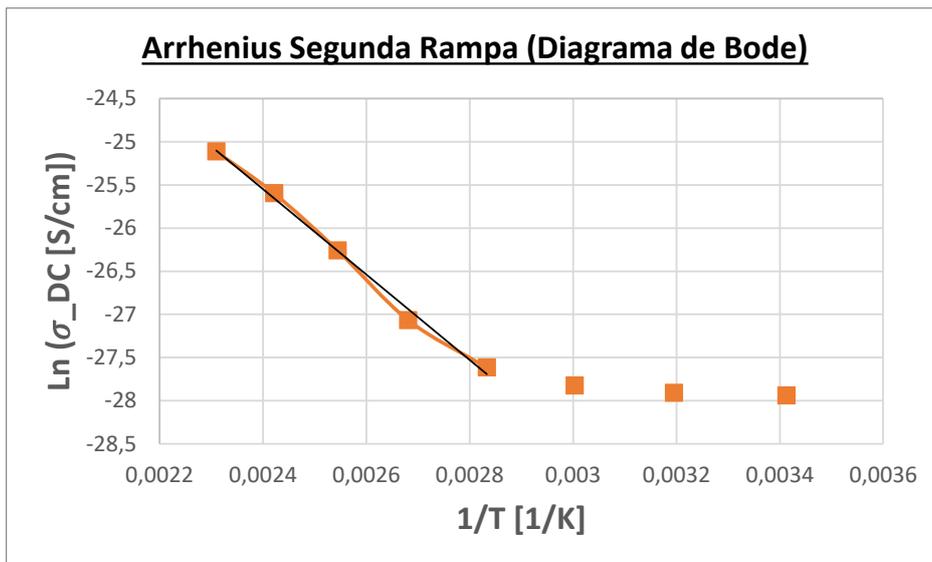


Estudio de la conductividad protónica de membranas compuestas de Polieter-éter-cetona sulfonadas y MOF de base de hierro para pilas de combustible.

Gráficos de la espectroscopía de impedancia para la membrana PEEK MOF 7







Estudio de la conductividad protónica de membranas compuestas de Polieter-éter-cetona sulfonadas y MOF de base de hierro para pilas de combustible.

Gráficos de la espectroscopía de impedancia para la membrana PEEK MOF 10

