



UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA



UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial

Preparación y caracterización de membranas de  
Nafion®/ZIF compuestas y placas bipolares impresas en  
3D utilizando ácido poliláctico (PLA) conductor para  
aplicaciones de pilas de combustible

Trabajo Fin de Máster

Máster Universitario en Ingeniería Química

AUTOR/A: Marrero Pérez, Yolanda

Tutor/a: García Bernabé, Abel

Cotutor/a: Sánchez Díaz, Carlos

CURSO ACADÉMICO: 2023/2024



## **AGRADECIMIENTOS**

En primer lugar, quiero agradecer a mis tutores, Dr. Abel García Bernabé y Dr. Carlos Sánchez Díaz por la oportunidad que me han brindado, la atención, el conocimiento divulgado y el tiempo dedicado. También quiero agradecer a la *Cátedra bp-UPV Innovación Energética* que me ha permitido desarrollar esta labor de investigación a través de las Prácticas de Empresa.

También quiero agradecer al departamento de Termodinámica Aplicada, con especial mención al Dr. Álvaro Enrique Montero Reguera, tutor de las Prácticas de Empresa a través de la Cátedra bp-UPV. Muchas gracias por la dedicación y por la acogida durante todos estos meses. Por otra parte, cómo no agradecer a las nuevas amistades forjadas durante el Máster, tanto dentro de la Universidad como fuera. Gracias también a mis amigos de hace muchos años que me han apoyado desde la lejanía, así como a mi familia.



## **RESUMEN**

La actual crisis energética en Europa ha acentuado la necesidad de buscar alternativas al uso de combustibles fósiles. En este contexto entra en juego el hidrógeno como un vector energético de gran versatilidad, pudiendo obtenerse a partir de fuentes renovables sin la emisión de residuos contaminantes.

Una de las aplicaciones del hidrógeno es su uso en pilas de combustible, dispositivos que convierten la energía química del hidrógeno y el oxígeno (o aire) en electricidad y agua. Uno de los tipos de pilas más empleados son las de tipo PEM (Proton Exchange Membrane), donde existe una membrana polimérica que permite el paso directo de los protones entre los electrodos, pero no de los electrones.

Estas membranas son uno de los elementos clave de las pilas. Los polímeros perfluorosulfonados como el Nafion® son los más empleados a nivel comercial para este tipo de pilas. Este tipo de membranas presenta una gran estabilidad mecánica y química, además de una buena conductividad protónica. Sin embargo, por encima de los 80°C las membranas de Nafion® se deshidratan reduciendo su conductividad eléctrica y limitando el rendimiento de la pila.

La placa bipolar es otro de los elementos más importantes de la pila de combustible, suponiendo más del 80% del peso del stack y 45% del coste. Sus principales funciones incluyen la distribución de los gases de reacción, el transporte de la corriente de celda a celda, y la evacuación del calor y agua generados, proporcionando a su vez integridad estructural al sistema.

Actualmente, los materiales más empleados son el grafito, el acero inoxidable y el titanio. Sin embargo, el proceso de fabricación suele ser complejo y costoso. Además, algunos de estos materiales pueden presentar problemas de corrosión, limitando la eficiencia. La densidad de estos materiales implica un alto peso de la pila que limita su uso en algunas aplicaciones.

Por todo ello se han abierto nuevas líneas de investigación hacia nuevos materiales que hagan frente a estos retos tecnológicos. De esta manera, el presente TFM se centra en dos partes: la preparación y caracterización de membranas de Nafion® compuestas y el estudio de placas bipolares impresas en 3D utilizando un material comercializado bajo el nombre de Protopasta®, formado por ácido poliláctico (PLA) reforzado con fibra de carbono conductora.

La modificación de las membranas se realizará mediante la adición de ZIFs (Zeolitic Imidazolate Frameworks). Los ZIFs son una subclase de MOFs (Metal-Organic Frameworks) y son compuestos organometálicos caracterizados por presentar una topología zeolítica y ligandos tipo imidazolato. Estos compuestos pueden mejorar la conductividad protónica de dos maneras: mediante la saturación de sus poros con portadores de protones, y mediante la modificación de los ligandos orgánicos con grupos funcionales para mejorar la hidrofiliidad y acidez; además, estos compuestos poseen gran porosidad, gran área de superficie y estabilidad química y térmica. En este Trabajo Fin de Máster se prepararán las membranas de Nafion® y ZIF mediante el método de casting y posteriormente se caracterizarán mediante espectroscopia electroquímica de impedancia.

Las placas bipolares confeccionadas con Protopasta® permitirían su uso en aplicaciones que requirieran un peso reducido de la pila. El proceso de fabricación por impresión 3D es más sencillo y

## Preparación y caracterización de membranas de Nafion®/ZIF compuestas y placas bipolares impresas en 3D utilizando ácido poliláctico (PLA) conductor para aplicaciones de pilas de combustible

---

reproducible a gran escala, pudiendo reducir el coste de la producción de las placas bipolares. Las densidades de piezas de Protopasta® impresas se determinarán en función de los parámetros de impresión, así como la conductividad electrónica de las piezas. Posteriormente se imprimirán placas bipolares para su estudio en monocelda mediante espectroscopia electroquímica de impedancia y curvas de polarización i-V, y se compararán con placas bipolares de grafito comerciales.

**Palabras clave:** Hidrógeno; Pilas de combustible; Placas bipolares, PLA conductor; PEM; Impresión 3D; Protopasta®; Curvas i-V; Espectroscopia electroquímica de impedancia; Nafion®; Membranas; ZIF

## **ABSTRACT**

Due to the current energy crisis in Europe, there is an urgent need to search for alternatives to the fossil fuels. The hydrogen comes as a key role player in this transition. It is an energy vector with a wide variety of uses that does not produce harmful emissions if it is obtained from renewable sources.

One of the applications of hydrogen is its use in fuel cells, devices that convert the chemical energy from the hydrogen and oxygen (or air) into electricity and water. One of the most used ones are the PEM (Proton Exchange Membrane) fuel cells, where a polymer membrane allows the conduction of protons between the electrodes, while preventing the flow of the electrons.

The membranes are one of the key elements in the fuel cells. Perfluorosulfonic polymers such as Nafion® are one of the most commercially available. This type of membranes exhibits great mechanical and chemical stability, as well as good protonic conductivity. However, these membranes show dehydration above 80°C and the electrical conductivity and efficiency of the fuel cell drastically diminishes.

The bipolar plate is another element of this fuel cell and represents more than 80% of the weight of the stack and 45% of its cost. The main functions include, aside from providing mechanical support, the uniform distribution of the reaction gases, current transport from cell to cell, and the heat and product water removal.

Nowadays, graphite, stainless steel and titanium are the most used materials. However, their manufacturing process is usually complex and expensive. Furthermore, some of these materials can have corrosion issues, affecting the efficiency of the fuel cell. The density of these materials leads to a considerable weight of the stack and limits its use in several applications.

These disadvantages have led to research on new materials that could overcome these issues. This master's thesis focuses on two parts: the preparation and characterization of composite Nafion® membranes and the study of 3D-printed bipolar plates made from conductive polylactic acid (PLA), commercially known as Protopasta®.

The modification of the membranes will be done with the addition of ZIFs (Zeolitic Imidazolate Frameworks). ZIFs are a subclass of MOFs (Metal-Organic Frameworks) and they are organometallic compounds and are comprised of a zeolitic structure and imidazolate ligands. These compounds can enhance the protonic conductivity by the saturations of their pores with proton carriers and the modification of the organic ligands with functional groups to enhance the hydrophilicity and acidity. Moreover, these compounds exhibit high porosity, high surface area and good chemical and thermal stability. In this thesis Nafion®/ZIF membranes will be prepared by the casting method and will subsequently be evaluated and characterized by electrochemical impedance spectroscopy.

The bipolar plates printed with Protopasta® would allow the use of the fuel cells in applications that require low weight. Their manufacturing process by 3D printing is simpler and could enable mass production, potentially leading to a reduction the production costs.

## Preparación y caracterización de membranas de Nafion®/ZIF compuestas y placas bipolares impresas en 3D utilizando ácido poliláctico (PLA) conductor para aplicaciones de pilas de combustible

---

Afterwards, bipolar plates will be printed for their evaluation in a single-cell by electrochemical impedance spectroscopy and i-V polarization curves. They will be compared with the commercially available graphite bipolar plates.

**Keywords:** Hydrogen; Fuel cell; Bipolar plates; Conductive PLA; PEM; 3D printing; Protopasta®; i-V curves; Electrochemical impedance spectroscopy; Nafion®; Membranes; ZIF

## RESUM

L'actual crisi energètica en Europa ha accentuat la necessitat de recerca de alternatives a l'ús de combustibles fòssils. En aquest context entra en joc l'hidrogen com un vector energètic de gran versatilitat, podent obtenir-se a partir de fonts renovables sense l'emissió de residus contaminants.

Una de les aplicacions de l'hidrogen és el seu ús en piles de combustible, dispositius que converteixen l'energia química de l'hidrogen i l'oxigen (o aire) en electricitat i aigua. Un dels tipus de piles més emprats són les de tipus PEM (Proton Exchange Membrane), on hi ha una membrana polimèrica que permet el pas directe dels protons entre els elèctrodes, però no dels electrons.

Aquestes membranes són un dels elements clau de les piles. Els polímers perfluorosulfonats com el Nafion® són els més emprats comercialment per a aquest tipus de piles. Aquestes membranes presenta una gran estabilitat mecànica i química, a més d'una bona conductivitat protònica. No obstant això, per sobre dels 80°C les membranes de Nafion® es deshidraten reduint la seva conductivitat elèctrica i limitant el rendiment de la pila.

La placa bipolar és un altre dels elements més importants de la pila de combustible, suposant més del 80% del pes de l'stack i 45% del cost. Les seves principals funcions inclouen la distribució dels gasos de reacció, el transport del corrent de cel·la a cel·la, i l'evacuació de la calor i aigua generats, proporcionant al seu torn integritat estructural al sistema.

Actualment, els materials més emprats són el grafit, l'acer inoxidable i el titani. No obstant això, el procés de fabricació sol ser complex i costós. A més, alguns d'aquests materials poden presentar problemes de corrosió, limitant l'eficiència. La densitat d'aquests materials implica un alt pes de la pila que limita el seu ús en algunes aplicacions.

Per tot això s'han obert noves línies de recerca cap a nous materials que facin front a aquests reptes tecnològics. D'aquesta manera, el present TFM se centra en dues parts: la preparació i caracterització de membranes de Nafion® compostes i l'estudi de plaques bipolares impresas en 3D utilitzant un material comercialitzat sota el nom de Protopasta®, format per àcid polilàctic (PLA) reforçat amb fibra de carboni conductora.

La modificació de les membranes es realitzarà mitjançant l'addició de ZIFs (Zeolitic Imidazolate Frameworks). Els ZIFs són una subclasse de MOFs (Metal-Organic Frameworks) i són compostos organometàl·lics caracteritzats per presentar una topologia zeolítica i lligands tipus imidazolat. Aquests compostos poden millorar la conductivitat protònica de dues maneres: mitjançant la saturació dels seus porus amb portadors de protons, i mitjançant la modificació dels lligands orgànics amb grups funcionals per millorar la hidrofilitat i acidesa; a més, aquests compostos tenen gran porositat, gran àrea de superfície i estabilitat química i tèrmica. En aquest Treball Fi de Màster es prepararan les membranes de Nafion® i ZIF mitjançant el mètode de càsting i posteriorment es caracteritzaran mitjançant espectroscòpia electroquímica d'impedància.

Les plaques bipolares confeccionades amb Protopasta® permetrien el seu ús en aplicacions que requerissin un pes reduït de la pila. El procés de fabricació per impressió 3D és més senzill i reproduïble a gran escala, podent reduir el cost de la producció de les plaques bipolares. Les densitats de peces de

## Preparación y caracterización de membranas de Nafion<sup>®</sup>/ZIF compuestas y placas bipolares impresas en 3D utilizando ácido poliláctico (PLA) conductor para aplicaciones de pilas de combustible

---

Protopasta<sup>®</sup> impreses es determinaran en funció dels paràmetres d'impressió, així com la conductivitat electrònica de les peces. Posteriorment s'imprimiran plaques bipolars per al seu estudi en monocelda mitjançant espectroscòpia electroquímica d'impedància i corbes de polarització i-V, i es compararan amb plaques bipolars de grafit comercials.

**Paraules clau:** hidrogen; pila de combustible; conductivitat; PLA; PEM; impressió 3D; Protopasta<sup>®</sup>; curves i-V; espectroscòpia electroquímica d'impedància; Nafió<sup>®</sup>; Membranes; ZIF

## **ÍNDICE GENERAL DEL TRABAJO FINAL DE MÁSTER**

- Memoria
- Presupuesto
- Anexos





UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA



ESCOLA TÈCNICA  
SUPERIOR ENGINYERIA  
INDUSTRIAL VALÈNCIA

## MEMORIA

PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS DE NAFION®/ZIF  
COMPUESTAS Y PLACAS BIPOLARES IMPRESAS EN 3D UTILIZANDO ÁCIDO  
POLILÁCTICO (PLA) CONDUCTOR PARA APLICACIONES DE PILAS DE  
COMBUSTIBLE



## **ÍNDICE DE LA MEMORIA**

1.	INTRODUCCIÓN .....	1
1.1.	Problemática energética .....	1
1.2.	El hidrógeno .....	3
1.3.	Pilas de combustible.....	17
1.3.1.	Definición .....	17
1.3.2.	Clasificación.....	19
1.3.3.	Funcionamiento. Termodinámica y cinética .....	24
1.4.	Pilas de combustible tipo PEM .....	34
1.4.1.	Definición .....	34
1.4.2.	Aplicaciones.....	34
1.4.3.	Componentes .....	37
2.	CONTEXTUALIZACIÓN DEL TRABAJO FIN DE MÁSTER.....	49
3.	OBJETIVOS .....	50
4.	OBJETIVOS DE DESARROLLO SOSTENIBLE .....	51
5.	MOTIVACIÓN PERSONAL.....	53
6.	METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	54
7.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	63
7.1.	Membranas .....	63
7.1.1.	Absorción de agua e hinchamiento.....	63
7.1.2.	Conductividad.....	65
7.2.	Placas bipolares .....	68
7.2.1.	Densidad.....	70
7.2.2.	Conductividad.....	74
8.	CONCLUSIONES .....	85
9.	FUTURAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN .....	86
10.	BIBLIOGRAFÍA .....	87

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Emisiones globales de CO <sub>2</sub> del sector transporte (IEA, 2023).....	1
Figura 2. Precios de la energía en la zona euro (Eurostat, 2022).....	2
Figura 3. Importaciones de gas natural a la UE entre los años 2021 y 2023. Bcm hace referencia a billion cubic metres, kilómetro cúbico de gas natural (km <sup>3</sup> ). Adaptado de (Consilium, 2024).....	2
Figura 4. Isótopos del hidrógeno (Balajijagadesh, 2016). .....	4
Figura 5. Representación del reformado del vapor de metano para la obtención de hidrógeno (Zohuri, 2018).....	6
Figura 6. Métodos de producción de hidrógeno y sus colores (CIC energiGUNE, 2022). .....	8
Figura 7. Tipos de almacenamiento de hidrógeno. LOHC: Liquid Organic Hydrogen Carrier (Portador de hidrógeno orgánico líquido). Adaptado de (Yang et al., 2023). .....	9
Figura 8. Tanque de almacenamiento de hidrógeno líquido de forma esférica (Pérez, 2022).....	11
Figura 9. Métodos de transporte del hidrógeno. Adaptado de (Yang et al., 2023). .....	15
Figura 10. Proceso Haber-Bosch para la obtención de amoníaco (Hydrogen Europe, 2021).....	16
Figura 11. Hidrógeno como vector energético para la descarbonización de la economía (Hydrogen Council, 2017).....	17
Figura 12. Corte transversal de una pila de combustible (O'Hayre et al., 2016). .....	18
Figura 13. Tipos de pilas de combustible (Ebrahimi et al., 2021).....	19
Figura 14. MCFC (Zohuri, 2018).....	22
Figura 15. Curva de polarización de una pila de combustible (O'Hayre et al., 2016). .....	24
Figura 16. Efecto de la sobretensión de activación sobre el rendimiento de la pila de combustible (O'Hayre et al., 2016). .....	28
Figura 17. Representación de una reacción electroquímica hipotética (O'Hayre et al., 2016). .....	29
Figura 18. Ilustración del transporte de carga a través de un conductor uniforme de área transversal A, longitud L y conductividad $\sigma$ (O'Hayre et al., 2016).....	30
Figura 19. Curva de polarización (Yuan et al., 2010).....	33
Figura 20. Porcentaje de la caída de tensión de la celda debido a la transferencia de carga, membrana, resistencia de transferencia de materia a diferentes densidades de corriente y a 80°C (Yuan et al., 2010).....	33
Figura 21. Esquema de una pila de combustible tipo PEM (Zhu et al., 2022).....	34
Figura 22. Rango de potencia de las pilas de combustible (Cigolotti et al., 2021).....	35
Figura 23. Apiladora ReachStacker de pila de combustible (Amara Marketing, 2019). .....	35

Figura 24. Diagrama de los componentes de una monocelda de una pila de combustible tipo PEM. Adaptado de (Cruz-Martínez et al., 2019).....	37
Figura 25. Patrón de flujo tipo serpiente (X. Li, 2023). .....	41
Figura 26. Patrón de flujo tipo paralelo (X. Li, 2023).....	41
Figura 27. Patrón de flujo tipo pin (X. Li & Sabir, 2005). .....	42
Figura 28. Patrón de flujo tipo interdigitado (X. Li, 2023).....	42
Figura 29. Mecanismo Grotthuss (Belevich, 2007). .....	45
Figura 30. Ilustración de la estructura del Nafion® (Ninham et al., 2023).....	46
Figura 31. Modelo de red de cluster para el Nafion® (Zhu et al., 2022). .....	46
Figura 32. Objetivos de Desarrollo Sostenible (Naciones Unidas, s. f.).....	51
Figura 33. Esquema de la metodología experimental.....	54
Figura 34. Fotografía del ZIF-67 (izquierda) y ZIF-8 (derecha) sintetizados .....	55
Figura 35. Esquema de preparación de las membranas de Nafion® con ZIF por casting. ....	55
Figura 36. Fotografía de membranas sintetizadas. ....	56
Figura 37. Baño de ultrasonidos Bandelin Sonorex.....	56
Figura 38. Desecador al vacío Vacuo-Temp JP Selecta.....	56
Figura 39. Estufa HERAEUS T5042E.....	57
Figura 40. Balanza Metler Toledo AE240 .....	57
Figura 41. Potenciostato SP-300 de la marca BioLogic (BioLogic, s. f.).....	57
Figura 42. Medidor de espesor SAUTER TG1250-0.1FN (Sauter, 2018).....	58
Figura 43. Equipo Novocontrol Broadband Dielectric Spectrometer (Novocontrol Technologies, s. f.). .....	59
Figura 44. Esquema del montaje experimental para caracterización de las placas bipolares en una monocelda.....	60
Figura 45. Montaje experimental para los ensayos de las placas bipolares en una monocelda .....	61
Figura 46. Patrón de ajuste de las tuercas de la monocelda.....	61
Figura 47. Vista del desmontaje de la monocelda. ....	61
Figura 48. Montaje de la MEA en las placas bipolares.....	62
Figura 49. Hidratación de la membrana en la monocelda. ....	62
Figura 50. Aumento de peso y espesor de la membrana húmeda respecto a la membrana seca. ....	64
Figura 51. Absorción de agua de las membranas con diferente porcentaje de ZIF-8 Y ZIF-67. ....	64
Figura 52. Diagrama de Bode para una de las membranas estudiadas (ZIF8 al 0.5% en peso). ....	65

Figura 53. Comparación de la conductividad en corriente continua para las membranas con diferente porcentaje de ZIF-67 dopadas y no dopadas con ácido sulfúrico. ....	66
Figura 54. Comparación de la conductividad en corriente continua para las membranas con diferente porcentaje de ZIF-8 dopadas y no dopadas con ácido sulfúrico. ....	66
Figura 55. Conductividad a temperatura ambiente de las membranas según el porcentaje de ZIF añadido.....	67
Figura 56. Evolución de la conductividad con la temperatura. ....	68
Figura 57. Fotografía de las placas bipolares caracterizadas. ....	69
Figura 58. Impresora Prusa i3 MK2 (Průša, 2016).....	70
Figura 59. Variación de la densidad de los cilindro y cubos de Protopasta® con el contenido de Protopasta® en la impresión. ....	72
Figura 60. Método de medición de dos puntas (Samtec, 2021) .....	74
Figura 61. Método de medición de cuatro puntas (Samtec, 2021) .....	75
Figura 62. Muestra de hilo de Protopasta® empleado para la medición de cuatro puntas .....	75
Figura 63. Representación del módulo de conductividad y ángulo de fase frente a la frecuencia. ....	76
Figura 64. Conductividad de las diferentes piezas cilíndricas de Protopasta®. ....	76
Figura 65. Direcciones estudiadas de la pieza de Protopasta® en forma de cubo.....	77
Figura 66. Conductividad respecto a la dirección de impresión y porcentaje de impresión de Protopasta®. ....	77
Figura 67. Esquema del circuito equivalente de Randles.....	78
Figura 68. Diagrama de Nyquist. Naranja: monocelda con Grafito, Verde: monocelda con Protopasta-100%-Ag, violeta: monocelda con PLA_Ag, azul: monocelda con Protopasta 100% y negro: monocelda con Protopasta 40%. Puntos datos experimentales y líneas datos ajustados al circuito Randles. ....	79
Figura 69. Circuito equivalente para el estudio de la resistencia de la laca conductora de plata. ....	80
Figura 70. Curvas de polarización para las placas bipolares ensayadas.....	81
Figura 71. Voltaje de circuito abierto (OCV) para cada una de las placas bipolares.....	82
Figura 72. Ajuste experimental para la placa bipolar de Protopasta 100-Ag.....	83
Figura 73. Ajuste experimental para la placa bipolar de grafito. ....	83

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Propiedades físicas del hidrógeno (Peng, 2023).....	5
Tabla 2. Categorización y comparación de diferentes recipientes a presión (Pérez, 2022; Yang et al., 2023).....	10
Tabla 3. Limitaciones y aplicaciones de las diferentes tecnologías de almacenamiento de hidrógeno. Adaptado de (Yang et al., 2023). .....	13
Tabla 4. Transporte de hidrógeno. Adaptado de (Yang et al., 2023). .....	14
Tabla 5. Pilas de combustible. Adaptado de (EG&G Technical Services, Inc., 2004). .....	23
Tabla 6. Procesos de transporte relevantes en el transporte de carga (O’Hayre).....	30
Tabla 7. Ventajas y desventajas de los materiales empleados en las placas bipolares (Song et al., 2020). .....	39
Tabla 8. Grado de aplicación de los ODS en el TFM. ....	51
Tabla 9. Resistividad del material Protopasta® (Technical Data Sheet Protopasta, s. f.). ....	69
Tabla 10. Densidad de la Protopasta®.....	70
Tabla 11. Resultados de las densidades para las piezas de Protopasta® impresa. ....	71
Tabla 12. Masa de las diferentes placas bipolares estudiadas.....	73
Tabla 13. Parámetros del circuito equivalente de Randles para cada una de las placas bipolares. ....	79
Tabla 14. Valores de tensión de circuito abierto (OCV) para cada una de las placas bipolares ensayadas. ....	82
Tabla 15. Parámetros calculados de la caracterización de la gráfica i-V de las placas bipolares de grafito y Protopasta 100-Ag. ....	84



## 1. INTRODUCCIÓN

### 1.1. Problemática energética

La creciente demanda de energía y la escasez de los combustibles fósiles convencionales ampliamente empleados, así como su impacto medioambiental, provocan la necesidad de un cambio en el modelo energético actual.

En la Figura 1 se observa la evolución temporal de las emisiones de CO<sub>2</sub> del sector transporte durante los últimos 30 años. Dichas emisiones están divididas en las provenientes del transporte por carretera (azul claro), vía férrea (azul oscuro), marítimo (verde), aviación (verde oscuro) y por tuberías (amarillo). Estas emisiones han seguido una tendencia con pendiente positiva a lo largo de los años, a excepción del año 2020, lo cual se puede explicar debido al confinamiento al comienzo de la pandemia de COVID-19.

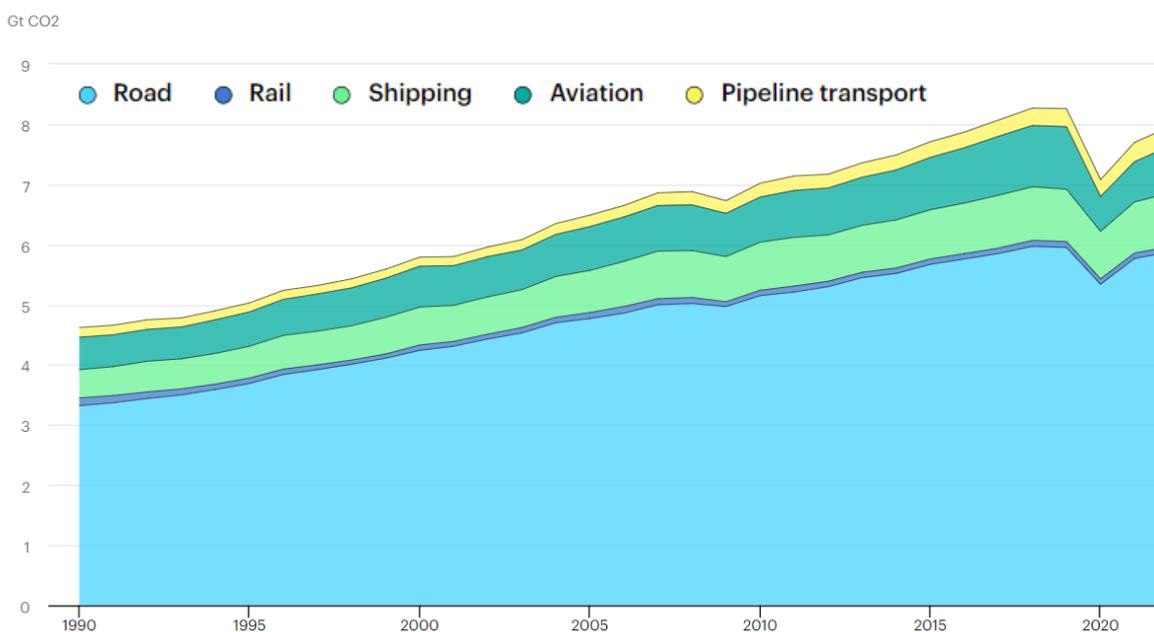


Figura 1. Emisiones globales de CO<sub>2</sub> del sector transporte (IEA, 2023).

No solo las emisiones globales de CO<sub>2</sub> son considerables, sino que el precio de la energía también ha sufrido un aumento durante los últimos años. En la Figura 2 se puede observar el precio de la energía en los países de la Unión Europea que tienen el euro como moneda. Así, se puede apreciar una tendencia ascendente de los precios de la energía, tanto de la energía importada, doméstica como precios de consumidor. Durante diciembre 2020 y diciembre 2021, el precio de la energía importada aumentó un 115%, mientras que el periodo 2010 – 2019 se caracterizó por una relativa estabilidad. Asimismo, los precios europeos de producción doméstica sufrieron un ascenso del 73%.

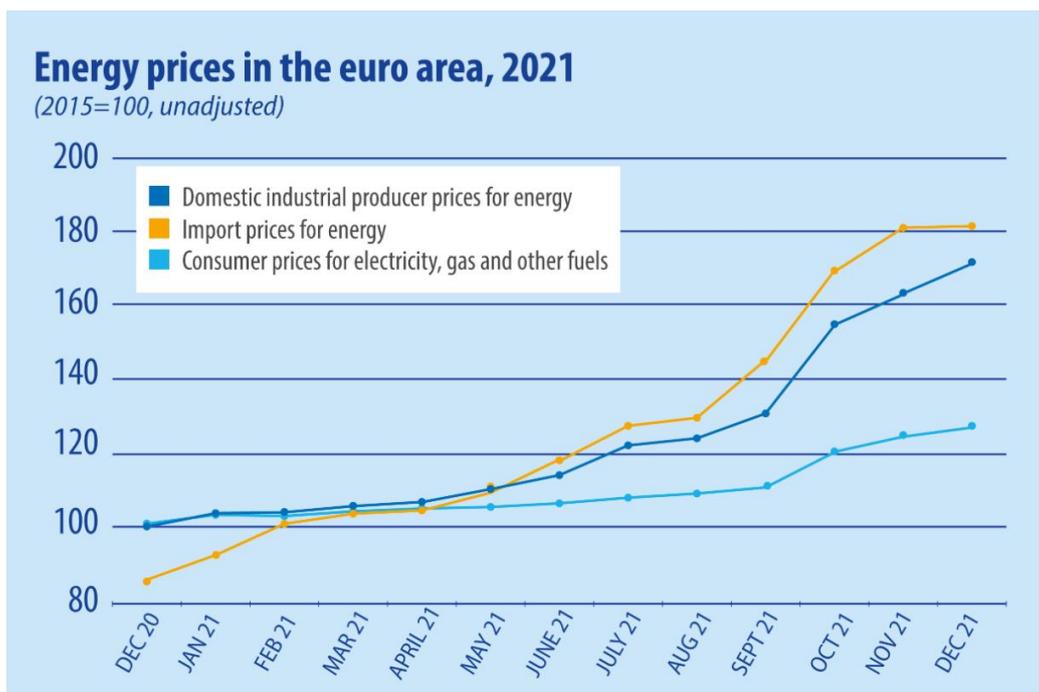


Figura 2. Precios de la energía en la zona euro (Eurostat, 2022).

Otro de los eventos que tuvo un impacto en la situación energética fue la invasión de Rusia a Ucrania, donde se vio comprometido el mercado del gas natural. El principal proveedor de gas natural y crudo para Europa era, hasta 2021, Rusia. De hecho, correspondían al 44% y 28% del total de las importaciones fuera de la Unión Europea, respectivamente, como se puede observar en la Figura 3 (Emiliozzi et al., 2024). Desde otoño de 2021, la situación se desequilibró y aumentaron los costes del gas natural y supuso la necesidad de un cambio en la política energética de la UE.

### Importaciones de gas natural a la UE

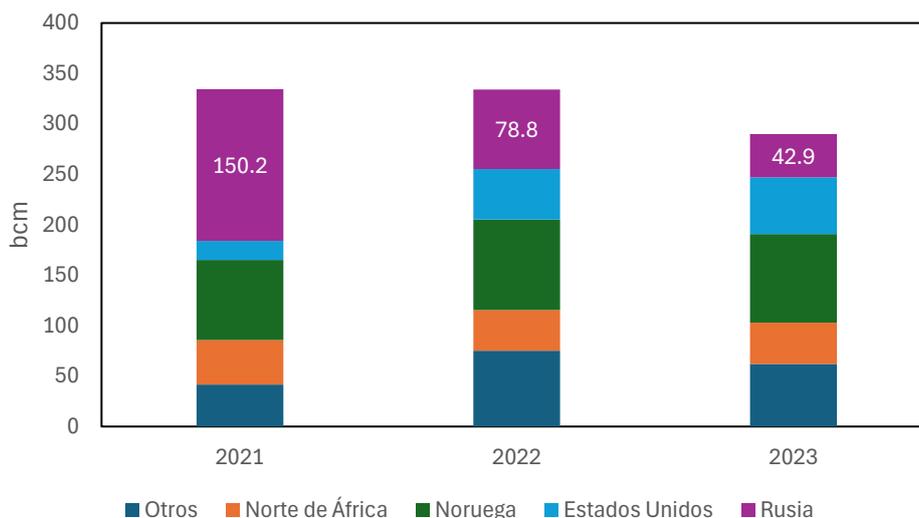


Figura 3. Importaciones de gas natural a la UE entre los años 2021 y 2023. Bcm hace referencia a billion cubic metres, kilómetro cúbico de gas natural (km<sup>3</sup>). Adaptado de (Consilium, 2024).

Hasta ese momento, Europa dependía principalmente del gas canalizado y absorbía el exceso del mercado global de gas natural licuado (LNG por sus siglas en inglés Liquefied Natural Gas), cuyos importadores principales eran China, Japón y Corea del Norte. Por ello, la UE tuvo que recurrir a esta vía del LNG y se convirtió en uno de los principales importadores de LNG, alcanzando un porcentaje del 53%.

Todo lo descrito anteriormente, unido a la escasez de combustibles fósiles, ha provocado la creación de diferentes convenios y pactos para promover una transición energética.

Uno de estos acuerdos dentro de la Unión Europea es el Pacto Verde Europeo, en inglés European Green Deal, el cual pretende alcanzar la neutralidad climática para 2050 y los siguientes objetivos (European Commission, 2022):

1. Asegurar el suministro de una energía asequible y seguro en toda la red de la UE.
2. Desarrollar un mercado de energía integrado, interconectado y digitalizado.
3. Priorizar la eficiencia de la energía y desarrollar un sector de producción de la energía basado en, principalmente, fuentes renovables.

Este pacto, iniciado en diciembre de 2019, incluye el paquete “Objetivo 55”, también conocido por su denominación en inglés “Fit for 55”, conjunto de propuestas para alcanzar los siguientes objetivos (Consejo Europeo, 2023):

- Asegurar una transición equitativa y socialmente justa.
- Mantener e impulsar la innovación y competitividad de la industria de la UE.
- Respalda la posición de la UE como uno de los líderes en la lucha contra el cambio climático.

La situación del mercado energético del gas natural anteriormente descrito provocó que la Comisión Europea pusiera en marcha el plan REPowerEU en 2022, una acción para dar una rápida respuesta y con un doble objetivo: disminuir la dependencia de la Unión Europea de la importación de combustibles fósiles de Rusia y hacer frente a la crisis climática. Dicho plan incluye la producción de 10 millones de toneladas de hidrógeno renovable y la importación de la misma cantidad para 2030. Todo esto también está enmarcado dentro de la Agenda 2030 y el alcance de los Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS), entre los que se pueden mencionar el objetivo 7 “Energía Asequible y no contaminante” y 13 “Acción por el Clima”.

El hidrógeno es una de las acciones propuestas puesto que se puede obtener de fuentes de energía renovables. Asimismo, tiene numerosas aplicaciones, pudiéndose emplear como materia prima, combustible o vector energético de almacenamiento. Todo esto lo hace atractivo en diversos ámbitos.

## 1.2. El hidrógeno

### **Economía del hidrógeno**

El concepto “economía del hidrógeno” hace referencia a un sistema socioeconómico en el que se produce hidrógeno a partir de fuentes primarias renovables y se emplea dicho hidrógeno producido como vector energético. Un vector energético es una sustancia o dispositivo que almacena energía, para su posterior liberación de forma controlada.

El hidrógeno se posiciona como un vector energético de gran versatilidad, principalmente por las siguientes características que reúne:

- Su producción a partir de fuentes de energía renovables no emite gases de efecto invernadero.
- Diversificación. Son varias las fuentes renovables a partir de las cuales se puede obtener.
- Desacoplamiento de la producción, almacenamiento y posterior consumo.
- Diversificación de aplicaciones. Se puede emplear para el almacenamiento de energía o la producción de otros gases o combustibles líquidos.
- No precisa de la construcción de una infraestructura eléctrica para su transporte.
- Mayor densidad que las baterías por lo que se puede emplear para transporte de larga distancia y de mercancías pesadas.

### Propiedades

El hidrógeno es el elemento más abundante en el universo; el átomo de este elemento contiene únicamente un protón y un electrón. Como se verá más adelante, el hidrógeno no suele encontrarse en la naturaleza de forma libre y por tanto se debe obtener a partir de otros compuestos (Zohuri, 2018).

Existen tres isótopos estables que se pueden encontrar en la naturaleza (Figura 4):

1. Protio (0 neutrones, número atómico A = 1)
2. Deuterio (1 neutrón, número atómico A = 2)
3. Tritio (2 neutrones, número atómico A = 3)

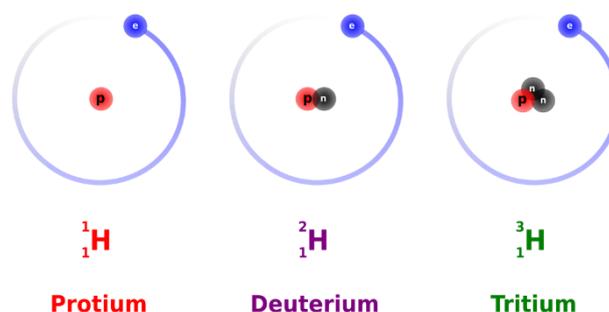


Figura 4. Isótopos del hidrógeno (Balajijagadesh, 2016).

Respecto a sus propiedades, el hidrógeno diatómico es un gas inodoro e incoloro que presenta una densidad de 0.083 g/L en condiciones estándar (273 K, 1 atm). Es el gas más liviano y es insoluble en agua. El hidrógeno presenta una buena conductividad térmica, siendo 10 veces mayor que la mayoría de los gases (Zohuri, 2018).

En la Tabla 1 se muestran las propiedades físicas del hidrógeno.

Tabla 1. Propiedades físicas del hidrógeno (Peng, 2023).

Project	Numerical value
Relative molecular mass	2.016
Melting point	– 259.2 °C
Boiling point, 101.325 kPa	– 252.76 °C
Critical temperature	– 239.97 °C
Critical compressive force	1.31 mPa
Critical volume	64.15 cm <sup>3</sup> mol
Critical density	0.0314 g cm <sup>-3</sup>
Critical compression coefficient	0.305
Liquid density, at – 250 °C	0.067 g cm <sup>-3</sup>
Gas density (101.325 kPa, 21.1 °C)	0.083 kg m <sup>-3</sup>
Solubility in water, at 25 °C	1.53 × 10 <sup>-6</sup>
Gas viscosity, at 25 °C	88.05 × 10 <sup>-7</sup> Pa s
Thermal conductivity of gas, at 25 °C	0.17064 W mK <sup>-1</sup>
Self-ignition point	400 °C
Combustion heat, at 25 °C gas state	119,950.4 kJ kg <sup>-1</sup>

El hidrógeno es inflamable, pudiendo arder cuando está en una concentración en el aire entre 4 y 74%.

El hidrógeno puede reaccionar no solo con el oxígeno puro sino también con el oxígeno que se encuentra en algunos compuestos. Además, el hidrógeno es oxidante, al ser una molécula covalente diatómica, cada uno de los dos átomos de hidrógeno puede obtener un electrón para formar iones hidrógeno negativos.

### Producción

Una de las grandes desventajas del hidrógeno es que no se encuentra, en grandes cantidades, de forma libre en la Tierra (denominado hidrógeno blanco o natural), sino en forma de agua, hidrocarburos y otros compuestos. Por ello, se debe obtener mediante un proceso de transformación química. En el marco de la sostenibilidad, y atendiendo a los Objetivos de Desarrollo Sostenible 7 “Energía Asequible y no contaminante” y 13 “Acción por el Clima”, es importante tener en cuenta cómo se obtiene el hidrógeno. Para ello, existen diversas rutas y tecnologías de producción de hidrógeno, por lo cual se detallará el proceso de las más relevantes:

## 1. Reformado de hidrocarburos

El hidrocarburo es generalmente el metano u otros hidrocarburos ligeros obtenidos del gas natural, aceite o carbón (Zohuri, 2018).

### Reformado con vapor (SMR)

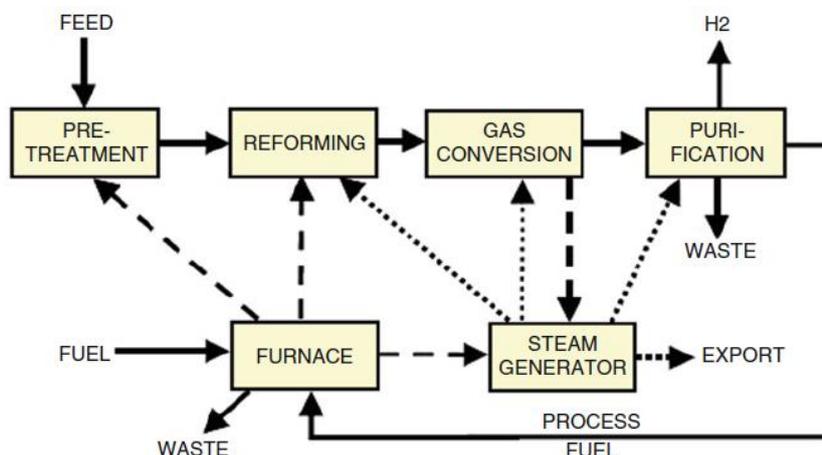
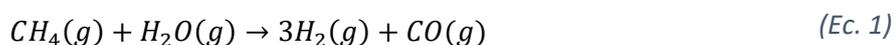


Figura 5. Representación del reformado del vapor de metano para la obtención de hidrógeno (Zohuri, 2018)

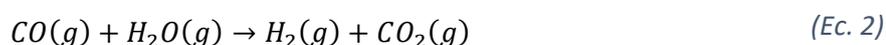
El reformado de vapor (Figura 5), comúnmente conocido como SMR por sus siglas en inglés, Steam Methane Reforming, es la principal vía de obtención del hidrógeno.

En este proceso, primeramente, el gas se mezcla con vapor de agua en exceso y se mueve a través de tuberías con óxido de níquel, el cual se reduce durante la reacción, mostrada en la (Ec. 1).



Este proceso está soportado en alúmina, en un horno a altas temperaturas (600 – 800°C). Dicha reacción es endotérmica, estando favorecida por altas temperaturas y bajas presiones parciales, así como una gran ratio vapor: hidrocarburos.

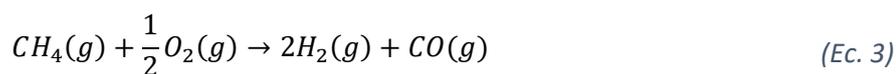
En la segunda parte del reformado, se produce una reacción por desplazamiento (water-gas shift reaction) en el que se convierte el CO en CO<sub>2</sub> con la adición de más vapor de agua, produciendo así más H<sub>2</sub>, como se muestra en la (Ec. 2):



Esta mezcla se debe purificar por medio de una adsorción por oscilación de presión (PSA, por sus siglas en inglés Pressure Swing Adsorption).

### Oxidación parcial

En la oxidación parcial, el metano y otros hidrocarburos presentes en el gas natural reaccionan con una cantidad limitada de oxígeno, es decir, menos de la cantidad estequiométrica para que se produzca una oxidación total. Así, esta reacción (Ec. 3) tiene como productos el hidrógeno y monóxido de carbono, además de pequeñas cantidades de dióxido de carbono y otros compuestos.



Seguidamente, tal y como se mostró en la (Ec. 2), se lleva a cabo una reacción de desplazamiento que conlleva a la producción de más hidrógeno y dióxido de carbono.

El proceso de la oxidación parcial es exotérmico y generalmente es más rápido que el reformado de metano. Sin embargo, produce menos hidrógeno por cantidad de combustible.

## 2. Electrólisis del agua

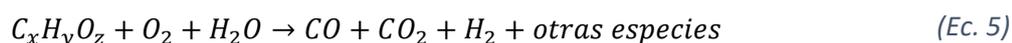
Otra de las vías de obtención de hidrógeno es emplear un electrolizador. De esta manera, se rompe la molécula del agua, obteniendo por una parte hidrógeno gas en el cátodo y oxígeno en el ánodo. Para ello, se debe aportar energía eléctrica externa. La reacción química global es la siguiente:



Existen diversos electrocatalizadores, principalmente en función del electrolito que se emplea y las especies iónicas que conduce.

## 3. Procesos de biomasa

La biomasa es un recurso renovable que incluye los residuos de plantaciones agrícolas, forestales, residuos urbanos... Las emisiones netas de carbono son muy bajas, especialmente si se acopla un sistema de captura y almacenamiento de carbono (CCS por sus siglas en inglés, Carbon Capture and Storage). A partir de esta fuente, se puede obtener hidrógeno a través de la gasificación (Office of Energy Efficiency and Renewable Energy, s. f.):



La gasificación de la biomasa tiene lugar a altas temperaturas (> 700°C), sin combustión, con una cantidad controlada de oxígeno o vapor, obteniendo monóxido, hidrógeno y dióxido de carbono, entre otras especies. Posteriormente, este monóxido de carbono reacciona con el agua tal y como se ha descrito anteriormente en la (Ec. 2) y el hidrógeno se separa mediante un proceso de adsorción o por membranas.

## Clasificación

Existe una clasificación según la fuente de producción del hidrógeno, como se muestra en la Figura 6. A continuación, se enumeran las principales:

- Hidrógeno verde, producido mediante la electrólisis del agua o de vapor, utilizando una electricidad proveniente de una fuente renovable.
- Hidrógeno rosa, también obtenido a partir de la electrólisis del agua, pero en este caso la electricidad se obtiene de una central nuclear.

- Hidrógeno gris, a través del reformado de metano con vapor. En esta ruta el CO<sub>2</sub> producido se libera a la atmósfera.
- Hidrógeno negro/marrón, mediante la gasificación. El CO<sub>2</sub> se emite a la atmósfera.
- Hidrógeno azul, obtenido a través del reformado de metano o la gasificación. En este caso se lleva a cabo la captura y almacenamiento de carbono (CCS).
- Hidrógeno blanco, también conocido como hidrógeno geológico o natural, es aquel que se encuentra en yacimiento y es producido forma natural en la corteza terrestre.

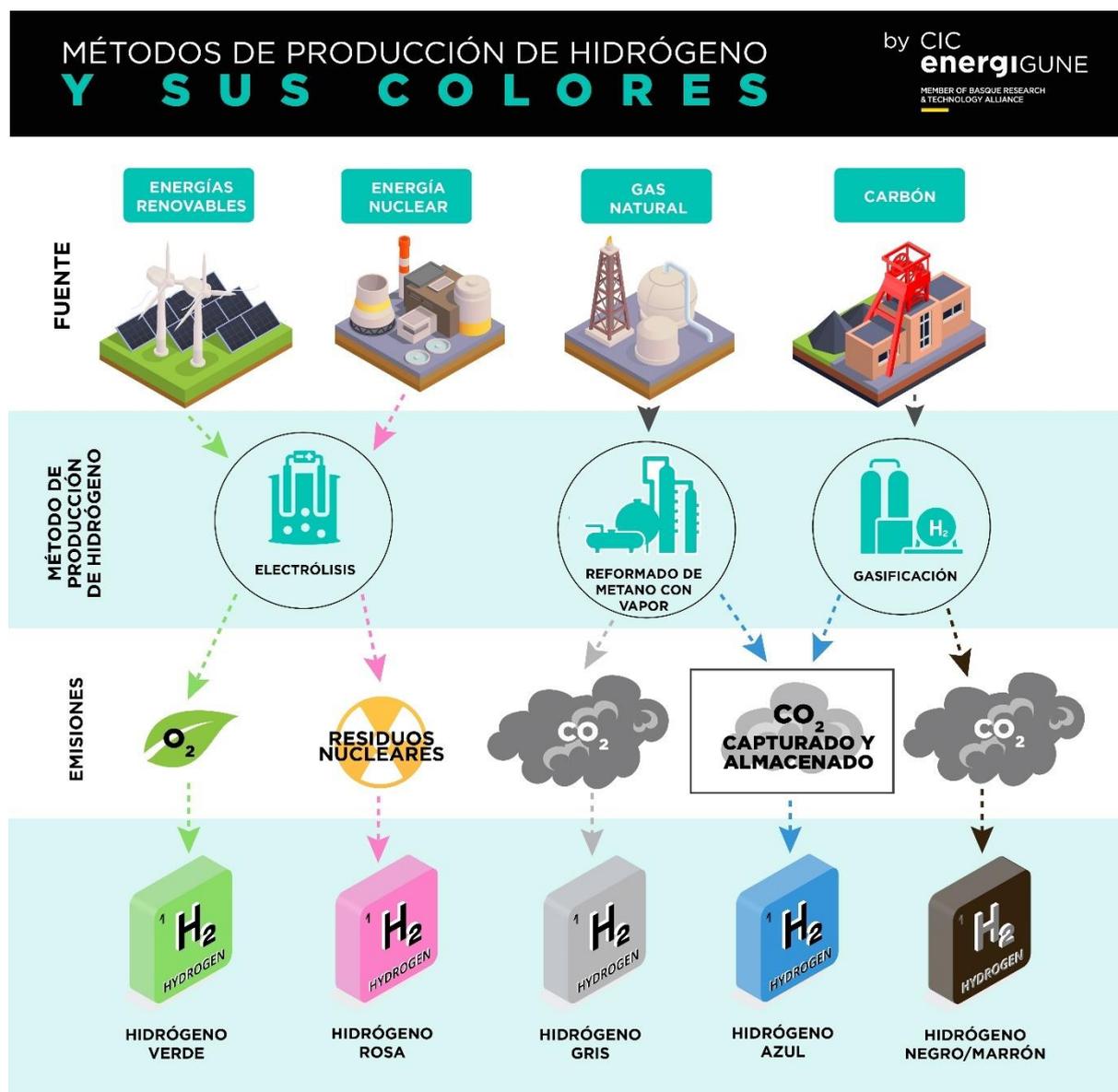


Figura 6. Métodos de producción de hidrógeno y sus colores (CIC energigUNE, 2022).

Se están desarrollando rutas más sostenibles para la producción; sin embargo, el reformado de vapor de hidrocarburos es, actualmente, la ruta más viable.

El empleo de combustibles fósiles para su producción acarrea diversos problemas: por una parte, la dependencia de estos y su carácter no renovable y, por otra parte, la emisión de dióxido de carbono en el procesado.

## Almacenamiento

Uno de los aspectos clave del hidrógeno es su almacenamiento. Este punto es una desventaja debido a que presenta una baja temperatura crítica de 33 K, lo cual implica que está en forma gaseosa a temperatura ambiente.

Para muchas aplicaciones móviles y algunas estacionarias un índice importante es la densidad gravimétrica y volumétrica (Züttel, 2004). La densidad gravimétrica hace referencia a la energía que se puede almacenar por unidad de masa de combustible, mientras que la densidad volumétrica toma como referencia un litro de combustible.

A la hora de categorizar los sistemas de almacenamiento, se tienen en cuenta los siguientes factores, estando en paréntesis los objetivos técnicos establecidos por el departamento de Energía de Estados Unidos para vehículos ligeros que usan pilas de combustibles (US Department of Energy, s. f.):

- Densidad gravimétrica (5.5 wt%)
- Densidad volumétrica (0.04 kg H<sub>2</sub>/L)
- Temperatura de operación (-40°C a 60°C)
- Ciclo de vida (1500 ciclos)
- Tiempo de llenado del sistema (1.5 kg H<sub>2</sub>/min)

Existen diferentes tipos de almacenamiento, divididos en base a si su almacenamiento es físico o en materiales. En el primer tipo, el hidrógeno se almacena modificando su estado físico, mientras que en el segundo se recurre a la formación de enlaces químicos o físicos con materiales adicionales. Esta última tecnología, el almacenamiento en materiales, es la menos implementada puesto que la mayoría de las técnicas están en desarrollo, si bien supondría una mejora en la densidad y seguridad.

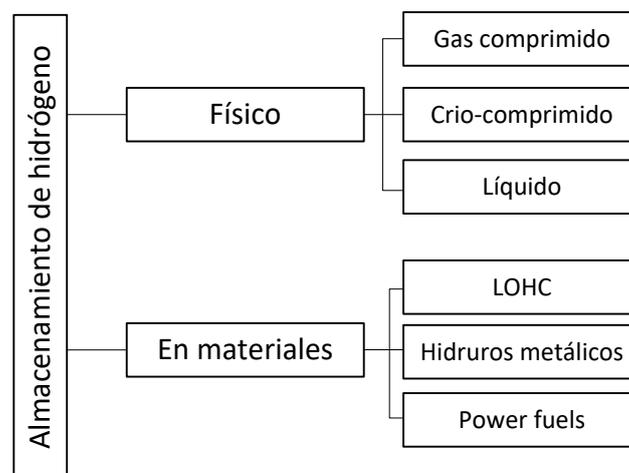


Figura 7. Tipos de almacenamiento de hidrógeno. LOHC: Liquid Organic Hydrogen Carrier (Portador de hidrógeno orgánico líquido). Adaptado de (Yang et al., 2023).

*Gas comprimido (CGH<sub>2</sub>)*

- Recipientes a presión

Actualmente se puede hablar de cuatro tipos de recipientes a presión en los que almacenar el hidrógeno gas comprimido.

En la Tabla 2 se muestran los materiales y la descripción de cada tipo, las presiones de trabajo, su coste, la densidad gravimétrica y el campo de aplicación principal. La elección del tipo de recipiente suele venir dada por la combinación entre el coste y las prestaciones técnicas.

*Tabla 2. Categorización y comparación de diferentes recipientes a presión (Pérez, 2022; Yang et al., 2023)*

<b>Tipo</b>	<b>Material</b>	<b>Presión (MPa)</b>	<b>Coste (\$/kg H<sub>2</sub>)</b>	<b>Densidad gravimétrica (wt%)</b>	<b>Principales aplicaciones</b>
<b>I</b>	Metal (e.g. acero, Al)	15 – 30	240	1.7	Gas industrial
<b>II</b>	Aro de revestimiento metálico envuelto con un composite de fibra de vidrio o carbono	10 – 95	360	2.1	Aplicaciones estacionarias
<b>III</b>	Revestimiento metálico interno envuelto por composite	30 – 70	700	4.2	Remolque de tubos
<b>IV</b>	Camisa polimérica de alta densidad envuelta con composite de fibra de carbono	30 – 70	500 – 1200	5.7	Aplicaciones de almacenamiento estacionario a baja presión y remolque de tubos

Tal y como se puede observar en la Tabla 2, los recipientes de tipo I son los más baratos, pero presentan una densidad gravimétrica baja por lo que se suelen emplear únicamente para aplicaciones estacionarias.

A partir de una presión, los recipientes metálicos cilíndricos a presión con una pared homogénea presentan un punto débil, donde sufren la mayor parte del estrés, en comparación con estructuras tipo domo. Por tanto, si se desea trabajar a una mayor presión, se puede reforzar el recipiente mediante un aro de revestimiento envuelto con una fibra de resina. Así, nacen los recipientes de tipo II, los cuales presentan la mayor tolerancia a la presión.

Si se emplean materiales poliméricos para toda la estructura del recipiente, el peso disminuye considerablemente y se puede alcanzar una mayor densidad gravimétrica (recipientes tipo III e IV). Por ello, estos recipientes se emplean para transportar el hidrógeno en los tráilers.

- Almacenamiento bajo tierra

Entre el almacenamiento bajo tierra (UHS, por sus siglas en inglés *Underground Hydrogen Storage*), se pueden mencionar las cavernas de sal, los yacimientos y los acuíferos de gas natural o petróleo agotados.

Las cuevas de sal son una oportunidad como almacenamiento energético en el medio-largo plazo para excedentes de energía, si bien el número de cuevas es bastante reducido, así como su distribución. Por otra parte, los yacimientos, pese a ser más grandes que las cuevas de sal, son más permeables y contienen contaminantes por lo que se precisa de una posterior etapa de purificación del hidrógeno. La última opción, los acuíferos, aún está bajo estudio de viabilidad.

### Líquido (LH<sub>2</sub>)

El hidrógeno se puede almacenar en forma líquida a través de su licuefacción (condensación), con lo que se conseguiría una mayor densidad energética de almacenamiento. Sin embargo, la licuefacción es un proceso costoso y más difícil que la compresión del hidrógeno, requiriendo para ello temperaturas criogénicas puesto que su punto de ebullición a 1 atmósfera de presión es de -252.8°C.

Uno de los principales problemas de esta tecnología son las pérdidas de hidrógeno conocidas como *boil-off*, resultado de la evaporación del hidrógeno líquido en el tanque criogénico. El calor absorbido por el hidrógeno líquido provoca la evaporación de este y, como el recipiente no está diseñado para mantener una presión más alta, se debe liberar hidrógeno.



Figura 8. Tanque de almacenamiento de hidrógeno líquido de forma esférica (Pérez, 2022)

### Crio-comprimido (CCH<sub>2</sub>)

El almacenamiento de hidrógeno crio-comprimido se posiciona como una tecnología híbrida entre el CGH<sub>2</sub> y el LH<sub>2</sub>. Esta tecnología pretende disminuir las pérdidas de hidrógeno resultado de su

evaporación (*boil-off*) en el tanque. En esta tecnología el hidrógeno se almacena a temperaturas criogénicas en recipientes presurizados, obteniendo una mayor densidad. Esta tecnología aún está en vías de desarrollo.

### LOHCs

Los portadores de hidrógeno orgánico líquido (LOHCs por sus siglas en inglés, *Liquid Organic Hydrogen Carriers*), son materiales que se caracterizan por su hidrogenación y deshidrogenación reversible, presentando un estado líquido en ambas formas.

Estas sustancias tienen enlaces insaturados que permiten el almacenamiento de moléculas de hidrógeno mediante la hidrogenación (exotérmica) en presencia de catalizadores (Yang et al., 2023).

### Hidruros metálicos

Los metales, compuestos intermetálicos y las aleaciones suelen reaccionar con el hidrógeno para formar compuestos sólidos metal-hidrógeno. Estos hidruros existen en forma iónica, polimérica covalente, covalente volátil y metálica. La manera más común de almacenar el hidrógeno en forma de hidruros es con un metal.

De esta forma, el hidrógeno se puede almacenar en forma sólida, siendo así la técnica más segura de almacenarlo, además de obtener una densidad volumétrica alta.

### Power fuels

Dentro de este grupo se encuentran portadores de hidrógeno que, además de combinarse con las moléculas de hidrógeno para su almacenamiento, se pueden emplear como combustibles. De entre todos los considerados “power fuels”, como son el metano, combustibles obtenidos a través de Fischer-Tropsch, metanol y amoníaco, únicamente estos dos últimos son económicamente viables. Tanto el amoníaco como el metanol presentan alta densidad gravimétrica y volumétrica (amoníaco: 17.7 wt%, 123 g/L; metanol: 12.5 wt%, 99 g/L), además de que las reacciones de hidrogenación y deshidrogenación son más simples que en los otros casos.

En la Tabla 3 se muestra un resumen de las principales limitaciones y aplicaciones para cada uno de los métodos de almacenamiento explicados.

Preparación y caracterización de membranas de Nafion®/ZIF compuestas y placas bipolares impresas en 3D utilizando ácido poliláctico (PLA) conductor para aplicaciones de pilas de combustible

Tabla 3. Limitaciones y aplicaciones de las diferentes tecnologías de almacenamiento de hidrógeno. Adaptado de (Yang et al., 2023).

		CGH <sub>2</sub>		LH <sub>2</sub>	CcH <sub>2</sub>	Power Fuels	LOHC	Hidruros metálicos
	35 MPa	70 MPa	UHS					
<b>Limitaciones</b>	Baja densidad gravimétrica y volumétrica	Baja capacidad de almacenamiento; alto coste del tanque; solo para vehículos ligeros	Baja disponibilidad de lugares adecuados	<i>Boil-off</i> ; consumo de energía para la licuefacción	Durabilidad, seguridad y producción a gran escala debido a altos costes	Consumo de energía para la deshidrogenación; necesidad de separación/purificación de gases	Alto coste material, baja tasa de liberación de H <sub>2</sub> , alta temperatura de liberación	
<b>Aplicaciones</b>	Vehículos pesados	Vehículos ligeros	Almacenamiento de grandes cantidades de H <sub>2</sub> a largo plazo	Transporte a estaciones de repostaje	Vehículos pesados y ligeros (en I+D)	Transporte de larga distancia; almacenamiento a largo plazo, vehículos pesados y ligeros		

Preparación y caracterización de membranas de Nafion®/ZIF compuestas y placas bipolares impresas en 3D utilizando ácido poliláctico (PLA) conductor para aplicaciones de pilas de combustible

Tabla 4. Transporte de hidrógeno. Adaptado de (Yang et al., 2023).

Características	CGH <sub>2</sub> trailer	LH <sub>2</sub> trailer	CGH <sub>2</sub> gasoducto	LH <sub>2</sub> barco	NH <sub>3</sub> barco	LOHC
Presión (MPa)	20-50	0.1-0.4	2-3	0.1	0.1	0.1
Periodo de depreciación (años)	12	12	40	n/a	n/a	n/a
Capacidad (kg H <sub>2</sub> )	500-1000	4000-4300	n/a	75000 – 1133600 (160000 m <sup>3</sup> LH <sub>2</sub> )	19200000 (160000 m <sup>3</sup> NH <sub>3</sub> )	8265600 (160000 m <sup>3</sup> LOHC)
Coste transporte (€/kg H <sub>2</sub> )	2.69	0.74	0.64/500 km 0.11-0.21/1000 km	0.7-1.5 (con licuefacción 2-2.5)	0.8-0.9 (con deshidrogenación 1.8-2.9)	1.6-2.7

## Transporte

El transporte del hidrógeno se puede realizar de diferentes formas: por carretera, canalizado y marítimo. En la Figura 9 se muestran las formas en las que el hidrógeno se transporta para cada uno de los métodos de transporte mencionados.

La elección del método más adecuado depende de diversos factores, como la distancia a recorrer y la cantidad de hidrógeno que se desea transportar. En la Tabla 4 se pueden observar las características principales de los diferentes métodos.

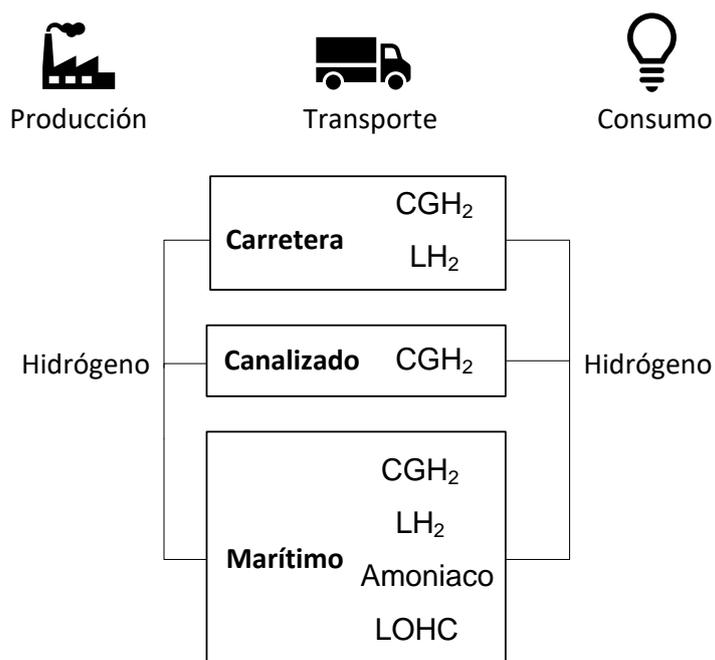


Figura 9. Métodos de transporte del hidrógeno. Adaptado de (Yang et al., 2023).

Es importante tener en cuenta el coste de la integración del transporte. Tal y como se muestra en la Tabla 4, el coste del transporte del hidrógeno líquido es menor que el del hidrógeno gaseoso comprimido. Sin embargo, esta diferencia se podría compensar si la distancia a recorrer es corta y se tiene en cuenta el alto coste que supone la licuefacción del hidrógeno. Por tanto, para distancias menores a 130 km, el transporte de hidrógeno en forma de gas comprimido es más económicamente rentable. Para distancias medias, el transporte en forma líquida se posiciona como la forma más rentable, mientras que para distancias largas vuelve a ser mejor opción el gas comprimido debido a las pérdidas por *boil-off* que tendrían lugar si se hiciera en forma líquida.

## Aplicaciones

El hidrógeno principalmente se ha utilizado para la producción de reactivos químicos. A lo largo de estos últimos años se ha incrementado su uso como vector energético.

Por tanto, las categorías en las que se usa principalmente el hidrógeno son dos:

### 1. Materia prima

El hidrógeno tiene un gran recorrido en la industria química, así como en la metalúrgica como agente reductor.

Alrededor del 55% del hidrógeno se emplea en la síntesis de amoníaco, 25% en las refinerías y el 10% en la producción de metanol.

- Amoníaco. A escala industrial, el amoníaco,  $\text{NH}_3$ , se obtiene mediante el proceso Haber-Bosch, donde el hidrógeno y nitrógeno se combinan. En la Figura 10 se muestra el proceso Haber-Bosch. Como se puede observar, este hidrógeno se obtiene principalmente por el reformado de vapor

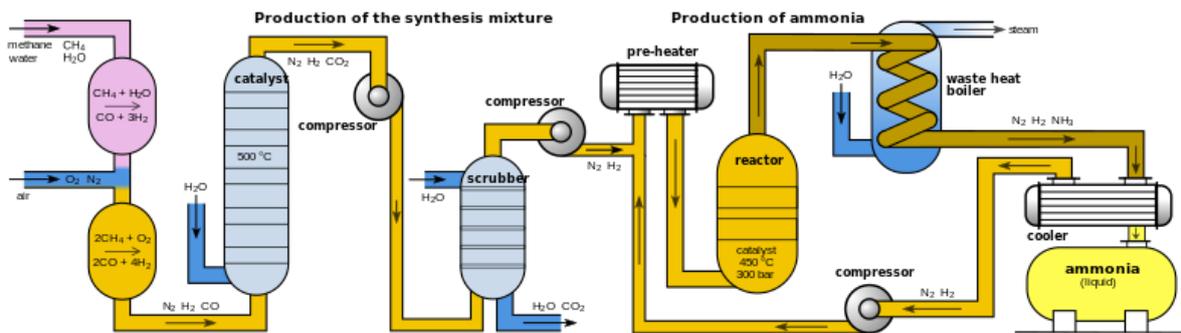


Figura 10. Proceso Haber-Bosch para la obtención de amoníaco (Hydrogen Europe, 2021).

- Refinerías
- Producción de metanol. La síntesis se realiza mediante la hidrogenación catalítica del monóxido de carbono. Este metanol se puede emplear como combustible en los motores de combustión, en las pilas de combustible de metanol o, tras su reformado correspondiente, pilas de combustible de tipo PEM. Asimismo, a partir del metanol se pueden obtener aditivos de los combustibles, pudiendo transesterificar los aceites vegetales para formar ésteres de metilo (biodiesel).

## 2. Vector energético

Dada su versatilidad como se ha comentado previamente, el hidrógeno constituye uno de los pilares en la descarbonización de diversos sectores, como el de transporte o energético.

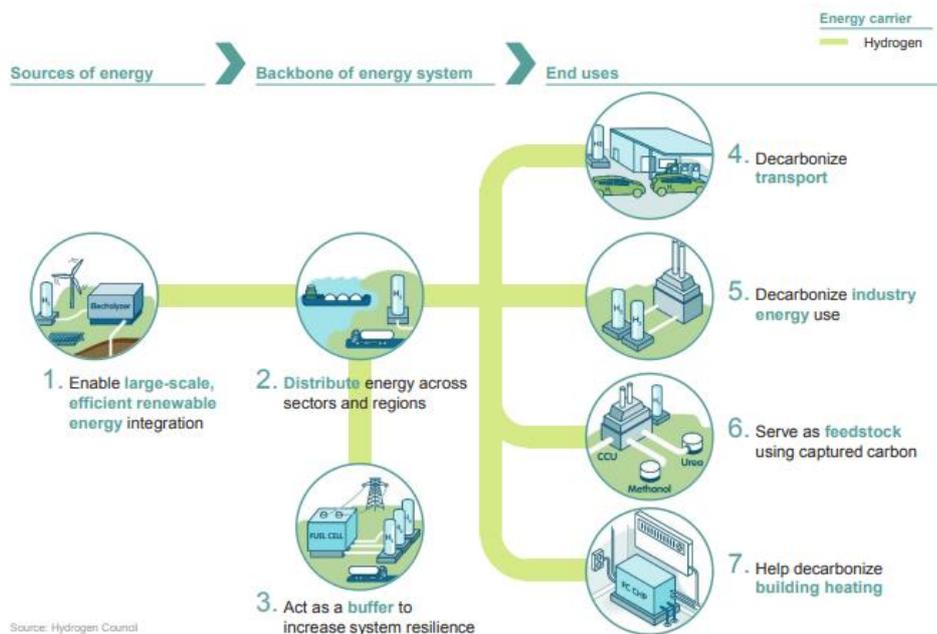


Figura 11. Hidrógeno como vector energético para la descarbonización de la economía (Hydrogen Council, 2017).

Tal y como se ha comentado, uno de los usos de hidrógeno es su empleo para producir combustibles fósiles. Sin embargo, tiene otros más usos que, acoplados a un sistema de generación de hidrógeno renovable, ayudan a la descarbonización de la economía (Figura 11). Por ejemplo, se puede almacenar la energía obtenida de fuentes renovables en forma de hidrógeno mediante un proceso de electrólisis. Además, dependiendo de la distancia, el transporte de hidrógeno puede llegar a ser más eficiente que el de la electricidad, el cual presenta más pérdidas.

Uno de los empleos que se verá a continuación y que pueden usar el hidrógeno como combustible son las pilas de combustible. Estos dispositivos electroquímicos son capaces de transformar la energía química del hidrógeno en energía eléctrica. Su aplicación abarca desde fines militares hasta dispositivos para la población general, como puede ser el campo del transporte.

Las pilas de combustible se pueden emplear como sistemas de generación eléctrica, tanto para campamentos militares como de asistencia humanitaria. Estos sistemas de generación estacionaria son especialmente útiles en zonas remotas. En el campo militar, se suele emplear las pilas de combustible de menos de 3 kW de metanol directo y de óxido sólido son muy atractivas y pueden emplearse como sistemas de emergencia para generación de electricidad,

### 1.3. Pilas de combustible

#### 1.3.1. Definición

Una pila de combustible es un dispositivo electroquímico que convierte la energía química de un combustible en energía eléctrica y calor.

El comburente y el combustible están en compartimentos separados, no entran en contacto directo. La pila consta de diferentes elementos diferenciados: electrodos (ánodo y cátodo); electrolito que transporta los iones de las reacciones redox; y la placa bipolar que distribuye los gases y transporta la corriente eléctrica. En función del tipo de pila puede haber otros elementos. Por una parte, en el ánodo tiene lugar la semirreacción de oxidación del combustible, mientras que en el cátodo es la semirreacción de reducción de comburente. Se fuerza el paso de los electrones a través de un circuito externo.

La Figura 12 muestra un corte transversal de una pila de combustible, donde se aprecian los principales procesos que tienen lugar para la producción de electricidad.

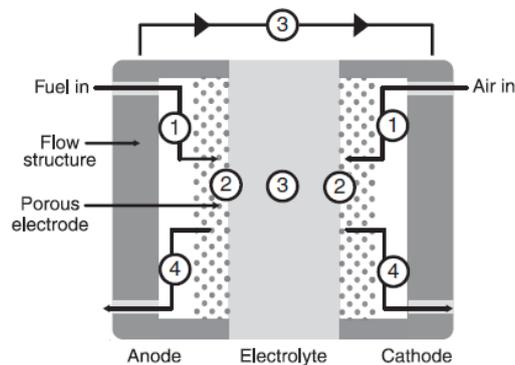


Figura 12. Corte transversal de una pila de combustible (O'Hayre et al., 2016).

A continuación, se resumen brevemente los diferentes pasos (O'Hayre et al., 2016):

1. Transporte de reactivos. Es necesario un suministro constante de combustible y oxidante. Para que este proceso sea eficiente, se emplean placas bipolares y estructuras porosas de electrodos. Estas placas bipolares tienen canales por los cuales se distribuyen los gases
2. Reacción electroquímica. Una vez los reactivos alcanzan los electrodos, la reacción electroquímica tiene lugar. El rendimiento está condicionado en gran medida por los electrolizadores empleados para aumentar la velocidad y eficiencia de la pila.
3. Conducción iónica y electrónica. Los iones producidos en un electrodo se consumen en el otro, así como los electrones. En el caso de la Figura 12, un cable permite la conducción de los electrones. En el caso de los iones, es el electrolito, como se verá más adelante, el que permite el paso de los iones. Esta conducción es menos eficiente que la de los electrones.
4. Evacuación de productos generados. Se generan, además, otros productos. Por ejemplo, una pila de  $H_2-O_2$  genera agua, mientras que las de hidrocarburos generarán, además,  $CO_2$ . Es necesaria la evacuación de estos productos para que no se acumulen dentro de la pila y afecten a la distribución de combustible nuevo. Si bien este suministro de gases suele conllevar la evacuación de los productos generados, en ciertas pilas, como es en el caso de las PEM, el almacenamiento excesivo de agua puede ser un problema.

### 1.3.2. Clasificación

Existe una gran variedad de pilas de combustibles en función del electrolito empleado, condiciones de operación (temperatura y grado de humedad), además de factores tecnológicos y de diseño (Ebrahimi et al., 2021).

Por tanto, realizando la clasificación de las pilas de combustible respecto al electrolito, se pueden mencionar las siguientes (Yuan et al., 2010):

- Pilas de combustible alcalinas (AFC)
- Pilas de combustible de carbonato fundido (MCFC)
- Pilas de combustible de membrana de intercambio protónico (PEMFC). Las pilas de combustible de metanol directo (DMFC) también emplean el mismo electrolito que las PEMFC
- Pilas de combustible de óxidos sólidos (SOFC)
- Pilas de combustible de ácido fosfórico (PAFC)

En la siguiente Figura 13 se muestra de forma esquemática los diferentes tipos de pilas de combustible, sus rangos de temperatura de operación, así como el electrolito empleado, combustible y oxidante.

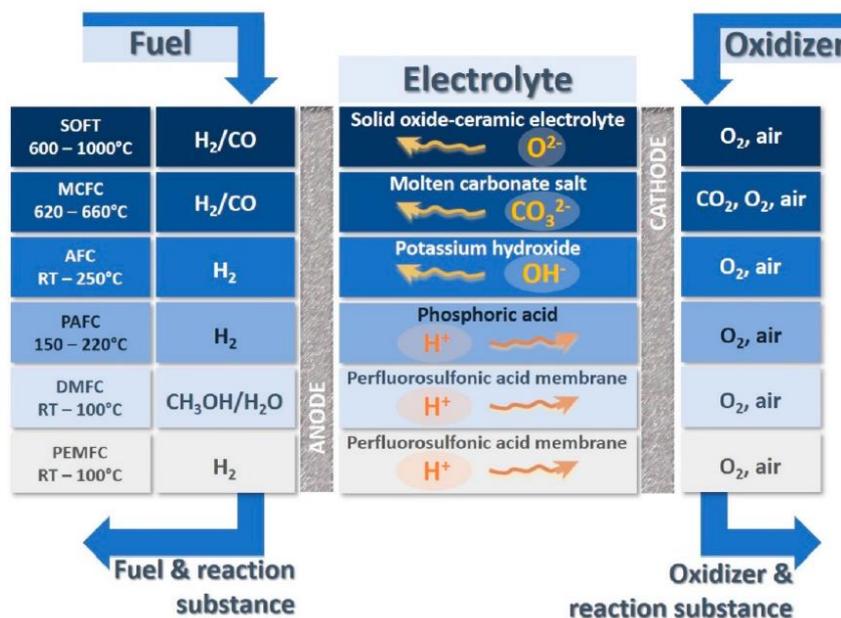


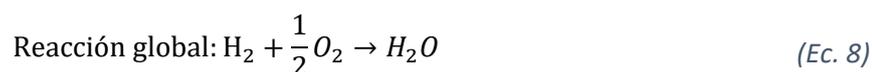
Figura 13. Tipos de pilas de combustible (Ebrahimi et al., 2021).

Por lo general, las pilas presentan, como principales ventajas, la disponibilidad de energía y su fiabilidad. A continuación, se detallarán las principales características de cada una de las pilas de combustible.

## PEMFC

El rango de temperatura de funcionamiento es de 60 °C y se suele trabajar a presiones entre 1 y 2 bar.

Los procesos que tienen lugar en una celda de combustible son los siguientes:



Ventajas PEMFC:

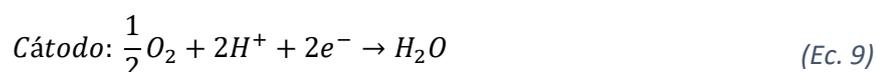
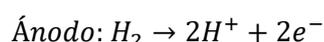
- Alta densidad energética
- Eficiencia
- No emisiones de CO<sub>2</sub>
- Temperatura de funcionamiento
- El hidrógeno no es tóxico
- El tiempo de recarga es comparable al del combustible tradicional

En cuanto a las aplicaciones, las pilas de combustible tipo PEM son aptas para dispositivos móviles debido a su rápido *start-up*, además de poder operar con aire (cátodo abierto) y así evitar tener que utilizar un almacenamiento de oxígeno puro o un sistema de purificación. Es por ello que este TFM, tal y como se enfatizará en secciones siguientes, pretende mejorar una pila de combustible de tipo PEM para su uso en drones.

## PAFC (Pilas de combustible de ácido fosfórico)

El electrolito es ácido fosfórico y se trabaja a una temperatura entre 150 y 220°C. El combustible empleado es el hidrógeno, siendo el oxígeno o aire el oxidante. Estas pilas se caracterizan por tener alta estabilidad electroquímica, alta conductividad del electrolito y alto rechazo al agua. Uno de los aspectos críticos de este tipo de pilas es que el electrolito se encuentra en estado líquido por lo cual es necesaria una matriz para así evitar perder electrolito con el agua. Por ello, se suele emplear una matriz de carburo de silicio con Teflón® como soporte del ácido fosfórico al 95% de concentración (Yuan et al., 2010).

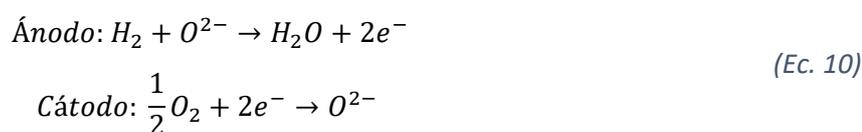
Las reacciones anódicas y catódicas son, respectivamente:



Este tipo de pilas se suele emplear para aplicaciones estacionarias y, en comparación con las PEMFCs, pueden alcanzar mayores eficiencias. Además, el calor residual se puede emplear directamente para cogeneración. Sin embargo, el combustible es altamente corrosivo, lo cual encarece los costes debido a la necesidad de emplear materiales resistentes (EG&G Technical Services, Inc., 2004).

### SOFC

El electrolito es una membrana fina cerámica, siendo el material más común el zirconio óxido-itra estabilizado (YSZ, por sus siglas en inglés Ytria-Stabilized Zirconia). En este caso, son los iones de oxígeno ( $O^{2-}$ ) los portadores de la carga iónica y las semirreacciones que se producen son las siguientes (O'Hayre et al., 2016):



Como se puede observar en la (Ec. 10), el agua se produce el ánodo, a diferencia de las PEMFC, donde ocurría en el cátodo.

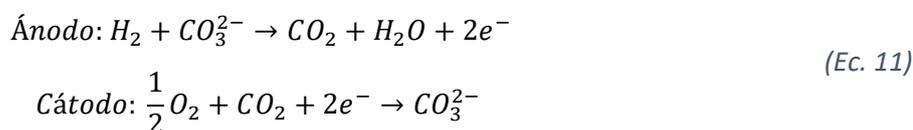
Estas pilas de combustible se caracterizan por trabajar a altas temperaturas (900 – 1000°C) y por emplearse para aplicaciones estacionarias.

### MCFC (Molten Carbonate Fuel Cell)

El electrolito suele ser una combinación de sales fundidas de carbonatos alcalinos retenidos en una matriz de  $LiAlO_2$ . La temperatura de operación oscila entre los 600 y 700°C, temperatura a la cual los carbonatos forman una sal fundida conductora (EG&G Technical Services, Inc., 2004).

Debido a que trabaja a altas temperaturas, se pueden emplear diferentes combustibles. Así, puede trabajar con hidrógeno, hidrocarburos simples (como el metano) o alcoholes.

Las reacciones que tienen lugar en el ánodo y en el cátodo son, respectivamente:



Como se puede observar en la (Ec. 11), se produce  $CO_2$  en el ánodo que se debe recircular al cátodo. Para ello, la corriente de residuos del ánodo se dirige a un quemador donde se produce la combustión del combustible en exceso. Seguidamente, el vapor y el  $CO_2$  se mezcla con aire y se introduce en el cátodo.

Tanto el ánodo como el cátodo emplean níquel, lo cual supone una ventaja en comparación con otras pilas que deben emplear platino. Sin embargo, si bien esto supone un ahorro económico en los electrodos, debido a las altas temperaturas de operación, se encarece el resto de los materiales que

se deben emplear en la pila. Estos sistemas presentan alta eficiencia (60–80%) y no requieren metales nobles. Debido a su relativamente grande tamaño y peso y la temperatura de trabajo, las MCFCs tienen cabida en aplicaciones estacionarias y marinas, donde el lento arranque no supone un problema.

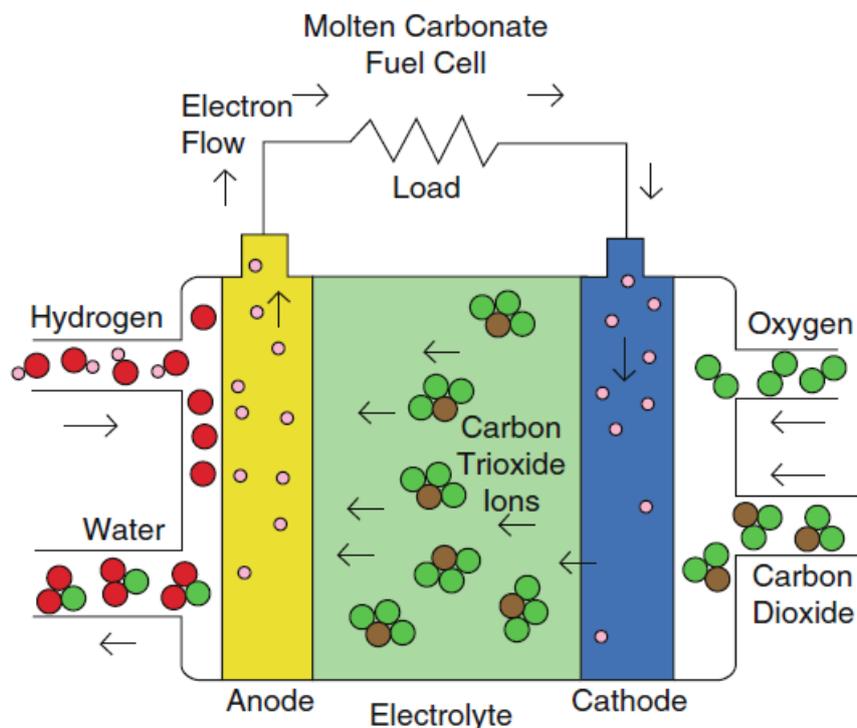


Figura 14. MCFC (Zohuri, 2018).

### AFC (Alkaline Fuel Cell)

El electrolito es hidróxido de potasio acuoso (KOH). En función de la concentración del electrolito, la temperatura de operación varía entre 60 y 250°C. Respecto a los combustibles y oxidantes, se debe trabajar con hidrógeno y oxígeno puros debido a que estas pilas no toleran el óxido de carbono.

Como se puede observar en la (Ec. 12), son los iones hidroxilos los que se transmiten del ánodo al cátodo, y no protones como se ha visto en otros casos. Así, las reacciones anódicas y catódicas son, respectivamente:



Se produce agua en el ánodo doblemente más rápido que se consume en el cátodo. Por tanto, es necesario eliminar el exceso de agua puesto que de no ser así el electrolito de KOH se degradaría.

En la Tabla 5 se muestra un resumen de las características de cada pila.

Preparación y caracterización de membranas de Nafion®/ZIF compuestas y placas bipolares impresas en 3D utilizando ácido poliláctico (PLA) conductor para aplicaciones de pilas de combustible

Tabla 5. Pilas de combustible. Adaptado de (EG&G Technical Services, Inc., 2004).

	PEMFC	AFC	PAFC	MCFC	SOFC
Electrolito	Membrana de intercambio protonico	Hidróxido de potasio	Ácido fosfórico líquido en SiC	Carbonato fundido líquido en LiAlO <sub>2</sub>	Perovskita (cerámico)
Electrodos	Carbono	Metales de transición	Carbono	Níquel y óxido de níquel	Perovskita y perovskita/cermet
Catalizador	Platino	Platino	Platino	Material del electrodo	Material del electrodo
Temperatura de operación	40 – 80°C	65 – 220°C	205°C	650°C	600 – 1000°C
Transportador de carga	H <sup>+</sup>	OH <sup>-</sup>	H <sup>+</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	O <sup>2-</sup>
Material principal de componentes	Carbono	Carbono	Grafito	Inoxidable	Cerámico
Evacuación del agua	Evaporativa	Evaporativa	Evaporativa	Producto gaseoso	Producto gaseoso
Eficiencia (Olabi et al., 2021)	60%	60%	40%	50%	60%
Combustible		H <sub>2</sub>		H <sub>2</sub> , CO/CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> , CO/CH <sub>4</sub>
Área de aplicación	Transporte, vehículos espaciales, aplicaciones militares, sistemas de almacenamiento de energía		Sistemas estacionarios de generación distribuida de potencia eléctrica y calor		

### 1.3.3. Funcionamiento. Termodinámica y cinética

#### Termodinámica

La termodinámica se encarga del estudio de la transformación de la energía, por lo cual es de vital importancia estudiarla para poder entender lo que pasa dentro de una pila de combustible, además de establecer el potencial eléctrico máximo que se podría obtener (O'Hayre et al., 2016).

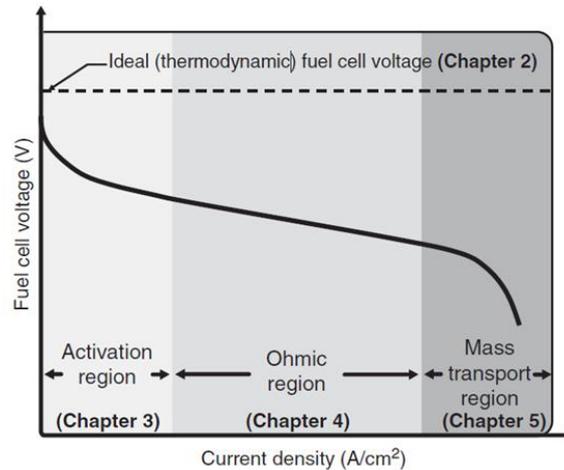


Figura 15. Curva de polarización de una pila de combustible (O'Hayre et al., 2016).

En la Figura 15 se muestra la representación del voltaje de la celda frente a la densidad de corriente. Se suele emplear la densidad de corriente para poder normalizar y comparar celdas de diferentes áreas.

En un sistema ideal, la celda proporcionaría corriente manteniendo un voltaje constante. Sin embargo, el voltaje real es menor. La densidad de potencia ( $P$ ) que suministra una celda se define de la siguiente manera:

$$P = i \cdot V \quad (\text{Ec. 13})$$

Una pila de combustible, tal y como se ha comentado previamente, convierte la energía almacenada en un combustible en otra forma de energía, usualmente eléctrica. La energía interna ( $U$ ) es la asociada al movimiento microscópico y a las interacciones entre las partículas.

Partiendo de la primera Ley de la Termodinámica y teniendo en cuenta que la energía se puede transferir en forma de calor ( $Q$ ) o trabajo ( $W$ ), se tiene la siguiente expresión:

$$dU = \delta Q - \delta W \quad (\text{Ec. 14})$$

Introduciendo el concepto de entropía ( $S$ ), aplicando la segunda ley de la termodinámica y asumiendo que el trabajo es mecánico, se llega a la siguiente ecuación:

$$dU = TdS - pdV \quad (\text{Ec. 15})$$

De esta forma, se obtiene que la energía interna es una función de la entropía y el volumen.

$$\left(\frac{dU}{dS}\right)_V = T \quad (\text{Ec. 16})$$

$$\left(\frac{dU}{dV}\right)_S = -p \quad (\text{Ec. 17})$$

Debido a que la entropía y el volumen no son fácilmente medibles en la mayoría de los casos, se define la energía libre de Gibbs (G), dependiente de la temperatura y la presión. Así, realizando una transformada de Legendre, se obtiene:

$$G = U - \left(\frac{dU}{dS}\right)_V S - \left(\frac{dU}{dV}\right)_S V = U - TS + pV \quad (\text{Ec. 18})$$

$$dG = dU - TdS - SdT + pdV + Vdp = -SdT + Vdp \quad (\text{Ec. 19})$$

Retomando la (Ec. 14) y (Ec. 15), y considerando el trabajo como la suma del trabajo mecánico y el eléctrico:

$$dU = TdS - dW = TdS - (pdV + dW_e) \quad (\text{Ec. 20})$$

Así, sustituyendo en la (Ec. 20) la expresión de la variación de la energía libre de Gibbs:

$$dG = -SdT + Vdp - dW_e \quad (\text{Ec. 21})$$

Debido a que las pilas de combustibles operan a temperatura y presión constante, la expresión anterior se reduce a:

$$dG = -dW_e \quad (\text{Ec. 22})$$

Si se emplean cantidades molares, la expresión se puede escribir de la siguiente manera:

$$W_e = -\Delta g_{rxn} \quad (\text{Ec. 23})$$

El voltaje máximo teórico se calcula a partir de Gibbs. El trabajo eléctrico realizado por una carga Q con una diferencia de potencial eléctrico E es:

$$W_e = E \cdot Q \quad (\text{Ec. 24})$$

Asumiendo que la carga se transporta mediante electrones ( $Q = nF$ ):

$$W_e = E \cdot n \cdot F \quad (\text{Ec. 25})$$

Siendo  $n$  el número de electrones y  $F$  la constante de Faraday.

Sustituyendo en la (Ec. 23):

$$\Delta \hat{g} = -n \cdot F \cdot E \quad (\text{Ec. 26})$$

Por tanto, el voltaje reversible en estado estándar se puede calcular como:

$$E^0 = -\frac{\Delta\hat{g}_{rxn}^0}{n \cdot F} \quad (Ec. 27)$$

Siendo  $\Delta\hat{g}_{rxn}^0$  la variación de la energía libre de la reacción en estado estándar.

Por ejemplo, para una pila de hidrógeno-oxígeno en la que tiene lugar la reacción global por la (Ec. 8), se tiene el siguiente voltaje reversible en condiciones estándar:

$$E^0 = -\frac{\Delta\hat{g}_{rxn}^0}{n \cdot F} = -\frac{237 \frac{J}{mol}}{\left(2 \frac{mol e^-}{mol reactivo}\right) \left(96485 \frac{C}{mol}\right)} = 1.23 V \quad (Ec. 28)$$

En otras palabras, el máximo voltaje que se puede obtener en una pila hidrógeno-oxígeno es 1.23 V.

El voltaje reversible a una temperatura  $T$  a presión constante se puede calcular de la siguiente manera:

$$E_T = E^0 + \frac{\Delta\hat{s}}{n \cdot F} (T - T_0) \quad (Ec. 29)$$

Se suele asumir que  $\Delta\hat{s}$  no varía con la temperatura. En el caso de una pila H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>, por cada aumento de 100°C, se produce una disminución de 23 mV. Sin embargo, esto no implica que se deba operar a la temperatura más baja posible puesto que también hay que tener en cuenta la cinética, de la cual se hablará en el apartado siguiente.

#### *Variación del voltaje reversible con la concentración: ecuación de Nernst*

El potencial químico determina la variación de la energía libre de Gibbs con la variación de la concentración de un componente químico en el sistema.

$$\mu_i^\alpha = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j \neq i}} \quad (Ec. 30)$$

Donde  $\mu_i^\alpha$  es el potencial químico de la especie  $i$  en fase  $\alpha$  y  $\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j \neq i}}$  la variación de la energía libre de Gibbs del sistema para un incremento infinitesimal en la cantidad de la especie  $i$ .

El potencial químico se relaciona con la concentración a través de la actividad  $a$ :

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (Ec. 31)$$

Donde  $\mu_i^0$  es el potencial químico de referencia para una especie  $i$  en condiciones de estado estándar y  $a_i$  la actividad de la especie  $i$ .

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i = \sum_i (\mu_i^0 + RT \ln a_i) dn_i \quad (Ec. 32)$$

Considerando una reacción química de la siguiente forma, donde A y B son los reactivos y N los productos:



Donde 1, b, m y n son el número de moles de las especies A, B, M y N, respectivamente.

Por tanto:

$$\Delta\hat{g} = (m\mu_M^0 + n\mu_N^0) - (\mu_A^0 + n\mu_B^0) + RT \ln \frac{a_M^m a_N^n}{a_A^1 a_B^b} \quad (\text{Ec. 34})$$

La isoterma de van't Hoff describe la variación de la energía libre de Gibbs en función de las actividades:

$$\Delta\hat{g} = \Delta\hat{g}^0 + RT \ln \frac{a_M^m a_N^n}{a_A^1 a_B^b} \quad (\text{Ec. 35})$$

Combinando la (Ec. 26) y la (Ec. 35):

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_M^m a_N^n}{a_A^1 a_B^b} \quad (\text{Ec. 36})$$

Así, de forma general, se obtiene la siguiente expresión:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\prod a_{\text{productos}}^{v_i}}{\prod a_{\text{reactivos}}^{v_i}} \quad (\text{Ec. 37})$$

Si se considera tanto la variación de temperatura, presión y actividad, la expresión del voltaje reversible es:

$$E = E^0 + \frac{\Delta\hat{s}}{n \cdot F} (T - T_0) - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\prod a_{\text{productos}}^{v_i}}{\prod a_{\text{reactivos}}^{v_i}} \quad (\text{Ec. 38})$$

Cinética

En las reacciones electroquímicas se produce la transferencia de carga (electrones) entre el electrodo y las especies químicas.

La corriente ( $i$ ) es una medida de la velocidad de la reacción electroquímica, es decir, la velocidad con la que tiene lugar la transferencia de carga.

$$i = \frac{dQ}{dt} \quad (\text{Ec. 39})$$

Si se transfieren  $n$  electrones se tiene:

$$i = nF \frac{dN}{dt} = nFv \quad (\text{Ec. 40})$$

Se suele trabajar con la densidad de corriente  $i$ , la cual denota la corriente por centímetro cuadrado.

$$j = \frac{i}{A} \quad (\text{Ec. 41})$$

La ecuación de Butler-Volmer describe la reacción cinética. Esta ecuación establece que la corriente producida en una reacción electroquímica aumenta exponencialmente con la sobretensión de activación ( $\eta_{act}$ ). La sobretensión representa la tensión que se pierde para superar, en este caso, la barrera de activación asociada a la reacción electroquímica.

$$j = j_0 \left( e^{\frac{\alpha n F \eta_{act}}{RT}} - e^{\frac{-(1-\alpha) n F \eta_{act}}{RT}} \right) \quad (\text{Ec. 42})$$

El término  $j_0$  hace referencia a la densidad de corriente límite, es decir, densidad de corriente cuando la pila de combustible se encuentra en equilibrio (las densidades de corriente anódica y catódica se igualan). El término  $\alpha$  es el coeficiente de transferencia de carga.

En la Figura 16 se muestra el aumento exponencial en la sobretensión de activación con el aumento de la densidad de corriente límite.

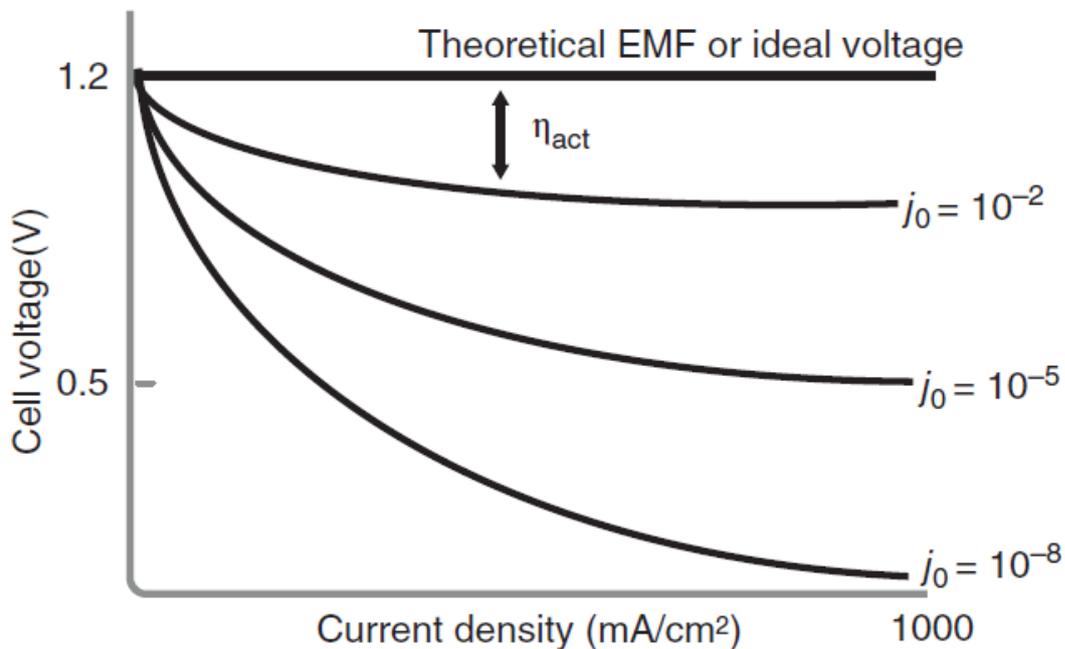


Figura 16. Efecto de la sobretensión de activación sobre el rendimiento de la pila de combustible (O'Hayre et al., 2016).

En el caso en el que la sobretensión de activación sea muy grande, es posible despreciar el segundo término exponencial de la ecuación de Butler-Volmer, obteniendo la siguiente relación:

$$\eta_{act} = -\frac{RT}{\alpha nF} \ln j_0 + \frac{RT}{\alpha nF} \ln j = \frac{RT}{\alpha nF} \ln \frac{j}{j_0} \quad (Ec. 43)$$

Mediante la representación de la sobretensión de activación frente a  $\log j$  debería obtenerse una línea recta.

$$\eta_{act} = a + b \log j \quad (Ec. 44)$$

Esta relación se conoce como la ecuación de Tafel, siendo  $b$  la denominada pendiente de Tafel.

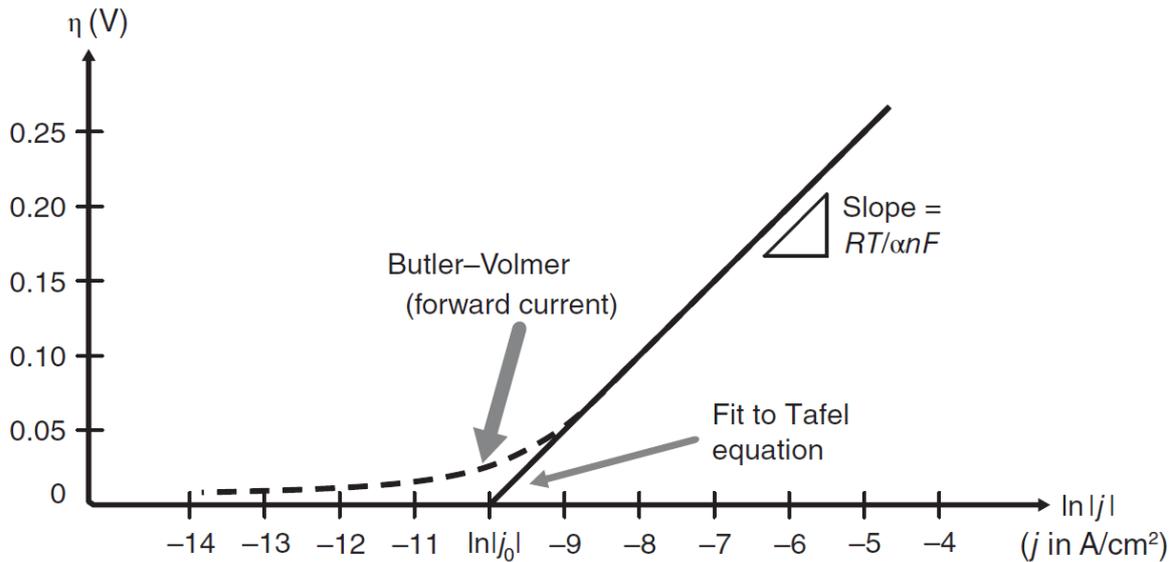


Figura 17. Representación de una reacción electroquímica hipotética (O'Hayre et al., 2016).

Se debe tener en cuenta que, si bien a altas sobretensiones la ecuación lineal de Tafel presenta un buen ajuste, a bajas sobretensiones esta aproximación se desvía de la cinética descrita por Butler-Volmer (Figura 17).

### Fundamentos de transporte de carga

El transporte de carga hace referencia al movimiento de las cargas desde el electrodo en el que se producen hasta el electrodo en el que se consumen. Se transportan dos tipos de especies cargadas: electrones e iones. El transporte de iones es más difícil que el de electrones por lo que la conductividad iónica suele ser el tema de interés. En la Tabla 6 se muestran los procesos de transporte de carga.

Tabla 6. Procesos de transporte relevantes en el transporte de carga (O'Hayre).

Proceso	Fuerza impulsora	Coefficiente de acoplo	Ecuación
Conducción	Gradiente e potencial eléctrico, $dV/dx$	Conductividad $\sigma$	$J = \frac{\sigma}{ z_i F} \frac{dV}{dx}$
Difusión	Gradiente de concentración, $dc/dx$	Difusividad $D$	$J = -D \frac{dc}{dx}$
Convección	Gradiente de presión, $dp/dx$	Viscosidad $\mu$	$J = \frac{Gc}{\mu} \frac{dp}{dx}$

La resistencia intrínseca de los conductores al flujo de corriente provoca pérdidas de voltaje.

Si se considera un conductor uniforme de sección transversal  $A$  y longitud  $L$  (ver la Figura 18) se convierte en:

$$j = \sigma \frac{dV}{dx} \quad (\text{Ec. 45})$$

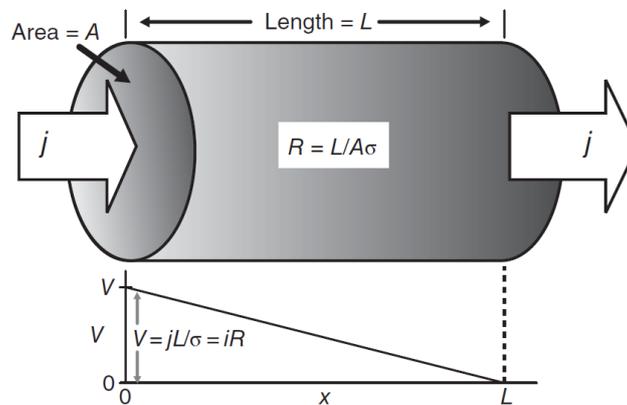


Figura 18. Ilustración del transporte de carga a través de un conductor uniforme de área transversal  $A$ , longitud  $L$  y conductividad  $\sigma$  (O'Hayre et al., 2016).

Despejando el voltaje y aplicando la ley de Ohm ( $V = iR$ ) y teniendo en cuenta que  $i = jA$ :

$$V = i \left( \frac{L}{A\sigma} \right) = j \left( \frac{L}{A\sigma} \right) = iR \quad (\text{Ec. 46})$$

De esta manera, el término  $\frac{L}{A\sigma}$  representa la resistencia  $R$  del conductor. El voltaje  $V$  es el voltaje que se debe aplicar para transportar la carga a una velocidad dada por  $i$ . En otras palabras, es la pérdida de voltaje, llamada pérdida óhmica.

Anteriormente, en el apartado de Termodinámica, se vio que el voltaje disminuye con la temperatura. Sin embargo, en reglas generales, el rendimiento de una pila aumenta con la temperatura puesto que las pérdidas cinéticas tienden a disminuir con ella.

La conductividad representa la facilidad de un material para acomodar el transporte de carga. Así, la conductividad de un material depende de dos factores: cuántos portadores de carga hay y la movilidad de dichos portadores.

### **Curva de polarización**

La curva de polarización es la representación del potencial frente a la densidad de corriente (ver Figura 15 y Figura 19). El efecto de polarización hace referencia al desplazamiento del potencial de la superficie del electrodo de su punto de equilibrio. Por tanto, es una medida del rendimiento del sistema de la pila de combustible. Así, un buen rendimiento estaría representado por una curva de polarización con alta densidad de corriente a alto voltaje de celda, implicando una gran producción de energía (Yuan et al., 2010).

Sin embargo, se distinguen diferentes pérdidas de tensión a lo largo de esta curva, pudiéndose observar tres regiones: polarización de activación, polarización óhmica y polarización por concentración.

Se debe tener siempre presente que los fenómenos que provocan una pérdida de voltaje están presentes en toda la curva de polarización, son aditivos, si bien se pueden diferenciar varias zonas debido a la predominancia de uno sobre los demás (Figura 20).

Primeramente, a densidad de corriente 0 se encuentra la tensión de circuito abierto (OCV, por sus siglas en inglés *Open Circuit Voltage*). Este valor de voltaje se encuentra por debajo del potencial termodinámico teórico (1.23 V para una pila de tipo PEM) y se debe principalmente al gas-crossover, es decir, a que el combustible permea desde el cátodo al ánodo atravesando la membrana y sin producción de electrones por el circuito externo. Luego, por orden, se encuentran las diferentes regiones:

#### *Polarización de activación*

A bajas densidades de corriente, se observa una acusada caída del voltaje. Es en esta zona donde se desarrollan las pérdidas de activación, ocasionadas por los sobrepotenciales de reacciones electroquímicas, principalmente por la reacción de reducción del oxígeno.

Viene dada por la (Ec. 43).

### *Polarización óhmica*

A densidades de corriente media se encuentra la polarización óhmica. Esta pérdida se debe, principalmente, a la resistencia del flujo de iones en el electrolito y a la resistencia del flujo de electrones a través del electrodo (Yuan et al., 2010). La caída de tensión respecto a la densidad de corriente es prácticamente lineal, mientras que la polarización de activación presenta un valor constante, como se muestra en la Figura 19.

Viene dada por la siguiente relación:

$$\eta_{ohm} = j \cdot Resistencia \quad (Ec. 47)$$

### *Polarización por concentración*

Hace referencia a las pérdidas por transferencia de masa. A densidades de corriente altas la velocidad de la reacción electroquímica en la superficie del electrodo es rápida; por tanto, la velocidad de transferencia de masa de los reactivos no es lo suficientemente rápida y por ello se produce una pérdida voltaje.

$$\eta_{conc} = \frac{RT}{nF} \cdot \ln\left(\frac{j_L}{j_L - j}\right) \quad (Ec. 48)$$

Por tanto, el potencial real se puede calcular de la siguiente manera:

$$\eta_{ohm} = E_{Nernst} - \eta_{act} - \eta_{ohm} - \eta_{conc} \quad (Ec. 49)$$

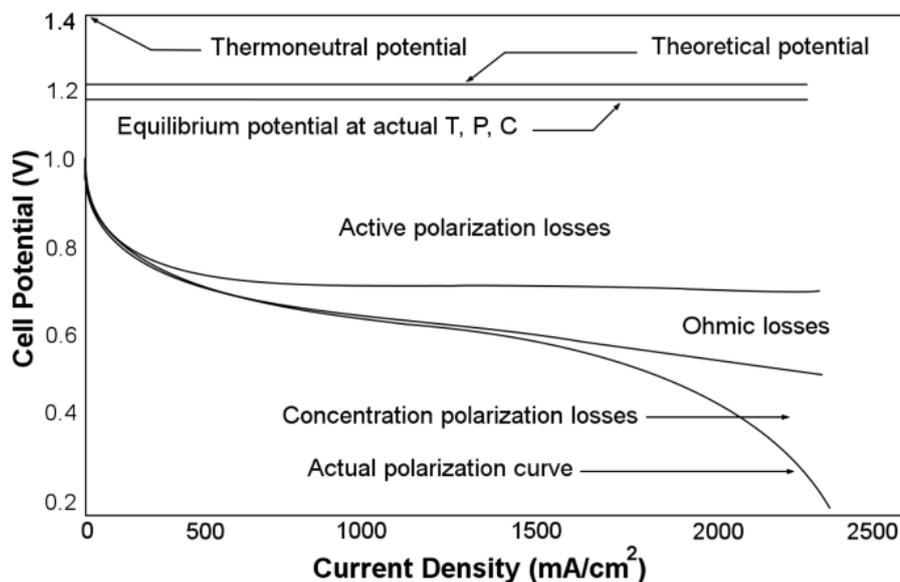


Figura 19. Curva de polarización (Yuan et al., 2010).

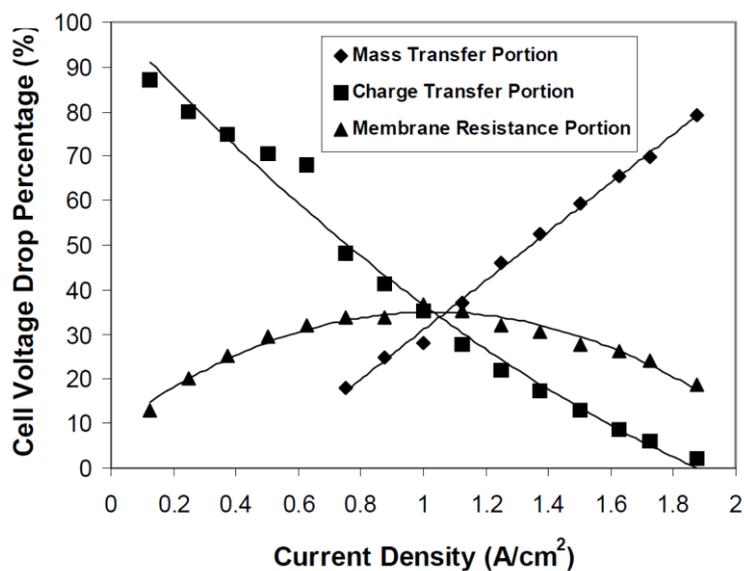


Figura 20. Porcentaje de la caída de tensión de la celda debido a la transferencia de carga, membrana, resistencia de transferencia de materia a diferentes densidades de corriente y a 80°C (Yuan et al., 2010).

## 1.4. Pilas de combustible tipo PEM

### 1.4.1. Definición

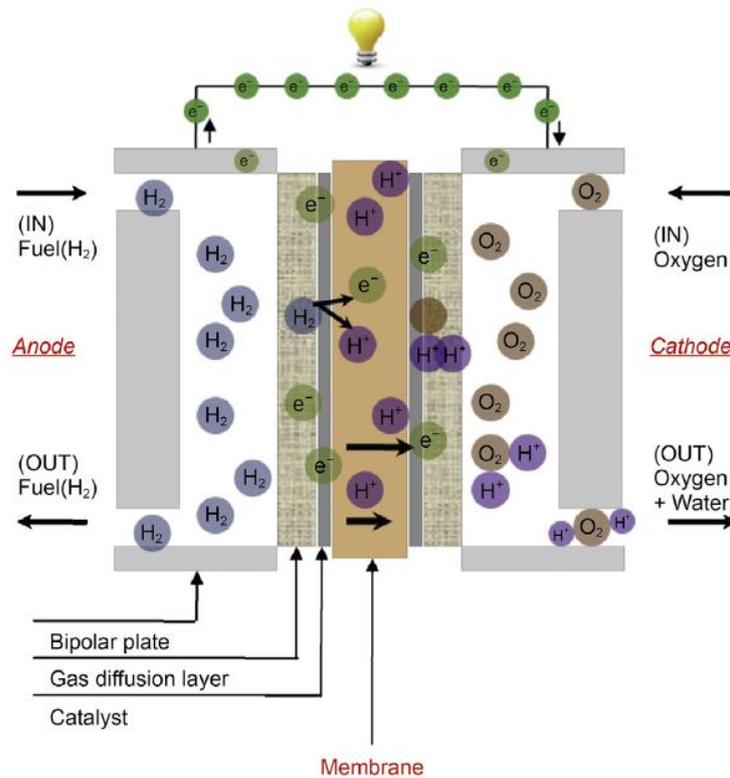


Figura 21. Esquema de una pila de combustible tipo PEM (Zhu et al., 2022).

El funcionamiento de una pila de combustible se ha explicado en el apartado anterior. En el caso de las pilas de combustible tipo PEM, su característica principal es su electrolito, el cual es una membrana de intercambio protónico. Por tanto, la especie que atraviesa la membrana del ánodo al cátodo es el protón.

En este caso el combustible es el hidrógeno, mientras que el oxidante es el oxígeno o, en su defecto, aire.

### 1.4.2. Aplicaciones

Las PEMFCs tienen un amplio rango de generación de potencia, desde una fracción de vatio hasta centenares de kilovatios. Tal y como se ha comentado anteriormente, las pilas de combustible tipo PEM suelen operar en un rango de temperatura entre los 40 y los 80°C. Como se puede ver en la Figura 22, el rango de suministro de potencia está entre los 10 W y 1 MW, aproximadamente.

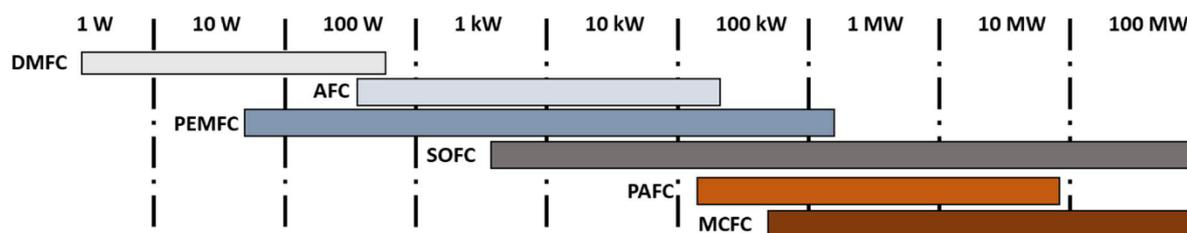


Figura 22. Rango de potencia de las pilas de combustible (Cigolotti et al., 2021).

- Transporte

Uno de los campos de aplicación más atractivos de las pilas de combustible es su empleo para el desarrollo de vehículos más sostenibles.

#### Aviación

Una parte de la investigación del hidrógeno se basa en la producción de combustibles sostenibles para la aviación (SAFs, por sus siglas en inglés *Sustainable Aviation Fuels*). Sin embargo, grandes empresas, como Airbus o Boeing, están estudiando la implementación de pilas de combustible de hidrógeno en sus sistemas, ya sea como principal suministro de energía o aporte auxiliar.

#### Coches y autobuses

Son varias las marcas de automóviles que han estado investigando en dar el salto al empleo de pilas de combustible para sus vehículos (FCV, por sus siglas en inglés *Fuel Cell Vehicle*). De hecho, Toyota presentó el modelo Toyota Mirai.

#### Transporte de mercancías

El transporte de mercancías, ya sea por carretera o dentro de una instalación industrial, puede ser transformado para emplear vehículos que funcionen con pilas de combustible.

Uno de los proyectos realizados en el Puerto de Valencia, H2Ports, ha conseguido realizar con éxito demostraciones piloto con prototipos de transporte de mercancías alimentados con hidrógeno (apiladora ReachStacker y cabeza tractora) y una estación móvil de suministro de hidrógeno.



Figura 23. Apiladora ReachStacker de pila de combustible (Amara Marketing, 2019).

Otra opción es la generación descentralizada de energía eléctrica en zonas que no estén dentro de la red. Así, cada vez más el mercado de las aplicaciones de energía auxiliar (BUP, por sus siglas en inglés Backup Power Applications), ya sea en forma de sistema de emergencia o de forma ininterrumpida.

- Dispositivos portátiles - Vehículos aéreos no tripulados (UAVs)

Otra aplicación interesante y precisamente la que se trata en este TFM, tal y como se explicará en el apartado CONTEXTUALIZACIÓN DEL TRABAJO FIN DE MÁSTER, es el empleo del hidrógeno en una pila de combustible para la propulsión de drones.

Los vehículos aéreos no tripulados (UAVs, por sus siglas en inglés Unmanned Aerial Vehicles), comúnmente conocidos como drones, tienen un amplio rango de aplicación, como puede ser la creación audiovisual, reparto de mercancía en situaciones de emergencia, lucha contra incendios, monitoreo de cultivos en la industria, mantenimiento de infraestructuras eléctricas...

Sin embargo, sus principales desafíos son la autonomía de vuelo y fiabilidad. La mayoría de los drones funcionan mediante un sistema de batería para su propulsión. Sin embargo, las baterías se caracterizan por tener baja densidad energética, pudiendo hablar de una autonomía de 1.5 h para baterías de litio. También existen drones con un motor de combustión interna pero también presentan baja eficiencia y son ruidosos. Por ello, actualmente se está estudiando una combinación de un sistema de propulsión eléctrico y pila de combustible (J. Wang et al., 2021). La pila de combustible transforma la energía química del combustible en eléctrica, produciendo además únicamente agua como producto secundario. Así, durante el vuelo proporciona la energía necesaria y además es capaz de cargar la batería.

Otro aspecto fundamental es el peso. Por ello, emplear un sistema de cátodo abierto permite prescindir del tanque de oxígeno, reduciendo considerablemente la carga del dron. Esto repercute en las necesidades energéticas para el despegue, además de la autonomía. Asimismo, se debe hacer hincapié en los materiales empleados, actualmente el grafito, y es por ello que se estudia el uso de materiales de composite para reducir en gran medida la densidad del stack.

### 1.4.3. Componentes

En la Figura 24 se muestra un esquema de los componentes que se encuentran en una monocelda de una pila tipo PEM.

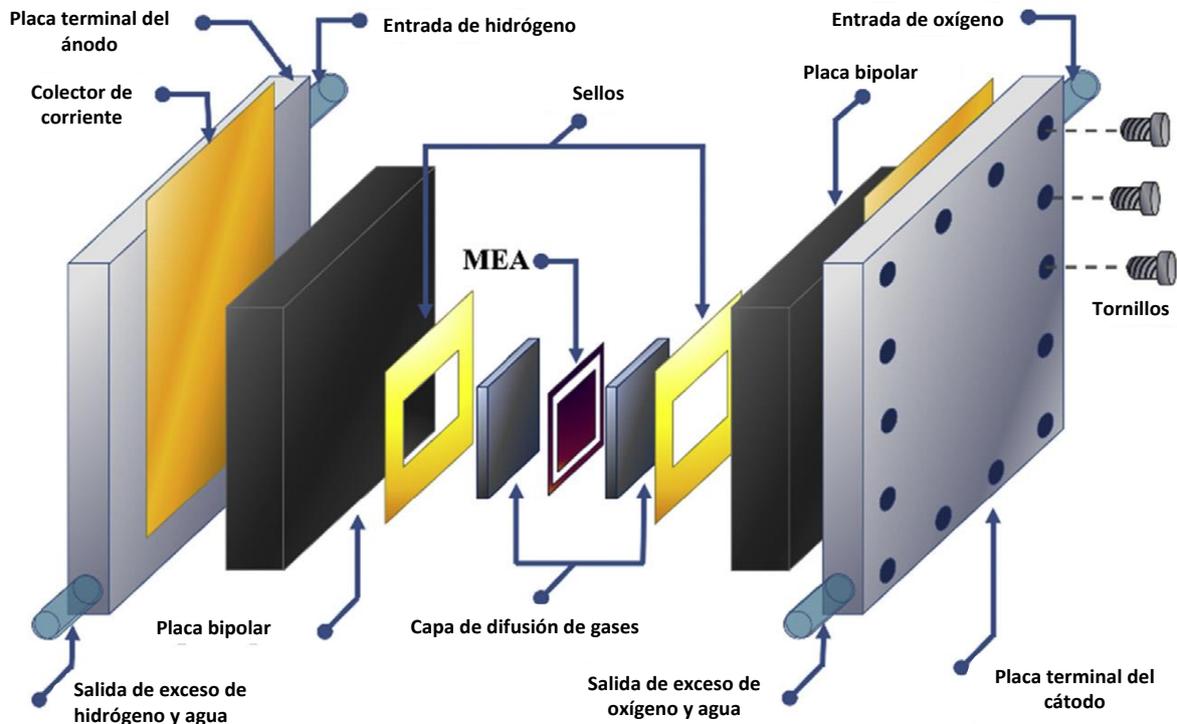


Figura 24. Diagrama de los componentes de una monocelda de una pila de combustible tipo PEM. Adaptado de (Cruz-Martínez et al., 2019).

A continuación, se van a detallar los diferentes componentes, tanto su función como los materiales que se emplean actualmente.

#### Conectores (placas metálicas/terminales)

Las placas terminales tienen como principal función asegurar un buen sellado y así proporcionar hermeticidad a la pila. Asimismo, proporciona canales de entrada y salida para los gases de reacción y fluido de refrigeración (Asghari et al., 2010). De esta manera, estos elementos deben presentar dureza, rigidez y tolerancia a la corrosión.

El aluminio es material que se suele emplear debido a sus buenas propiedades mecánicas, estabilidad térmica, baja densidad y alta rigidez.

#### Colectores de corriente

Son equipos que se colocan previamente a las placas finales o terminales que envuelven la pila y su función consiste en cerrar el circuito eléctrico de la pila y permitir la conexión con la aplicación exterior que demande la corriente eléctrica generada. Así, se encargan de recoger la corriente producida por la pila para conducirla a la carga eléctrica.

Por lo general, los colectores de corriente se fabrican a partir de cobre o de un material conductor recubierto con una fina capa de oro que permita mejorar la conducción (Barreras & Lozano, s. f.).

### *Placas bipolares*

Las placas bipolares son un elemento clave en la distribución tanto del combustible como del oxidante, además de conectar eléctricamente las celdas de una pila y servir de soporte estructural al stack. Por otra parte, también ayudan a la gestión del agua y del calor.

Por tanto, las placas bipolares deben cumplir los siguientes requisitos (Borup & Vanderborgh, 1995).

1. **Conductividad electrónica.** La resistencia de la placa debe ser menor a  $0.01 \Omega \cdot \text{cm}^2$ .
2. **Difusividad de gases.** Cada una de las placas separa las corrientes de hidrógeno y oxígeno, por lo que es importante que, por cuestiones de seguridad, no presente huecos.
3. **Tolerancia a la corrosión.** La corrosión puede afectar negativamente a la durabilidad del material, además de su rendimiento en caso de, por ejemplo, formarse capas de óxido en la superficie que aumentan la resistividad eléctrica.
4. **Compatibilidad química.**
5. **Coste.** Las placas bipolares suponen un 45% del coste del stack (Hermann et al., 2005).
6. **Bajo peso.** Se suele tomar como parámetro de diseño un peso del sistema de pila de combustible de 4 kg/kW. Las placas bipolares suponen un 80% del peso total (Hermann et al., 2005).
7. **Bajo volumen.**
8. **Resistencia.**
9. **Control térmico.** Las placas bipolares deben facilitar la disipación del calor generado por la reacción y la resistencia
10. **Fabricabilidad.**
11. **Estanqueidad.** Deben ser estancas a los gases de reacción cuando se disponen en serie en un stack.

El ambiente al que están expuestos las placas bipolares es muy corrosivo, con pH ácidos (2-3) y temperaturas entre los 60 y 80°C). Por ello, se suelen emplear composites de grafito y metales. Respecto al metal, este debe estar recubierto de una capa no corrosiva y conductora eléctrica, como puede ser el grafito, metales nobles, polímero conductor, carbono diamante, entre otros.

### *Materiales*

A continuación, se muestran los materiales más empleados para la fabricación de las placas bipolares, así como el estado del arte de su aplicabilidad.

En la siguiente tabla se resumen las principales ventajas y desventajas del empleo de cada tipo de material:

Tabla 7. Ventajas y desventajas de los materiales empleados en las placas bipolares (Song et al., 2020).

	Ventajas	Desventajas
<b>Grafito no poroso</b>	Excelente resistencia a la corrosión, alta conductividad térmica y eléctrica, estabilidad química, tecnología de fabricación madura	Fragilidad, alto peso y volumen, alto coste de procesado
<b>Metal</b>	Alta conductividad térmica y eléctrica, excelentes propiedades mecánicas, facilidad de fabricación, bajo coste, resistencia a las vibraciones, posibilidad de obtener placas extremadamente finas	Propenso a la corrosión: envenenamiento de la membrana y catalizadores, formación de película pasiva
<b>Composite/Polimérico</b>	Resistencia a la corrosión, bajo volumen, ligero, alta resistencia	Baja resistencia mecánica, baja conductividad eléctrica, dificultad de fabricación en serie, alto coste

- Grafito no poroso

El grafito es el material más comúnmente empleado para la fabricación de las placas bipolares debido a las propiedades que se muestran en la tabla. Sin embargo, presenta dos desventajas principales (Branco et al., 2022):

- Es mecánicamente frágil. Esto se traduce en un alto coste de producción y tiempo, lo que limita su producción en serie. Es necesaria maquina específica para la formación de los canales de flujo. Esta fragilidad impone un grosor mínimo de la placa y es especialmente delicado en aplicaciones móviles.
- Presenta una estructura porosa, por lo cual necesita sufrir un proceso de pretratamiento o bien tener un grosor considerable para evitar la permeabilidad de los gases a través de su estructura.

Estas desventajas se traducen en que las placas bipolares suponen más del 80% del peso de un stack (Hermann et al., 2005).

- Metales: recubiertos y no recubiertos

El principal punto fuerte de los materiales es su alta conductividad eléctrica y térmica, ligado a que presentan un bajo coste de producción (Branco et al., 2022).

- Composite

También presentan un bajo coste de producción, además de presentar alta resistencia a la corrosión.

Respecto a las matrices empleadas, se puede diferenciar entre las termoestables y las termoplásticas. Entre las resinas se pueden mencionar las de tipo epoxi, fenólicas, ácido poliláctico, vinil éster, polipropileno o polietileno, entre otros. La conductividad eléctrica viene determinada por el relleno y las propiedades mecánicas por la matriz (Chen et al., 2024).

Debido al aislamiento que presentan los polímeros, es necesario incorporar un relleno conductor, el cual puede ser metálico o derivado del carbono. Sin embargo, también hay que tener en cuenta que puede provocar una disminución de las propiedades mecánicas (Song et al., 2020).

Tanto en el empleo de metales como de composite, existen diversas líneas de investigaciones que estudian la impresión 3D de placas bipolares. Por ejemplo, es una herramienta útil en el prototipado y estudio de diferentes patrones de flujo (Gould et al., 2015; Piri et al., 2020), lo cual se explicará en el siguiente apartado.

#### Geometría. Patrones de flujo

Tal y como se ha comentado, las placas bipolares se encargan del suministro de los gases. Por tanto, es importante el diseño del patrón de flujo. Este diseño debe reunir las siguientes características (Sauermoser et al., 2020):

1. Distribución uniforme de los gases
2. Suficiente área para proporcionar alta conductividad electrónica
3. Baja caída de presión
4. Evitar la condensación del agua y facilitar su evacuación
5. Proporcionar oxígeno a la capa catalítica a la velocidad adecuada

Actualmente, se pueden enumerar cuatro tipos principales de diseños:

- Serpentin

Se trata del diseño más empleado y es el que se suele tomar como referencia para el estudio de posibles mejoras de los patrones.

Como se muestra en la Figura 25, hay un único camino desde la entrada hasta la salida, con lo que cualquier agua líquida que se pueda quedar en el canal es forzada con el movimiento de los gases a través de este. Presenta buena estabilidad.

Respecto a las desventajas de este diseño, se puede mencionar la alta resistividad al flujo debido a que el canal es largo y estrecho, además de todos los codos a lo largo de la trayectoria. (Sauermoser et al., 2020). Así, este elevado número de cambios de dirección de 180° implica una gran pérdida de carga.

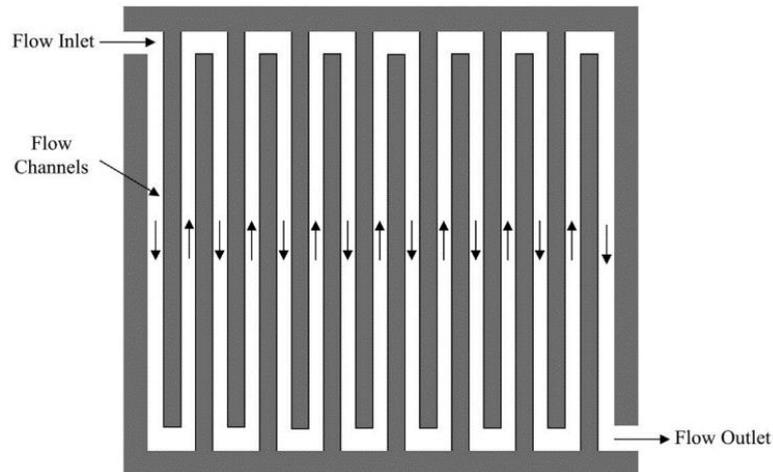


Figura 25. Patrón de flujo tipo serpentin (X. Li, 2023).

Sin embargo, para MEAs de un tamaño considerable, la trayectoria del flujo de los reactantes es muy largo, lo cual conlleva a caídas de presión significativas. Por una parte, esta caída de presión implica pérdidas asociadas al suministro de gases, pudiéndose consumir más del 30% de la potencia del stack para el suministro del aire. Por otra parte, esto implica cambios importantes de concentración a lo largo de la trayectoria desde la entrada a la salida (X. Li, 2023).

- Paralelo

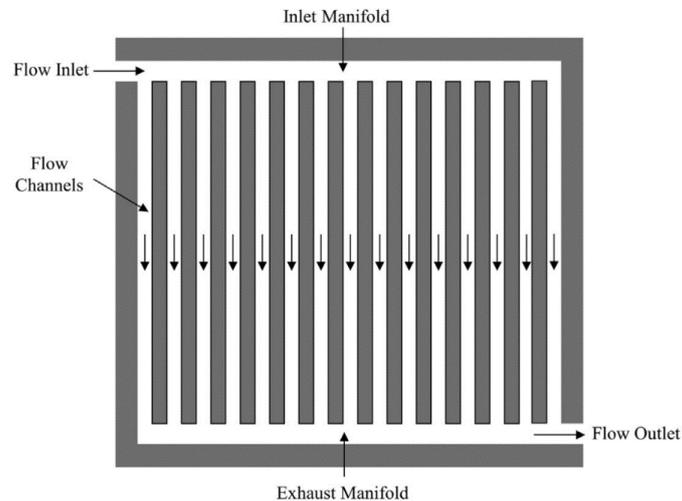


Figura 26. Patrón de flujo tipo paralelo (X. Li, 2023).

En esta configuración los canales se disponen en paralelo, tal y como se muestra en la Figura 26. A pesar de que con este sistema se mantiene una presión homogénea de la celda, el flujo no lo es. Así, el flujo es mayor en los canales más próximos a la entrada y menor en los que están más lejos.

- Pin

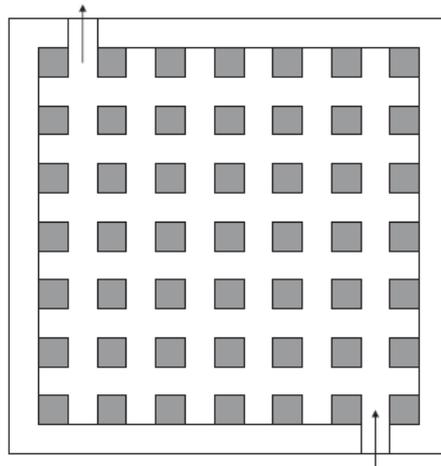


Figura 27. Patrón de flujo tipo pin (X. Li & Sabir, 2005).

También denominado tipo *mesh* o *grid*, este tipo de configuración se caracteriza por estar formado por “pins” dispuestos de forma regular (Figura 27). Estos pins suelen tener forma cúbica o circular y el fluido atraviesa la placa bipolar en serie o paralelo, siguiendo la trayectoria que ofrezca menor resistencia. Al igual que la configuración en paralelo, presenta bajas pérdidas de presión, pero la distribución de flujo suele ser poco homogénea y presenta problemas de evacuación del agua líquida generada.

- Interdigitado

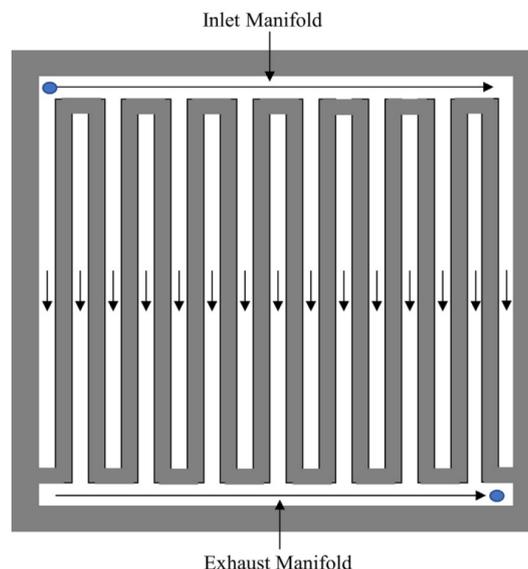


Figura 28. Patrón de flujo tipo interdigitado (X. Li, 2023).

Se trata de una modificación del tipo serpentin. Los canales de flujo están cerrados, por lo que se fuerza a que los gases entren en las capas de difusión y así evacuar el agua acumulada (Figura 28). Si bien presenta una mejora en el transporte de masa de la celda y se puede alcanzar el mejor rendimiento con esta configuración, la pérdida de carga limita su aplicación. Por tanto, se suele emplear a escala de laboratorio para determinar el máximo potencial de los MEAs (X. Li, 2023).

## MEA

El ensamblaje electrodos-membrana, también conocido como MEA por sus siglas en inglés (Membrane-Electrode Assembly) hace referencia a la unión entre el electrolito (membrana polimérica) y los electrodos, formados por una capa de difusión de gases y una capa catalítica que actúa como catalizador.

## GDL

La capa de difusión de gases (GDL, siglas por *Gas Diffusion Layer*) se coloca entre la capa catalítica y los compartimentos de entrada del oxígeno y el hidrógeno (Guo et al., 2022). Tiene varias funciones:

- Garantizar una distribución uniforme de los gases
- Servir como soporte estructural para la MEA
- Servir como conducto para los electrones y agua líquida desde y hasta la capa catalítica
- Permitir la conexión eléctrica entre el catalizador y la placa bipolar
- Ayudar a la gestión del agua, facilitando su evacuación lejos de la superficie del electrolito

El hidrógeno llega a la capa catalítica pasando por la GDL anódica y se disocia en protones y electrones, siguiendo la (Ec. 50):



Los protones atraviesan el electrolito y reaccionan con el oxígeno gas en la capa catalítica del cátodo, siguiendo la (Ec. 51):



La capa de difusión de gases en el cátodo deja pasar el oxígeno hacia la capa catalítica del cátodo y expulsa el agua producida en dicha capa catalítica. Debido a la temperatura de operación, esta agua generada se puede condensar fácilmente a agua líquida. Es importante evacuar el agua puesto que puede provocar una inundación entre la capa catalítica y la GDL del cátodo. De ser así, se observaría una disminución brusca del rendimiento puesto que se bloquearían los canales de circulación de gases.

Teniendo en cuenta las funciones de la GDL, esta debe reunir ciertos requisitos (Guo et al., 2022):

1. **Alta permeabilidad al gas.** Debido a que el gas debe atravesar la GDL para llegar a la capa catalítica, la estructura porosa de la GDL tiene gran influencia.
2. **Alta conductividad eléctrica.** La GDL sirve de conexión eléctrica entre la capa catalítica y las placas bipolares. Transporta los electrones de la BP a la CL catódica y recibe los electrones de la CL anódica hacia la BP. Por ello, es necesaria una GDL que presente una baja pérdida óhmica y resistencia.
3. **Alta conductividad térmica.** Se debe evacuar el calor generado para mantener una temperatura adecuada que garantice el buen funcionamiento de la pila. Una forma de modificar la conductividad térmica de la GDL es controlando la morfología de las fibras de carbono.

4. **Estabilidad mecánica.** La GDL debe ser capaz de ofrecer soporte a la MEA a la vez de proteger la capa catalítica y el electrolito. Además, su estructura porosa debe ser mecánicamente estable para mantener los canales para la difusión de gases y evacuación del agua.
5. **Estabilidad termoquímica y resistencia a la corrosión.** La GDL debe ser capaz de soportar las condiciones oxidantes y reductoras del cátodo y ánodo.
6. **Facilidad en la evacuación de agua.** Para ello, la GDL catódica suele ser hidrofóbica, lo cual se suele conseguir con PTFE. Un mayor diámetro de las fibras de carbono acelera la evacuación del agua.
7. **Bajo coste.**

La GDL suele estar formada por dos capas: una capa gruesa de sustrato macroporoso (MPS, por sus siglas en inglés Macroporous Substrate) y una capa fina microporosa (MPL, por sus siglas en inglés Microporous Layer).

#### *MPS*

Representa la base de la GDL y el material más empleado es el carbono. Tiene como principales funciones la evacuación del agua, la conexión eléctrica y proporciona la ruta de la difusión de gases. La tela y el papel de carbono son los materiales más empleados.

#### *MPL*

Esta capa tiene como principal función disminuir la resistencia entre la parte de la GDL con gran porosidad y la capa catalítica con poca porosidad, además de dar soporte mecánico y facilitar la evacuación del agua.

Esta capa se compone principalmente de un material de carbono conductivo y otro hidrófobo, como el PTFE.

#### Electrodos y catalizador

El electrodo es una fina capa catalítica en cuya superficie tiene lugar las reacciones electroquímicas. Por ello, debe presentar una alta conductividad eléctrica y alto grado de porosidad para que el hidrógeno y el oxígeno lleguen a los sitios de reacción a su debido tiempo (Mardle & Du, 2022).

Tanto en el ánodo como en el cátodo, el material más ampliamente empleado es el platino. Este platino se deposita en forma de tinta catalítica, estando soportado sobre carbono.

Existen dos principales líneas de investigación para hacer frente al problema de escasez del platino. Una de ellas se basa en la reducción del Pt o metales del grupo del platino mediante la adición de otras sustancias para crear aleaciones. La segunda línea, preferible pero más complicada, prescindiría del platino por completo empleando otros materiales nanoestructurados de metal, nitrógeno y carbono. Cabe mencionar que estas investigaciones se centran en el cátodo debido a que es en este electrodo en el cual se precisa más platino debido a que el catalizador es menos activo para la reacción de oxidación que para la reducción (Mardle & Du, 2022; Sun et al., 2021).

## Membrana

### Definición

El papel fundamental de la membrana es el transporte de los protones desde el ánodo al cátodo, lo cual es facilitado por la presencia de grupos sulfónicos en los polímeros que componen la membrana. Entre otras funciones, se pueden mencionar:

- Asegurar la separación del combustible y el oxidante para evitar la mezcla entre los dos gases
- Resistir condiciones extremas, incluyendo catalizadores activos, variaciones de temperaturas, oxidantes fuertes y radicales reactivos.

El polímero debe presentar varias características como pueden ser una buena conductividad protónica, estabilidad química y térmica, resistencia, flexibilidad, baja permeabilidad al gas, bajo coste y disponibilidad. El material que más se emplea son polímeros modificados para integrar iones, como puede ser grupos sulfónicos.

### Mecanismos de conducción protónica/conductividad

Como se ha comentado, el electrolito debe tener buena conducción protónica, no electrónica. Dicha conducción protónica se suele interpretar, principalmente, mediante dos mecanismos: Grotthuss y vehicular.

En el mecanismo Grotthuss, el protón se desplaza (“salta”) de una molécula de agua a otra empleando los puentes de hidrógeno que se van creando y rompiendo (Figura 29). En el mecanismo vehicular, los protones se mueven por migración, es decir, se desplazan en forma de iones hidronio (Alashkar et al., 2022).

En ambos casos, la conductividad está influenciada por el contenido en agua y la temperatura (Zhang et al., 2023).

La energía de activación de los mecanismos Grotthuss y vehicular se encuentran entre 0.1 – 0.4 y 0.5 – 0.9 eV, respectivamente (Shigematsu et al., 2011).

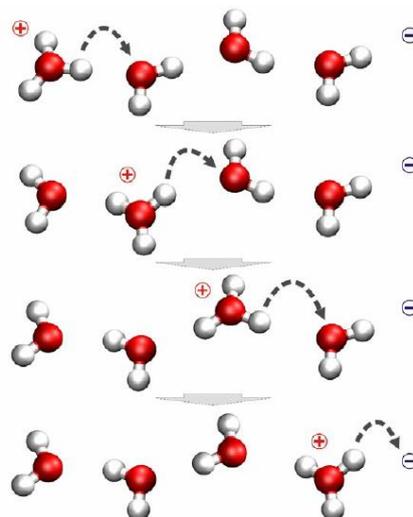


Figura 29. Mecanismo Grotthuss (Belevich, 2007).

## Materiales

### Nafion®

Una de las membranas más empleadas son las de Nafion® (Y. Wang et al., 2011). El Nafion® es un material polimérico desarrollado por DuPont y sintetizado a través de la copolimerización de un comonomero perfluorado de éter vinílico con tetrafluoroetileno (TFE) (Mauritz & Moore, 2004). En la imagen inferior (Figura 30) se muestra la estructura química.

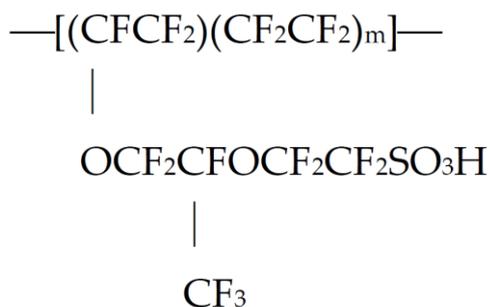


Figura 30. Ilustración de la estructura del Nafion® (Ninham et al., 2023).

Como se puede observar en la Figura 30, el Nafion®, también conocido por las siglas de PFSA que hacen referencia al ácido sulfónico perfluorado, consiste en un esqueleto de politetrafluoroetileno (PTFE) hidrofóbico y una cadena lateral de viniléter perfluorado hidrofílico unido iónicamente a un grupo ácido sulfónico (-SO<sub>3</sub>H). Por una parte, el esqueleto de PTFE consiste en átomos de pequeños muy electronegativos conectados por un enlace fuerte C-F, confiriéndole al Nafion® sus propiedades mecánicas en condiciones de hinchamiento y su estabilidad química. Por otra parte, el grupo iónico SO<sub>3</sub><sup>-</sup> impide el paso de los aniones y permite el de los cationes. Además, por su hidroflicidad, absorbe agua para mantener la membrana hidratada, favoreciendo así la migración protónica mediante la formación de puentes de hidrógeno y dominios hidrofílicos ion-cluster (Ng et al., 2022). En la Figura 31 se observa el modelo empleado para explicar la estructura del Nafion®, donde un cluster iónico sulfonado de 4 nm se conecta con otro a través de canales de agua de 1 nm de diámetro dispersos en un eje hidrofóbico.

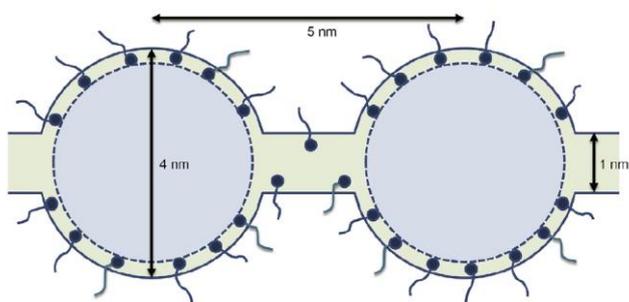


Figura 31. Modelo de red de cluster para el Nafion® (Zhu et al., 2022).

El esqueleto de PTFE no es conductor pero es estable mecánica y químicamente inerte para soportar las condiciones reductoras y oxidantes que tienen lugar en una pila de combustible (Karimi et al., 2019).

En las pilas de combustible con el Nafion® como electrolito se suele tener conductividades de orden de  $10^{-1}$  a  $10^{-2}$  S·cm<sup>-1</sup>, con una energía de activación entre 0.1 y 0.5 eV debido a los niveles de hidratación, por lo que la conducción se suele atribuir al mecanismo de Grotthuss (Zhu et al., 2022).

En cuanto a las desventajas del Nafion® se debe mencionar la alta dependencia que tiene del agua. Por encima de los 80°C las membranas de Nafion® se deshidratan reduciendo su conductividad y limitando el rendimiento de la pila (Di Virgilio et al., 2023). Por ello, se suele estudiar la adición de otros compuestos que mejoren las propiedades del Nafion®.

Existen diferentes tipos de. Por ejemplo, el Nafion® 117, empleado en el presente TFM, tiene un peso equivalente del material de 1100 y un espesor nominal de la película de 0.007 pulgadas. Este peso equivalente (EW, por sus siglas en inglés *Equivalent Weight*), hace referencia al número de gramos de Nafion® seco que hay por mol de grupos ácidos sulfónicos cuando el material está en forma ácida.

Está reportado en la literatura que, a menor peso equivalente, menor es la durabilidad debido a la mayor proporción que hay de cadenas laterales de ácidos sulfónicos (Rodgers et al., 2013). Sin embargo, la solución no es emplear un alto peso equivalente debido a que si se emplea una membrana con Nafion® con un alto peso equivalente, el rendimiento disminuye más rápidamente a altas temperaturas frente a uno de menor peso equivalente (T. Li et al., 2020).

#### *Membranas no fluorinadas*

Este tipo de membranas se caracteriza por su menor coste. Sin embargo, se debe dopar con grupos sulfónicos principalmente para aumentar la absorción de agua y la capacidad iónica de intercambio. Sin embargo, una alta concentración de estos grupos añadidos provocaría la disolución en agua con lo cual no se podría usar. Por tanto, se preparan polímeros multibloque, es decir, unión de varios polímeros aromáticos, los cuales presentan una región no hidrofílica y otra hidrofílica.

Uno de los ejemplos más relevantes es el SPEEK, *Sulfonated PolyEther Ether Ketone*.

#### *Membranas basadas en ácidos*

Estas membranas no presentan la limitación de las perfluorosulfonadas a altas temperaturas. Contienen un polímero alcalino que se dopa con ácido, siendo el más conocido el polibenzimidazol (PBI) impregnado con ácido fosfórico.

El mecanismo de transporte protónico es similar al de las membranas de PFSA; sin embargo, requieren elevada temperatura y usan los grupos de ácido fosfórico en vez del agua para ello. Es por esta razón que el punto de ebullición no es un factor limitante. Además, precisan de “rellenos” puesto que su conductividad protónica es relativamente baja sin aditivos (Escorihuela et al., 2020). En cuanto a las desventajas, mencionar la durabilidad puesto que tiene una mayor velocidad de degradación,

precisamente por la adición de ácido fosfórico que se suele emplear para dopar las membranas (Branco et al., 2022).

Modificaciones (adiciones de carga (no es carga eléctrica)). MOFs, Líquidos iónicos...

Tal y como se ha comentado anteriormente, si bien el Nafion® es el polímero más empleado para la fabricación de membranas, presenta ciertas desventajas que limitan el rendimiento de las pilas. Por ello, en este apartado se va a hablar de las principales modificaciones que se han estudiado o están en desarrollo.

#### *Líquidos iónicos*

Los líquidos iónicos son sales orgánicas que tienen un punto de fusión inferior a los 100°C. Estos compuestos, formados por iones, tienen una presión de vapor muy baja, muy alta conductividad eléctrica, alta viscosidad, baja inflamabilidad, buena conductividad protónica y alta estabilidad termoquímica. De esta forma, los líquidos iónicos constituyen una buena alternativa a disolventes volátiles. Sin embargo, su carácter tóxico limita su aplicabilidad (Ebrahimi et al., 2021), además de que el proceso de impregnación en la matriz polimérica es complejo y costoso (Branco et al., 2022).

#### *MOFs*

Los MOFs son estructuras organometálicas (Metal-Organic Frameworks). Son compuestos de coordinación formados por un centro metálico y un ligando orgánico.

La mejora de la conductividad protónica puede producirse mediante dos formas: saturación de los poros de los MOFs con portadores de protones, o la modificación de los ligandos orgánicos con grupos funcionales que incrementen la hidrofiliidad y acidez (Zhu et al., 2022).

Los ZIFs (Zeolitic Imidazolate Frameworks) son una clase de MOFs donde un metal de transición (zinc, cobalto, hierro, cobre) se enlazan de forma tetraédrica a través de enlazadores imidazolato. Entre otras propiedades, estos compuestos poseen gran porosidad, gran área de superficie, además de estabilidad química y térmica.

Se estudia el uso de MOFs y más concretamente de ZIFs por la mejora que presentan algunos en la retención del agua en la membrana, aumentando así el rendimiento de la pila a temperaturas mayores. Esto se debe a su estructura debido a su microporosidad y el volumen de los huecos.

El ZIF-8, un imidazolato de cinc, es uno de los MOFs más estudiados, especialmente para la liberación de fármacos por su estabilidad termoquímica, capacidad de almacenamiento, gran tamaño de poro y habilidad de adsorción (Claudio-Rizo et al., 2020).

## 2. CONTEXTUALIZACIÓN DEL TRABAJO FIN DE MÁSTER

El presente Trabajo Fin de Máster se encuentra enmarcado dentro del proyecto titulado “Diseño, construcción y caracterización experimental de dispositivos híbridos pila de combustible y batería para la alimentación de sistemas de aeronaves no tripuladas (H2drone)”, financiado por la Universitat Politècnica de València (PAID-11-23), y cuyos investigadores principales son el Dr. Carlos Sánchez Díaz y el Dr. Abel García Bernabé.

Este proyecto contempla el diseño de un sistema híbrido pila de combustible/batería para un dron mediano tamaño (20 kg), cuyas aplicaciones podrían ser de vigilancia y transporte rápido.

Actualmente, los drones suelen operar con baterías Litio-ion y tienen una autonomía limitada. Por ello, se pretende incrementar el tiempo de vuelo con el empleo de una pila de combustible con hidrógeno, combustible que no produce emisiones de dióxido de carbono, siempre y cuando se obtenga de fuentes renovables, como es el caso de este proyecto en el cual se obtiene a partir de un electrolizador conectado a placas fotovoltaicas.

Sin embargo, debido a que la respuesta dinámica es lenta en las pilas de combustible, se propone una combinación de pila de combustible con batería para dar respuesta a estos picos de demanda.

En el proyecto hay varios objetivos:

1. Caracterización de la demanda de voltaje y corriente de un motor típico de dron.
2. Caracterización de baterías Litio-Polímero para establecer las corrientes y protocolos de tiempos que se deben aplicar en el vuelo del dron.
3. **Síntesis de nuevas membranas de intercambio protónico que presenten una mejor conducción protónica e hidratación.**
4. **Construcción y caracterización de nuevas placas bipolares que reduzcan el peso del dron.**
5. Desarrollo de fases de potencia para la gestión de la energía generada en la pila de combustible.
6. Optimización del control digital del sistema mediante algoritmos MPC.
7. Análisis del rendimiento del sistema híbrido.

El TFM pretende establecer un punto de partida para avanzar en los objetivos 3 y 4.

### 3. OBJETIVOS

Teniendo en cuenta la Contextualización del TFM, el presente Trabajo Fin de Máster tiene como objetivo el estudio de la mejora de materiales en dos componentes (electrolito y placa bipolar) de una pila de combustible de hidrógeno para su aplicación en un vehículo no tripulado. Para ello, se realiza una síntesis de los ZIFs, preparación de membranas y caracterización de estas para la elección de la membrana más adecuada. Seguidamente, se caracteriza y estudian las placas bipolares impresas en 3D y se comparan con las de grafito.

Por tanto, los objetivos son los siguientes:

- Síntesis de ZIFs de zinc y cobalto (ZIF-8 y ZIF-67, respectivamente).
- Preparación de membranas de Nafion® y ZIF por medio de la técnica de casting.
- Caracterización de membranas: grado de hinchamiento, absorción de agua y conductividad.
- Caracterización de las placas bipolares impresas en 3D con diferentes porcentajes de Protopasta®: densidad, grado de hinchamiento y conductividad.
- Caracterización de las placas bipolares impresas en 3D tras la aplicación superficial de una capa de laca conductora.
- Caracterización y comparación del comportamiento de placas bipolares de grafito y ProtoPasta® mediante un ensayo con una monocelda de combustible.

## 4. OBJETIVOS DE DESARROLLO SOSTENIBLE

Como se ha comentado en la Introducción, la Unión Europea está enfocando su política hacia la sostenibilidad. En la Agenda 2030 se acordaron los siguientes 17 Objetivos para el Desarrollo Sostenible (ODS), tal y como se muestra en la Figura 32.



Figura 32. Objetivos de Desarrollo Sostenible (Naciones Unidas, s. f.).

El proyecto en el que se engloba el presente TFM está enfocado en la aplicación de hidrógeno para una pila de combustible, clave en la descarbonización y en la transición energética. Así, a continuación se especifica el grado de aplicación de cada uno de ellos (Tabla 8).

Tabla 8. Grado de aplicación de los ODS en el TFM.

ODS \ Grado de aplicación	Alto	Medio	Bajo	No procede
1. Fin de la pobreza				X
2. Hambre cero				X
3. Salud y bienestar				X
4. Educación de calidad				X
5. Igualdad de género				X
6. Agua limpia y saneamiento				X
7. Energía asequible y no contaminante	X			
8. Trabajo decente y crecimiento económico	X			
9. Industria, innovación e infraestructuras	X			
10. Reducción de las desigualdades				X

<b>11. Ciudades y comunidades sostenibles</b>	X	
<b>12. Producción y consumo responsables</b>	X	
<b>13. Acción por el clima</b>	X	
<b>14. Vida submarina</b>		X
<b>15. Vida de ecosistemas terrestres</b>		X
<b>16. Paz, justicia e instituciones sólidas</b>		X
<b>17. Alianzas para lograr objetivos</b>	X	

---

Como objetivos reseñables, destacar el ODS 7 puesto que el hidrógeno empleado para los ensayos fue obtenido a partir de la electrólisis del agua con energía obtenida de forma renovable. Una de las metas de este objetivo es facilitar el acceso a la investigación y tecnología relativas a la energía limpia, buscando una menor dependencia de los combustibles fósiles. Este proyecto ayuda a entretejer una infraestructura más dependiente de fuentes renovables en contraposición a las no renovables.

Este trabajo de investigación, conjunto a otros muchos en este ámbito de aplicación del hidrógeno en pilas de combustible, está en línea con una de las metas del objetivo 9 en la que se busca aumentar el número de personas que trabajan para mejorar la capacidad tecnológica de países y reconvertir las industrias.

## 5. MOTIVACIÓN PERSONAL

Los estudios en Ingeniería Química me han proporcionado una visión global de todo lo relacionado con la ingeniería, los procesos químicos, así como los mayores desafíos en estos campos y otros transversales.

Una de estas ramas de interés ha sido el campo de las energías renovables, impulsado también por la necesidad que tenemos de cambiar el modelo energético actual. He elegido este proyecto porque me permitía ver de primera mano una de las aplicaciones del hidrógeno, las pilas de combustible. Así, he podido conocer limitaciones y realizar una tarea de investigación enfocada a su mejora para una aplicación real, como es la de un dron que pueda reemplazar uno de gasolina y así ayudar a la descarbonización.

## 6. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Tal y como se ha explicado anteriormente, el presente TFM comprende la mejora de dos elementos de una pila de combustible tipo PEM: la membrana y la placa bipolar. En la Figura 33 se muestra un esquema de los pasos a seguir y los ensayos realizados.

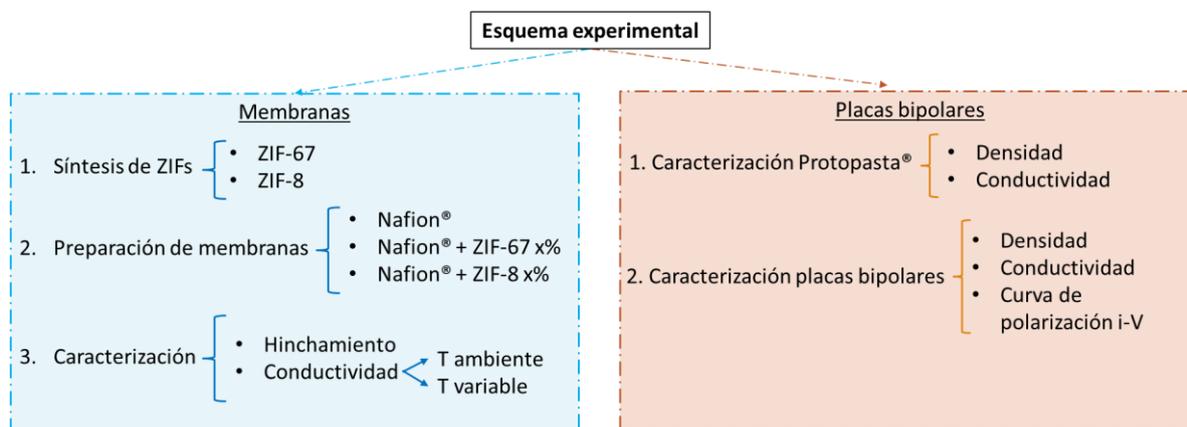


Figura 33. Esquema de la metodología experimental.

### Materiales y reactivos

Los materiales y reactivos utilizados en este Trabajo Fin de Máster se han adquirido en Sigma-Aldrich, excepto los que han requerido un proveedor específico. Los filamentos de Conductivo Proto-Pasta (1.75 mm, Bobina) de 500 gramos fueron adquiridos por filament2print (*Filament2Print*, s. f.), las MEA para PEM de 5cm<sup>2</sup> en FUEL CELL Store y la laca conductora de plata en RS (*RS*, s. f.).

Todos los materiales y reactivos se han utilizado tal como lo han sido adquiridos sin purificación, ni tratamiento previo.

### Preparación de ZIFs

#### ZIF-67

Siguiendo lo citado en (Escorihuela et al., 2018), primeramente se disolvieron 2.074 g de 2-metilimidazol (2-MIM) en agua destilada y se añadieron a una disolución de 50 mL de agua destilada con 1.522 g de Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O. Se agitó dicha mezcla resultante de manera vigorosa durante 1 hora a 1400 rpm. Se dejó reposar durante 24 horas a temperatura ambiente, tras lo cual se filtró a vacío, lavándose la mezcla con disoluciones de etanol:hexano (relación de volumen 1:1). Dicho precipitado se secó en una estufa a vacío a 90°C (Figura 34).

#### ZIF-8

Siguiendo lo citado en (Escorihuela et al., 2018), primeramente se disolvieron 4.25 g de 2-MIM en una mezcla de 50 mL de etanol:metanol (proporción 1:1 en volumen). Dicha mezcla se disolvió en otra mezcla de 50 mL de etanol:metanol (proporción 1:1 en volumen) con 2.1054 g de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O. Este conjunto se llevó a agitación a 700 rpm durante 4 horas, tras lo cual se centrifugó a 4500 rpm durante

30 minutos, lavándose con disoluciones de etanol:hexano (proporción en volumen 1:1). Finalmente, el polvo blanco obtenido se secó en una estufa a vacío a 90°C durante 24 horas (Figura 34).

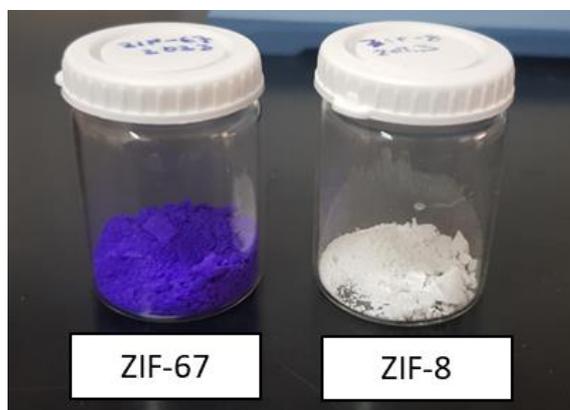


Figura 34. Fotografía del ZIF-67 (izquierda) y ZIF-8 (derecha) sintetizados

### Preparación de membranas

La preparación de las membranas se realizó mediante la técnica de casting, mostrado en la Figura 35.

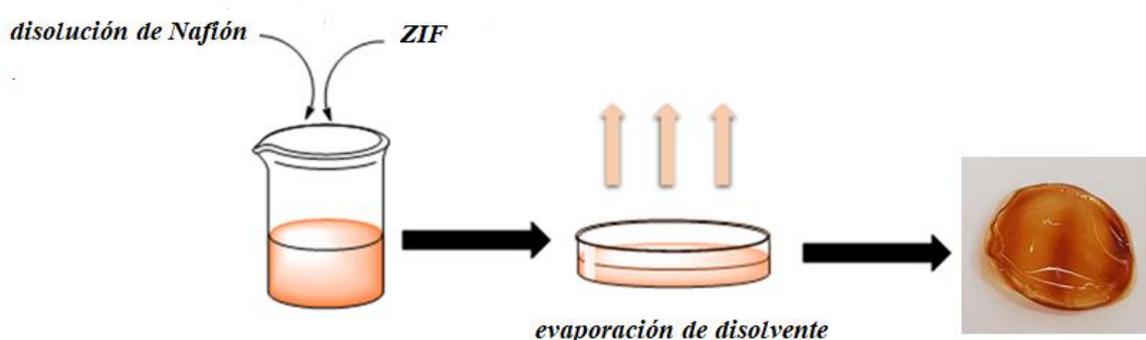


Figura 35. Esquema de preparación de las membranas de Nafion® con ZIF por casting.

Para ello, previamente se prepararon disoluciones del ZIF correspondiente con DMF con una concentración de 0.005 g/mL. Así, las membranas se prepararon disolviendo la cantidad de disolución de ZIF/DMF correspondiente en una disolución con DMF y la membrana de Nafion®. Seguidamente, se colocó en un baño de ultrasonidos durante 4 horas y luego se depositó en una placa Petri que se introdujo en el horno durante 24 horas a 65°C. Finalmente, se terminó de evaporar el disolvente en una estufa a vacío a 80°C durante la noche. En caso necesario, para despegar la membrana, se añadió agua destilada.

Las membranas sintetizadas se muestran en la Figura 36.

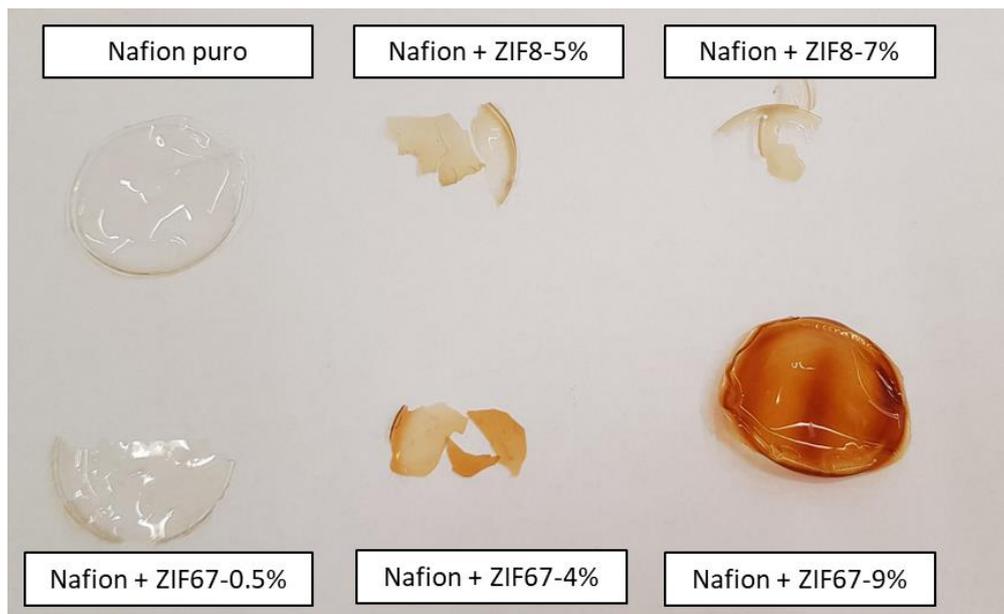


Figura 36. Fotografía de membranas sintetizadas.

Los instrumentos empleados en este apartado fueron:

1. Ultrasonidos Bandelin Sonorex



Figura 37. Baño de ultrasonidos Bandelin Sonorex.

2. Estufa al vacío Vacuo Temp P-selecta



Figura 38. Desecador al vacío Vacuo-Temp JP Selecta.

### 3. Estufa HERAEUS T5042E



Figura 39. Estufa HERAEUS T5042E.

### 4. Balanza Metler Toledo AE240 con 4 cifras significativas



Figura 40. Balanza Metler Toledo AE240.

### **Conductividad corriente alterna**

La conductividad en corriente alterna, o impedancia dependiendo del caso, se ha determinado mediante el equipo SP-300 de la marca BioLogic.



Figura 41. Potenciostato SP-300 de la marca BioLogic (BioLogic, s. f.).

### **Medida de la absorción de agua y del grado de hinchamiento**

Se mide el peso (absorción del agua) y el espesor (grado de hinchamiento) de la membrana seca y mojada. Para ello, se sumerge la membrana seca en agua destilada durante 24 h, tras lo cual se seca la superficie con papel y se mide nuevamente el peso y el espesor.



*Figura 42. Medidor de espesor SAUTER TG1250-0.1FN (Sauter, 2018).*

### **Medida de la conductividad por medio del EIS**

La espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) es una técnica empleada para determinar la conductividad. Esta técnica experimental se basa en la perturbación de un sistema electroquímico en equilibrio o estado estacionario mediante la aplicación de una señal sinusoidal. De esta manera, se obtiene la respuesta sinusoidal en un rango de frecuencias.

El equipo empleado para ello fue el Novocontrol Broadband Dielectric Spectrometer (Figura 43).

En este trabajo, se ha realizado un barrido de frecuencias entre los valores  $1 \cdot 10^7$  Hz y  $1.33 \cdot 10^{-1}$  Hz.

Respecto a la temperatura, se realizaron ensayos tanto a temperatura ambiente como variable. En este segundo caso, el rango de temperaturas fue 20 – 100°C, midiendo cada 10°C. Una vez alcanzada la temperatura máxima, se volvió a medir a 20°C para observar si había tenido lugar alguna degradación de la membrana. El control de la temperatura se realizó con un sistema de nitrógeno líquido acoplado denominado Novocontrol Cryosystem, también mostrado en la Figura 24 en la parte derecha.



Figura 43. Equipo Novocontrol Broadband Dielectric Spectrometer (Novocontrol Technologies, s. f.).

Este equipo también se empleó para la medida de conductividad del material Protopasta® de las placas bipolares.

### Medida de densidad con picnómetro

Se emplea un picnómetro y se siguen los siguientes pasos:

1. Limpiar y secar con acetona y pesar picnómetro vacío.
2. Añadir agua y secar el picnómetro por fuera.
3. Pesarse agua + picnómetro.
4. Determinar la densidad del agua mediante ecuación de calibración con la temperatura y el volumen del picnómetro como la relación entre la masa de agua y la densidad del agua.
5. Introducir el sólido cuya densidad se quiere determinar (previamente pesado) y pesarse agua + sólido dentro del picnómetro.
6. Hallar por diferencia la masa de agua y con la densidad previamente calcular el volumen de agua .
7. Utilizar la relación  $Volumen\ sólido = volumen\ picnómetro - volumen\ agua$ .
8. Hallar la densidad del sólido con la siguiente ecuación:

$$Densidad\ sólido = \frac{masa\ sólido}{volumen\ sólido} \quad (Ec. 52)$$

### Ensayos en monocelda. Curva de polarización

En la Figura 44 se muestra un esquema del montaje experimental realizado para la caracterización de la monocelda con las diferentes placas bipolares. La monocelda empleada es de la casa comercial PaxiTech y tiene 5 cm<sup>2</sup> de área activa.

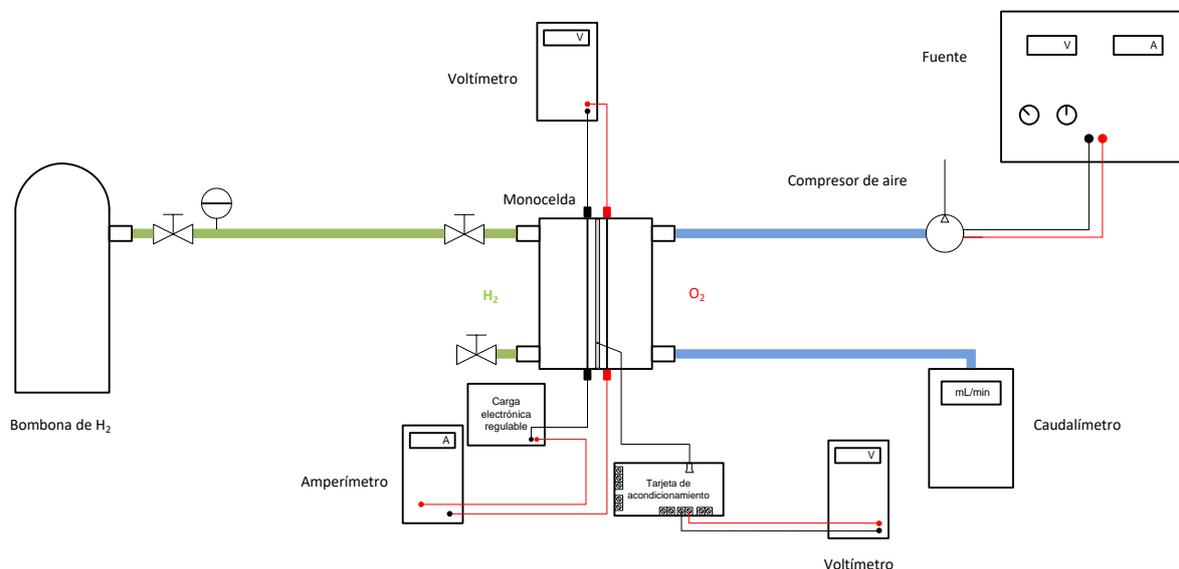


Figura 44. Esquema del montaje experimental para caracterización de las placas bipolares en una monocelda.

Los sistemas del montaje experimental (Figura 45) son los siguientes:

- **Multímetros.** Se dispone de 3 multímetros: dos en modo de voltímetro para la medición de la tensión entre los colectores de corriente y la temperatura y uno en modo de amperímetro para controlar la intensidad suministrada a través de la carga electrónica variable.
- **Caudalímetro** para medir el flujo volumétrico de salida del aire.
- **Compresor de aire y fuente.**
- **Carga electrónica variable.** Para modificar la intensidad del sistema y realizar los ensayos de monocelda, se emplea una carga electrónica regulable desarrollada en otro Trabajo Fin de Grado (Huet Sanchis, 2022). Dicho dispositivo funciona a través de un transistor tipo MOSFET (*Metal-Oxide-Semiconductor Field-Effect-Transistor*), con el cual se regula la señal de salida de voltaje a partir de una tensión de entrada.
- **Tarjeta de acondicionamiento para medida de temperatura.** Proporciona un voltaje y a través de una recta de calibrado se puede determinar la temperatura correspondiente.
- **Sistema de producción de hidrógeno.** El hidrógeno tiene una pureza del 99.999% y se obtiene mediante un electrolizador alcalino G2 con una potencia máxima de 7 kW, capaz de generar 1 Nm<sup>3</sup> a 4 bar de presión y una pureza del 99.9%. Posteriormente se encuentra un sistema de depuración de hidrógeno DPSH6 que permite alcanzar valores del 99.9999% (Instituto de Ingeniería Energética, s. f.).

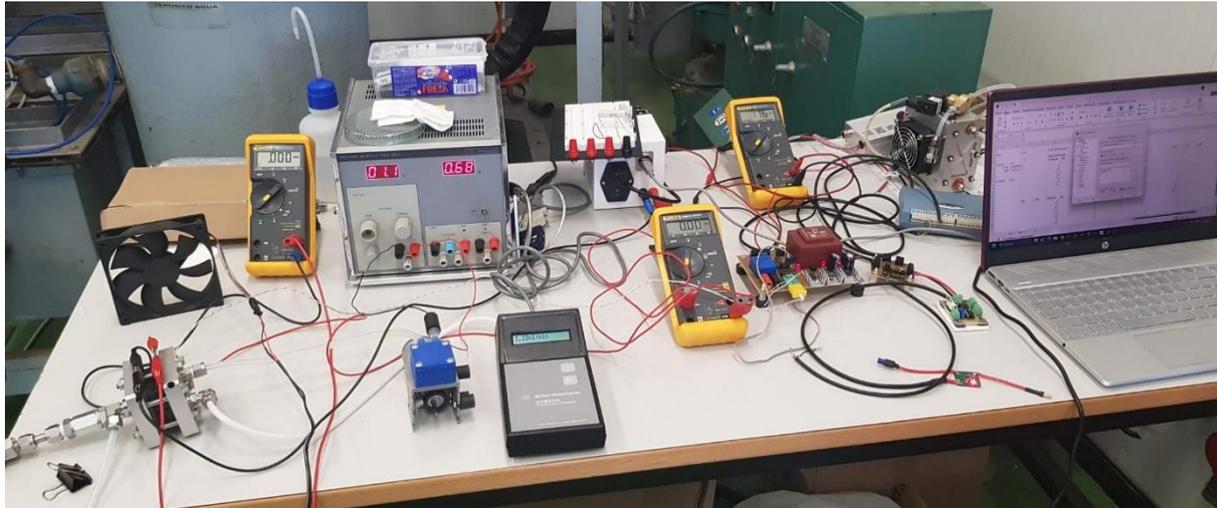


Figura 45. Montaje experimental para los ensayos de las placas bipolares en una monocelda

### Montaje de la monocelda con las placas bipolares a caracterizar

Los pasos a seguir para la colocación de las placas bipolares en la monocelda son los siguientes:

- 1) Aflojar todas las tuercas siguiendo el siguiente patrón (Figura 46).

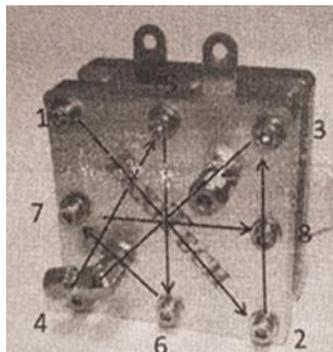


Figura 46. Patrón de ajuste de las tuercas de la monocelda.

- 2) Extraer el tornillo superior y sacar los colectores de corriente, placas bipolares y MEA (Figura 47).



Figura 47. Vista del desmontaje de la monocelda.

- 3) Poner las gomas en las dos placas bipolares y la membrana sobre una de estas y apretar (Figura 48). Cerciorarse de que los agujeros de las placas estén alineados con los de los colectores de corriente.



Figura 48. Montaje de la MEA en las placas bipolares.

- 4) Con el sistema placas bipolares + MEA + colectores con protector, ponerlo en la monocelda asegurándose de que no toque ninguno de los tornillos.
- 5) Introducir el tornillo superior y apretar las tuercas con la mano siguiendo el mismo patrón que en el paso 1).
- 6) Comprobar que la resistencia entre las placas colectoras no es 0. En caso contrario, indica que hay un cortocircuito, pudiéndose deber a que las placas bipolares chocan.
- 7) Conectar la entrada del hidrógeno.
- 8) Conectar la purga de hidrógeno.
- 9) Conectar la entrada de aire sin estar conectado al ventilador.
- 10) En caso necesario, rehidratar la membrana. Para ello, introducir agua por el tubo de entrada del aire. Seguidamente, conectar al ventilador de aire (previamente conectado a la fuente) y encenderlo para evitar que le entre mucha agua al caudalímetro posteriormente (Figura 49).



Figura 49. Hidratación de la membrana en la monocelda.

- 11) Conectar la salida del aire al caudalímetro.

Se debe comprobar que no haya crossover (paso de hidrógeno del cátodo al ánodo), que no haya cortocircuito entre los colectores, placas bipolares y demás elementos y que esté bien alineado.

Una vez realizado el montaje y comprobaciones pertinentes, se abre el suministro de hidrógeno y se va cambiando, por medio de la fuente electrónica regulable, la intensidad y leyendo los valores de tensión proporcionados por el multímetro conectado en los colectores.

## 7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 7.1. Membranas

Debido a la temperatura de funcionamiento de una PEM, y teniendo en cuenta su aplicación en un dron, es necesaria la preparación de membranas que presenten una mayor conductividad que el Nafion<sup>®</sup> y que aumenten la retención del agua en la membrana.

Tal y como se ha comentado, para la síntesis de la membrana de la pila de tipo PEM se ha elegido el polímero perfluorosulfonado Nafion<sup>®</sup> debido a las características anteriormente descritas, como son su alta conductividad protónica y estabilidad química.

Sin embargo, también se ha comentado que presenta ciertas limitaciones, como son la temperatura de trabajo y la retención del agua. Por ello, para hacerles frente, existen diferentes tipos de adiciones, siendo uno de ellos los MOFs. En principio, los ZIFs, una subclase de MOFs, supondrían una mejora de la conductividad a temperaturas superiores y una mayor retención del agua.

En la literatura se han realizado membranas de diferentes polímeros, entre ellos el empleado en este trabajo, adicionándoles diferentes MOFs para mejorar su eficiencia. Como ya se ha comentado, los ZIFs, en concreto los ZIF67 y ZIF8 son ampliamente utilizados en varios campos y precisamente en la mejora del electrolito de las pilas de combustible.

Para la síntesis de estos compuestos, se han consultado diferentes fuentes bibliográficas y se han preparado siguiendo las indicaciones detalladas en la METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.

Para la caracterización de las membranas de Nafion<sup>®</sup> y de Nafion<sup>®</sup>+ZIF se han realizado las siguientes experiencias: medición del grado de hinchamiento y medida de la conductividad.

#### **7.1.1. Absorción de agua e hinchamiento**

Debido a las limitaciones en la gestión del agua que presenta este tipo de pilas, es importante estudiar el comportamiento de la membrana con el agua. Por ello, se ha determinado la absorción de agua (water uptake) y grado de hinchamiento (swelling degree).

La absorción del agua depende de la estructura polimérica de la membrana (número de entrecruzamientos, IEC).

Ambos tests se realizan con la misma metodología, en la cual se mide el peso (absorción del agua) y el grosor (grado de hinchamiento) de la membrana seca y mojada tras su inmersión en agua.

Por ejemplo, para el Nafion<sup>®</sup>:

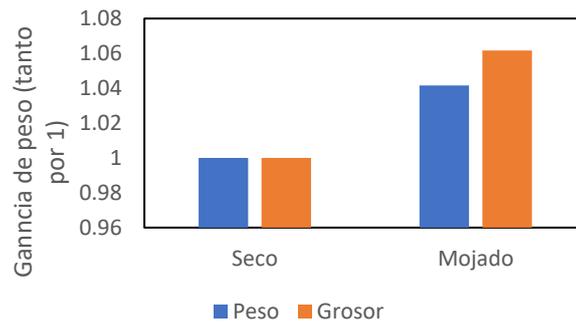


Figura 50. Aumento de peso y espesor de la membrana húmeda respecto a la membrana seca.

En la Figura 50 se observa que tanto el grosor como el peso aumentan tras su inmersión en agua.

Se toma como referencia la membrana seca, calculando la pérdida de peso como  $\frac{m_{húm}}{m_{seca}}$ , siendo  $m_{húm}$  la masa de la membrana húmeda y  $m_{seca}$  la de la membrana seca. Se realiza una operación similar para el grado de hinchamiento.

La absorción de agua se calcula como:

$$Absorción = \frac{(m_{húm} - m_{seca})}{m_{seca}} = \frac{m_{húm}}{m_{seca}} - 1 \quad (Ec. 53)$$

El grado de hinchamiento se determina de la siguiente manera:

$$Grado\ de\ hinchamiento = \frac{(e_{húm} - e_{seca})}{e_{seca}} = \frac{e_{húm}}{e_{seca}} - 1 \quad (Ec. 54)$$

Los resultados se muestran en la Figura 51.

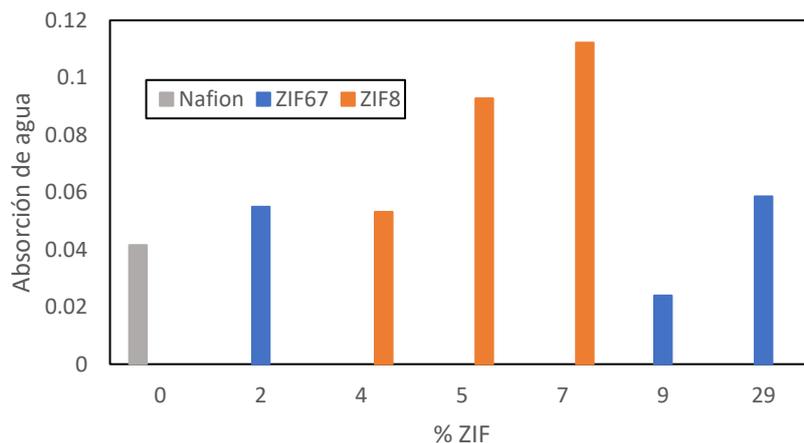


Figura 51. Absorción de agua de las membranas con diferente porcentaje de ZIF-8 Y ZIF-67.

Para el Nafion®, el hinchamiento es 0.04. De esta manera, se puede observar que, en líneas generales, la adición de ZIF mejora la absorción de agua respecto a la membrana de Nafion® puro y, además,

exceptuando la membrana de Nafion® con ZIF67-9%, a mayor cantidad de ZIF, mayor es la retención de agua.

Se observa una mejor absorción de agua con el ZIF-8 que con el ZIF-67.

### 7.1.2. Conductividad

Para la medida de la conductividad se ha determinado mediante espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS). Para poder entender este tipo de espectroscopía, es necesario hablar de la impedancia de un sistema electroquímico. Esta impedancia es la respuesta en corriente alterna cuando se aplica una señal de corriente alterna.

$$Z(\omega) = \frac{V(t)}{I(t)} \quad (\text{Ec. 55})$$

Debido a que es un número complejo, se suele expresar en coordenadas cartesianas:

$$Z(\omega) = Z' - iZ'' \quad (\text{Ec. 56})$$

Donde  $Z'$  (o  $Z_{re}$ ) y  $Z''$  (o  $Z_{im}$ ) son las partes reales e imaginaria de la impedancia.

El módulo se calcularía como:

$$|Z| = \sqrt{(Z'^2 + Z''^2)} \quad (\text{Ec. 57})$$

Son varias las representaciones que se pueden realizar a partir de los resultados obtenidos a partir del EIS. Se suelen usar los diagramas de Nyquist y de Bode.

En el diagrama de Bode se representa el logaritmo de la impedancia (conductividad en este caso) o el ángulo de fase frente al logaritmo de la frecuencia. Como ejemplo, se muestra la representación para la membrana de Nafion® con ZIF8 al 0.5% en peso en la Figura 52.

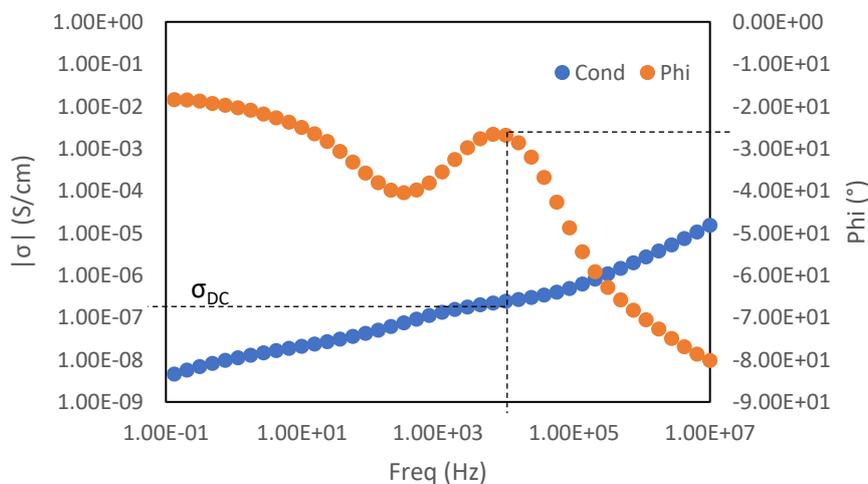


Figura 52. Diagrama de Bode para una de las membranas estudiadas (ZIF8 al 0.5% en peso).

Uno de los aspectos más importantes a la hora de estudiar nuevas membranas para la mejora de una pila de combustible tipo PEM es la conductividad protónica. Por ello se determina el valor de conductividad de corriente continua ( $\sigma_{DC}$ ), la cual se halla con el valor de la conductividad cuando el ángulo de fase alcanza el valor de 0 ( $\varphi \rightarrow 0$ ) o, en su defecto, un plateau.

#### Temperatura ambiente. Membranas dopadas y no dopadas con sulfúrico

Uno de los estudios que se realizó fue la determinación de la conductividad de las membranas a temperatura ambiente, estando dopadas o no con ácido sulfúrico. Esto se realizó mediante la inmersión de las membranas sintetizadas en una disolución concentrada de ácido sulfúrico durante 24 horas, tras lo cual se lavó con agua destilada.

En las siguientes figuras (Figura 53 y Figura 54) se muestra la comparación de la conductividad de las membranas con ZIF con y sin haber estado dopadas con ácido sulfúrico.

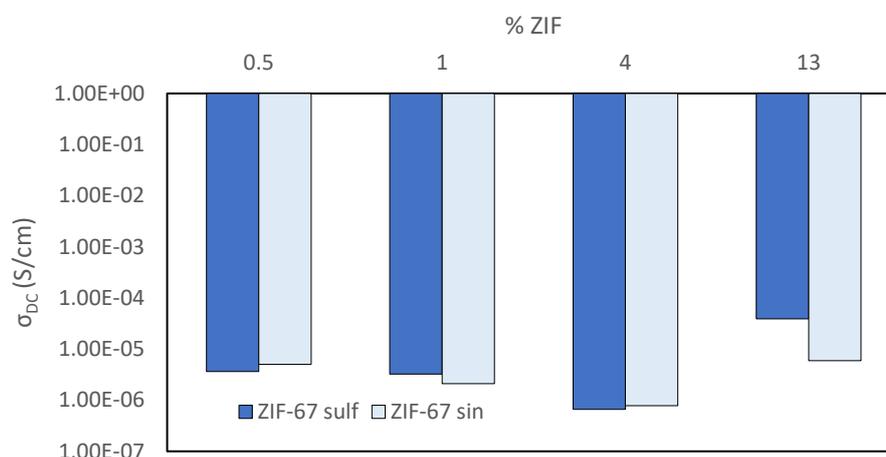


Figura 53. Comparación de la conductividad en corriente continua para las membranas con diferente porcentaje de ZIF-67 dopadas y no dopadas con ácido sulfúrico.

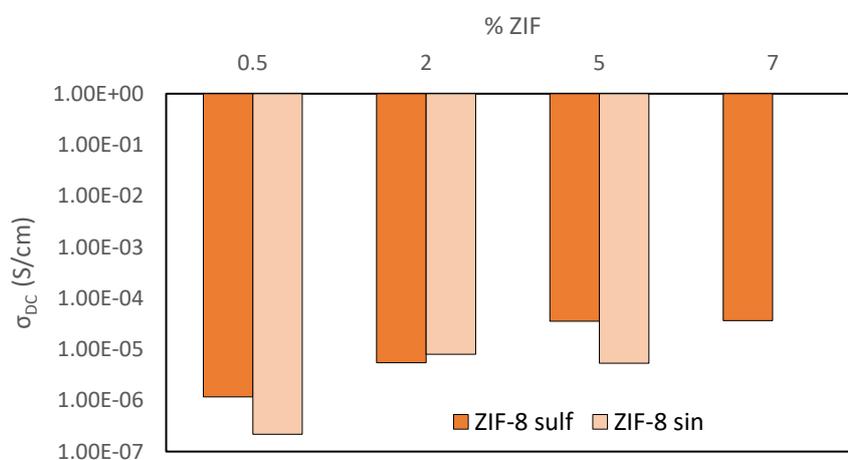


Figura 54. Comparación de la conductividad en corriente continua para las membranas con diferente porcentaje de ZIF-8 dopadas y no dopadas con ácido sulfúrico.

La conductividad protónica a porcentajes bajos de ZIF no presenta grandes diferencias, se encuentra dentro del mismo rango. Sin embargo, a porcentajes por encima del 4% se observa un gran aumento en la conductividad, tanto para el ZIF-67 como para el ZIF-8. Por ello, se respalda la necesidad de protonar las membranas mediante la adición de ácido sulfúrico.

#### Dependencia de la conductividad con el porcentaje de ZIF a temperatura ambiente

A continuación, de manera análoga al apartado anterior, se compararán las conductividades de las membranas sintetizadas con diferentes porcentajes de ZIF.

En la siguiente gráfica se muestran las conductividades para cada una de las membranas de Nafion® sintetizadas con ZIF, así como la de referencia de Nafion® puro.

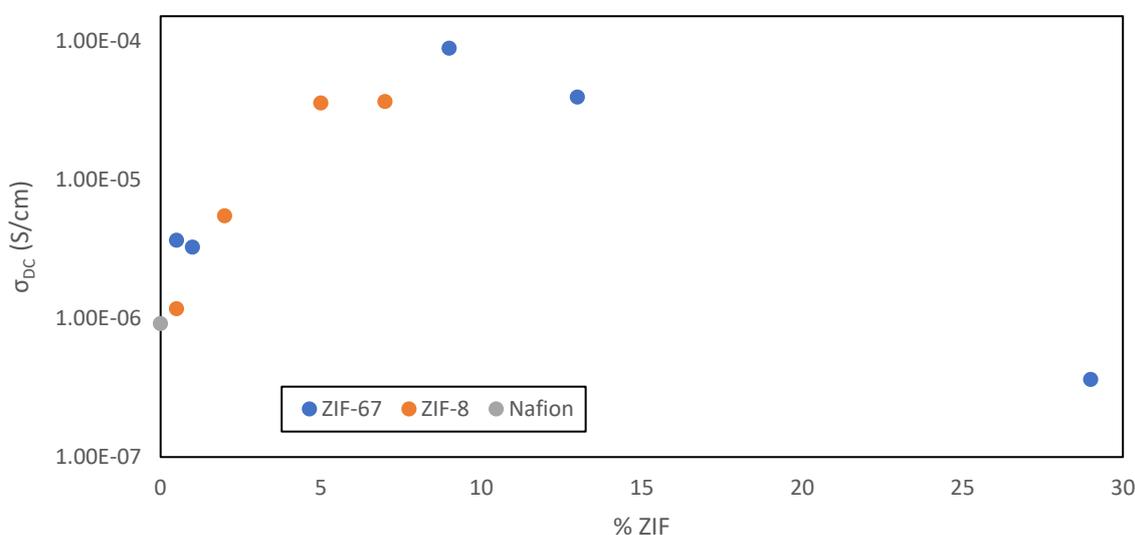


Figura 55. Conductividad a temperatura ambiente de las membranas según el porcentaje de ZIF añadido.

Como se puede observar en la Figura 55, la adición de ZIF en porcentajes menores al 29% mejora la conductividad protónica en comparación con la membrana de Nafion® puro.

Además, en ambos casos se observa un aumento de la conductividad conforme se aumenta el porcentaje de ZIF. Sin embargo, a porcentajes mayores del 5% no se observa un aumento considerable con la conductividad y a partir de 13% disminuye. Así, a porcentajes muy altos de ZIF, la conductividad baja debido a que el MOF no ayuda a la conductividad, sino que la obstaculiza. Además, un exceso de ZIF hace que las membranas pierdan flexibilidad. En otro estudio de una membrana de PBI con ZIF-67 (Escorihuela et al., 2018) se observó una disminución de conductividad protónica a porcentajes mayores del 10%, posiblemente provocado por una aglomeración de partículas de ZIF.

Se puede concluir que el porcentaje óptimo de ZIF a añadir se encuentre entre 4-9%.

### Dependencia de la conductividad con la temperatura

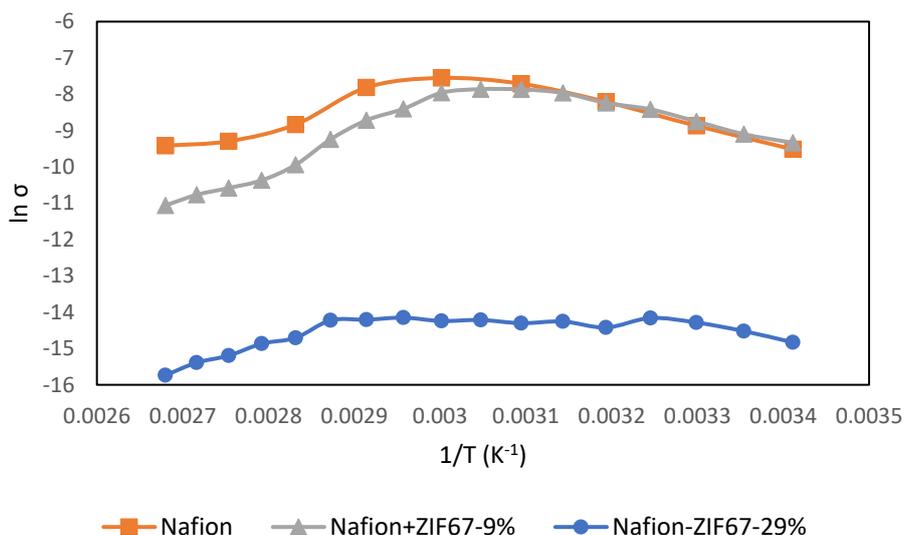


Figura 56. Evolución de la conductividad con la temperatura.

En la Figura 56 se observa un comportamiento similar entre la membrana de Nafion® y la de Nafion®-ZIF67-9%, incluso ligeramente superior al Nafion® a temperatura ambiente. Sin embargo, la membrana que contiene ZIF empieza a secarse antes.

Por otra parte, la membrana de Nafion® con ZIF-67 al 29% presenta una menor conductividad general, si bien se seca después, es decir, el agua se retiene más, lo que ayudaría a solventar la limitación del Nafion® con la temperatura (Di Virgilio et al., 2023).

Se debería estudiar la dependencia de la conductividad con la temperatura con membranas con menor porcentaje de ZIF, en torno al 3-5% y evaluar, especialmente, la pérdida de conductividad a altas temperaturas.

## 7.2. Placas bipolares

Teniendo en cuenta la contextualización del presente TFM, es necesario construir una pila de combustible con el menor peso posible para su aplicación en un dron. Por esta razón, se descartan los materiales como el metal o el grafito, posicionándose así los materiales poliméricos como los más interesantes para esta aplicación. Así, el empleo de materiales poliméricos lleva asociado una disminución de peso por dos razones: tiene una menor densidad que el grafito y se pueden fabricar con menor grosor que este debido a que no son tan frágiles y su proceso de fabricación es más fácil.

Las placas bipolares se pueden procesar de diferentes maneras, como puede ser la inyección, el prensado o la impresión 3D. En cuanto a las ventajas que presenta la impresión 3D, mencionar la rapidez y la facilidad de realizar diferentes prototipos cambiando el diseño realizado a ordenador.

Dentro del mundo de los materiales poliméricos conductores se pueden mencionar el Koltron® (PVDF dopado con grafito), Protopasta® (PLA dopado con carbono), entre otros.

El material empleado para la fabricación de las placas bipolares en 3D fue PLA con carbono conductivo, comercializado bajo el nombre de Protopasta®. Este material es fácil de imprimir y presenta las propiedades de resistividad descritas en la Tabla 9. El resto de las propiedades se encuentran recogidas en el Anexo (Tabla A 1, Tabla A 2 y Tabla A 3). También se imprimieron placas bipolares de únicamente PLA (Figura 57).

Tabla 9. Resistividad del material Protopasta® (Technical Data Sheet Protopasta, s. f.).

	Resistividad ( $\Omega\cdot\text{cm}$ )
Resina moldeada (no impresa en 3D)	15
Partes impresas en 3D en la dirección x/y	30
Partes impresas en 3D en la dirección z	115

Por otra parte, una vez fabricadas las placas, se recubrieron con una laca conductora de plata algunas de ellas para su comparación y estudio de la posible mejora de la conductividad.

En la Figura 57 se muestran las diferentes placas bipolares caracterizadas. La placa de grafito procede de la monocelda PaxiTech donde se realizaron los ensayos en monocelda para obtener las curvas de I-V. Las placas bipolares impresas se reprodujo la placa de grafito comercial.



Figura 57. Fotografía de las placas bipolares caracterizadas.

La impresión se realizó con el equipo PRUSA i3 MK2 (Figura 58). La temperatura de impresión fue de 280°C, mientras que la de la cama caliente fue de 70°C.



Figura 58. Impresora Prusa i3 MK2 (Průša, 2016).

La impresión se realizó por capas. Así, las piezas tienen 33 capas de 0.03 cm cada una, de las cuales las 4 primeras y las 4 últimas se imprimen al 100%. El resto de las 25 capas se imprime con el porcentaje X, en este caso puede ser 40, 60, 80 o 100%.

Para la caracterización de este material se imprimieron, por capas, piezas de diferentes formas:

- Cilindros (40, 60, 80 y 100%)
- Cubos (40, 60, 80 y 100%)
- Placas bipolares (40 y 100%)

### 7.2.1. Densidad

#### Material en forma de hilo

Se ha realizado un ensayo de grado de hinchamiento con el hilo de Protopasta® pero no se ha observado ningún cambio apreciable.

La medida de la densidad se ha realizado mediante un picnómetro, repitiendo los ensayos tres veces y hallando el valor promedio.

En la ficha técnica dice que es 1.24 g/cm<sup>3</sup>.

Tabla 10. Densidad de la Protopasta®.

Forma	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )
Hilo no impreso	1.37
Hilo impreso	1.22
Ficha técnica (Tabla A 1)	1.24

Da una densidad de Protopasta® (hilo) de 1.37 g/cm<sup>3</sup> y de la Protopasta® impresa de 1.22 g/cm<sup>3</sup>, es decir, la Protopasta® impresa presenta menor densidad que el material en forma de bobina.

### Material impreso

La determinación de la densidad también se ha realizado de materiales impresos en forma de cilindro y cubo con diferentes porcentajes de Protopasta®. Esta medida no se realizó con un picnómetro, sino con la masa de la pieza y las dimensiones de esta y aplicando la (Ec. 58).

$$densidad = \frac{m}{V} \quad (Ec. 58)$$

Para el cilindro, el volumen se determina de la siguiente manera:

$$V_{cilindro} = l \cdot \pi \cdot \left(\frac{D}{2}\right)^2 \quad (Ec. 59)$$

Con  $l$  y  $D$  siendo la longitud y el diámetro de la pieza, respectivamente.

$$V_{cubo} = l_a \cdot l_b \cdot l_c \quad (Ec. 60)$$

Con  $l$  siendo las longitudes de los lados del cubo.

El volumen del cilindro es, aproximadamente,  $\pi$  cm<sup>3</sup> mientras que el del cubo es 1 cm<sup>3</sup>.

En la Tabla 11 se muestran los resultados de las densidades para la Protopasta® impresa en forma de cilindro y de cubo.

Tabla 11. Resultados de las densidades para las piezas de Protopasta® impresa.

% Impresión	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	
	Cilindro	Cubo
100	1.168	1.108
80	0.968	0.973
60	0.809	0.846
40	0.649	0.713

El cilindro presenta una mayor densidad que el cubo si está impreso al 100%, mientras que en el resto de porcentajes la tendencia es al revés.

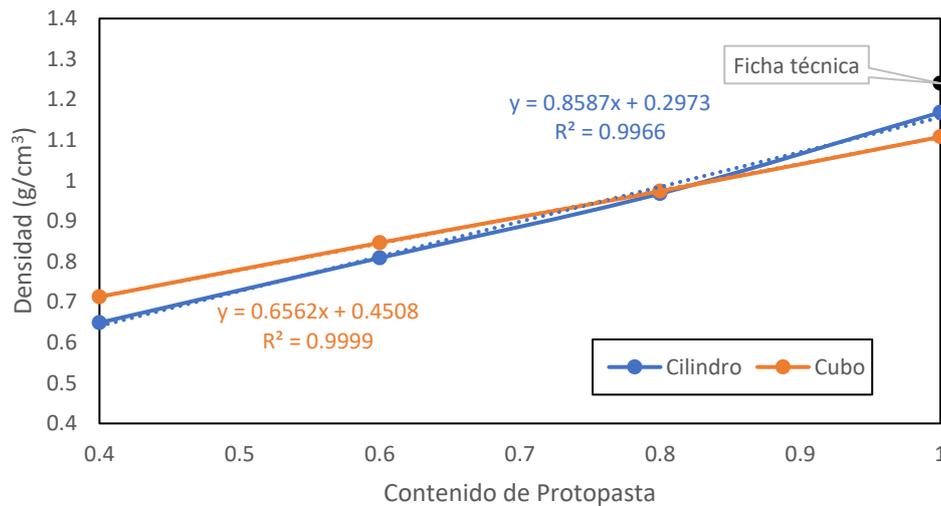


Figura 59. Variación de la densidad de los cilindro y cubos de Protopasta® con el contenido de Protopasta® en la impresión.

Como se puede observar en la Figura 59, existe una relación lineal entre la densidad y el porcentaje con el que está impreso la pieza. Por tanto, la densidad se podría expresar de la forma  $densidad = a + \% b$ , siendo “a” la ordenada en el origen y “b” la pendiente.

Para ello, se ha considerado que el peso es igual a la sumatoria del peso de una capa al 100% multiplicado por las capas impresas al 100% (n 100%) más el peso de una capa al porcentaje X% multiplicado por el número de capas impresas a ese porcentaje (n X%).

Por tanto:

$$densidad \cdot V = peso = n100\% \cdot peso100\% + nX\% \cdot pesoX\% \quad (Ec. 61)$$

donde el número de capa con el 100% de impresión es el número de capa menos el número de capa con una impresión del X% ( $n100\% = n - n\%$ ). Finalmente, se escribe en forma de la ecuación de una recta:

$$densidad = \frac{n - n\%}{V} peso 100\% + X n\% \frac{peso 100\%}{V} \quad (Ec. 62)$$

Siendo, los parámetros “a” y “b” los siguientes:

$$a = \frac{n - n\%}{V} peso 100\%$$

$$b = n\% \frac{peso 100\%}{V}$$

Para comprobarlo, en el caso del cilindro:

Para el porcentaje de 100%, el peso es 3.53 g  $\rightarrow$  capa 100% =  $\frac{3.53}{33} = 0.107 \frac{g}{capa100\%}$

$$a = \frac{(33 - 25) \cdot 0.107}{\pi} = 0.2725$$

$$b = \frac{25 \cdot 0.107}{\pi} = 0.8515$$

Los valores calculados  $a$  y  $b$  está muy cercano al experimental, en este caso, 0.2973 y 0.8587, respectivamente (ver Figura 59).

### Placas bipolares

Se imprimieron 4 placas con un relleno de 100% y 2 placas con un relleno del 40% reproduciendo las placas bipolares de grafito de la monocelda PaxiTech. Las placas impresas se pesaron y se determinó la masa promedio (Tabla 12). Dos placas de Protopasta al 100% y las dos placas al 40% de relleno se cubrieron con laca conductora, se pesaron (Tabla 12). Las placas bipolares estudiadas tienen un volumen del mismo orden, en torno a 19.6 cm<sup>3</sup>. Por tanto, se puede analizar directamente la comparación de la masa de cada una de ellas:

Tabla 12. Masa de las diferentes placas bipolares estudiadas.

Placa bipolar	Masa (g)	Masa promedio (g)
Grafito	34.373	34.4393
	34.5056	
Protopasta® 100%	20.8347	20.8657
	20.88837	
	20.8081	
Protopasta® 100%-Ag	20.8739	21.3130
	21.3375	
	21.2885	
Protopasta® 40%	12.4769	12.4345
	12.3920	
Protopasta® 40%-Ag	13.2932	13.3394
	13.3856	

A raíz de los resultados, se puede concluir que el empleo de placas bipolares de Protopasta® al 100% pintadas con laca conductora supone una reducción del 38% en peso respecto al grafito, mientras que si se usan las impresas al 40% también pintadas esta reducción es más acusada, del 61%.

La adición de la laca conductora supone un 2% de aumento del peso con respecto a la placa bipolar no pintada.

### 7.2.2. Conductividad

#### Material no impreso (método de 4 puntas)

La medición a cuatro puntas o método de Kelvin es una técnica con la que se determina la resistencia eléctrica utilizando un voltímetro y un amperímetro. El empleo de este método minimiza los errores de medición con respecto al método de dos puntas.

En el método de dos puntas (Figura 60), el óhmetro mide la resistencia de todo el circuito, incluyendo la resistencia de los cables además del componente a medir.

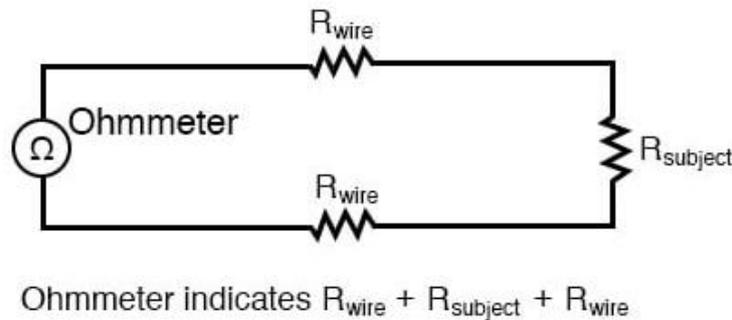
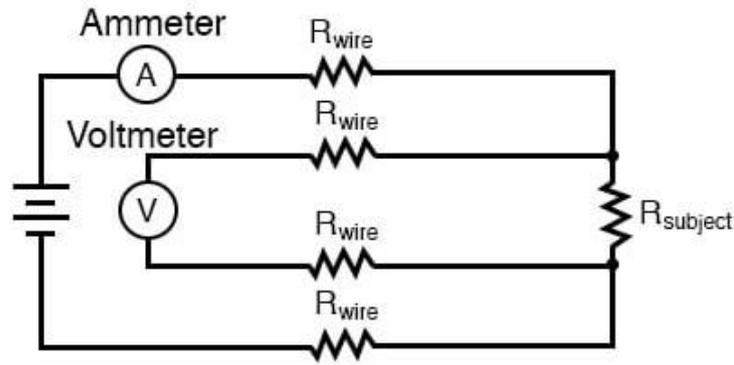


Figura 60. Método de medición de dos puntas (Samtec, 2021).

Para solventar la problemática de precisión de esta técnica, se emplean dos circuitos alimentados por una fuente de corriente continua (Figura 61). El circuito exterior tiene un amperímetro para medir la corriente de la fuente y el interior, dispuesto en paralelo al objeto a medir, tiene un voltímetro. Esta técnica elimina las contribuciones de resistencias de cableado y potenciales de contacto y, debido a que los voltímetros tienen una resistencia interna muy grande, circula muy poca corriente por el circuito interno y la resistencia de estos cables también es baja por lo cual se considera que la caída de tensión en estos es despreciable.



$$R_{\text{subject}} = \frac{\text{Voltmeter indication}}{\text{Ammeter indication}}$$

Figura 61. Método de medición de cuatro puntas (Samtec, 2021).

Para hacer contacto se pintaron con laca conductora las puntas del hilo pero no entran dentro de la longitud efectiva (Figura 62).



Figura 62. Muestra de hilo de Protopasta® empleado para la medición de cuatro puntas.

La resistividad comercial de la ficha técnica no impreso es  $15 \Omega \text{ cm}$ . Teniendo en cuenta que la conductividad es el recíproco de la resistividad, la conductividad es  $\frac{1}{15} = 0.067 \text{ S/cm}$ .

En la experiencia de 4 puntas realizada el resultado es de  $0.023 \text{ S/cm}$ .

### Espectroscopia (material impreso)

#### Cilindros

Las piezas impresas se dispusieron entre dos electrodos circulares y los resultados obtenidos fueron los siguientes (Figura 63 y Figura 64).

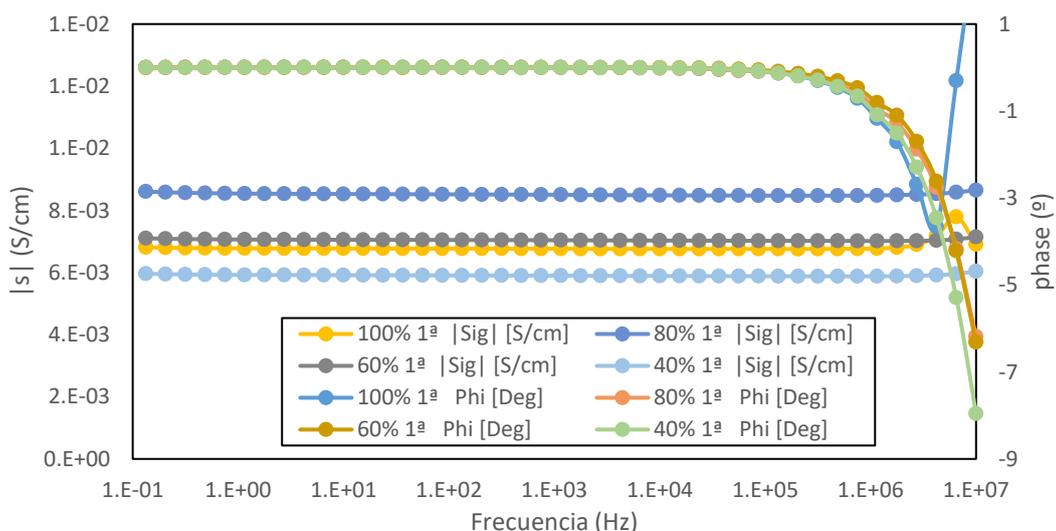


Figura 63. Representación del módulo de conductividad y ángulo de fase frente a la frecuencia.

La conductividad es electrónica. Se observa que, independiente de la frecuencia, el ángulo es  $0^\circ$ . La disminución drástica de la conductividad a frecuencias altas se debe a problemas de contacto.

Además, a mayor porcentaje de Protopasta® en la impresión, mayor es la conductividad (Figura 64).

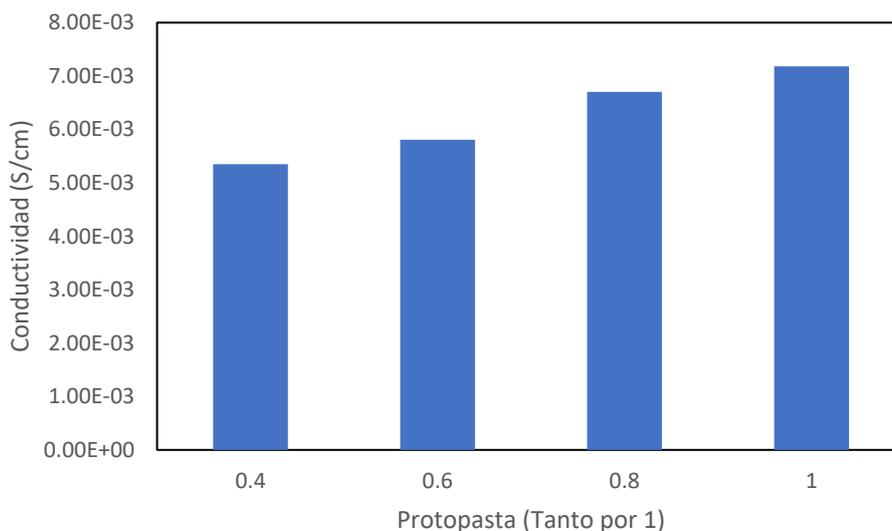


Figura 64. Conductividad de las diferentes piezas cilíndricas de Protopasta®.

### Cubo

Como se ha comentado anteriormente, la impresión 3D se ha realizado por capas, lo cual implica que hay dos orientaciones diferentes. Por ello, se imprimieron piezas de Protopasta® en forma de cubo para estudiar la anisotropía.

Hay tres direcciones:  $a$ ,  $b$  y  $c$  (Figura 65). La dirección  $a$  es perpendicular a la impresión, mientras que  $b$  y  $c$  son paralelas a la impresión.

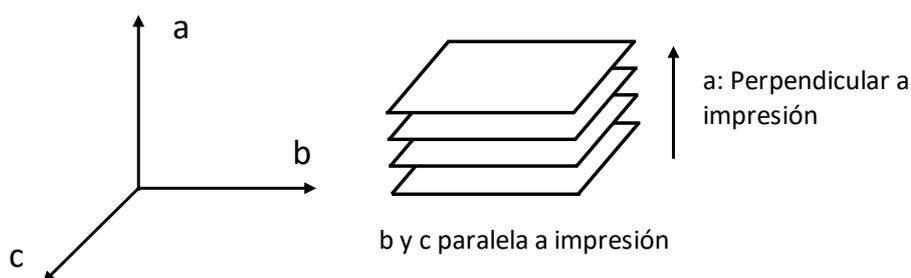


Figura 65. Direcciones estudiadas de la pieza de Protopasta® en forma de cubo

Para la medida de la conductividad, se diseñaron electrodos cuadrados. Además, se realizó la medida varias veces.

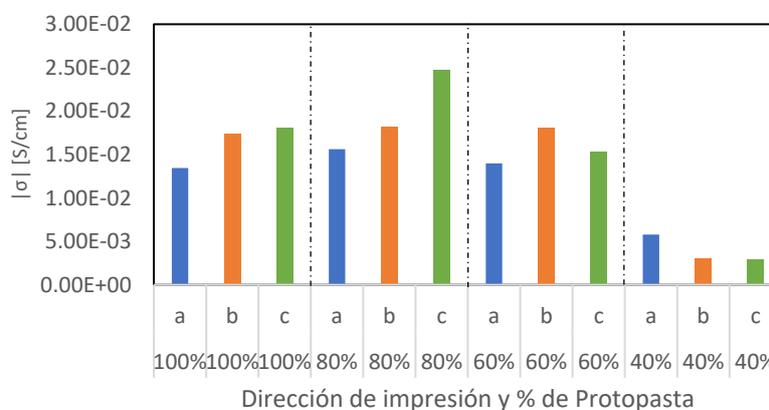


Figura 66. Conductividad respecto a la dirección de impresión y porcentaje de impresión de Protopasta®.

Como se observa en la Figura 66, la conductividad de *b* y *c* se encuentra en el mismo rango, no son iguales debido a irregularidades en la impresión.

Por lo general, la conductividad en los ejes paralelos a la impresión (*b* y *c*) es mayor que en la dirección perpendicular. Esto se explica por los “saltos” entre capa en el caso de la dirección *a*. Sin embargo, en el caso del cubo al 40%, no se observa este comportamiento, pudiendo ser debido a la disminución de cantidad del material.

Se podría pensar en que se debería imprimir en la otra dirección para aumentar la conductividad. Sin embargo, la impresión resultaría más compleja.

### Placas bipolares

Una caracterización importante de las monoceldas es la espectroscopia electroquímica de impedancia. La impedancia compleja de la monocelda se determina en función de la frecuencia y se puede analizar utilizando un circuito equivalente (Yuan et al., 2010). Cada elemento del circuito equivalente se puede asociar a cada uno de los fenómenos electroquímicos que se produce en la monocelda. Una MEA comercial de Nafion® se introdujo en la monocelda PaxiTech y se determinó la impedancia compleja

(Ec. 56) en un rango de frecuencia entre 0.1 Hz a 200 kHz con un voltaje de 1 V. Este mismo experimento se repitió con las placas bipolares impresas en 3D, Protopasta 100%, Protopasta 40%, Protopasta-100%-Ag y PLA\_Ag. El circuito equivalente tipo Randles (Randles, 1947) es un modelo que se emplea para describir procesos en la interfaz electroquímica. El circuito equivalente tipo Randles empleado como equivalencia de los ensayos es el siguiente:

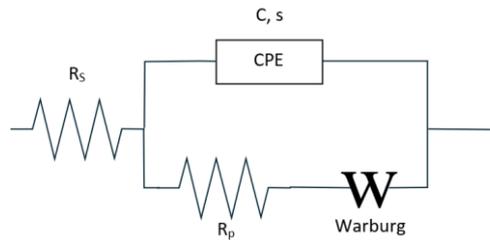


Figura 67. Esquema del circuito equivalente de Randles

Como se puede observar, son varios los elementos del circuito (Yuan et al., 2010):

- Resistencia de los cables, la placa colectora y la placa bipolar ( $R_s$ ). Los dos primeros términos son aproximadamente  $0 \Omega$  por lo cual hace referencia principalmente a la resistencia de la placa bipolar.
- Elemento de fase constante (CPE) debido a efecto de polarización de la membrana.
- Resistencia de la membrana ( $R_p$ ).
- Elemento de Warburg – Difusión del electrolito en el medio, es decir, de los protones en la membrana de Nafion®.

Teniendo en cuenta las relaciones y ecuaciones de impedancia de los elementos  $R_p$  y Warburg en serie:

$$Z_{R,W} = R_p + \frac{A}{\sqrt{i\omega}} \quad (\text{Ec. 63})$$

donde A es el parámetro de Warburg y  $\omega$  la frecuencia angular

Considerando el elemento de fase constante y la relación anterior:

$$\frac{1}{Z_{CRW}} = \frac{1}{R_p + \frac{A}{\sqrt{i\omega}}} + (i\omega)^s C = \frac{1 + (i\omega)^s C \cdot \left[ R_p + \frac{A}{\sqrt{i\omega}} \right]}{R_p + \frac{A}{\sqrt{i\omega}}} \quad (\text{Ec. 64})$$

donde C es la capacidad del elemento de fase constante y s un exponente entre 0.5 a 1.

$$Z_{CRW} = \frac{R_p + \frac{A}{\sqrt{i\omega}}}{1 + (i\omega)^s C \cdot R_p + A \cdot C (i\omega)^{1/2}} \quad (\text{Ec. 65})$$

Finalmente, añadiendo la resistencia de la placa bipolar que se encuentra en serie:

$$Z_{CRWR} = \frac{R_p + \frac{A}{\sqrt{i\omega}}}{1 + (i\omega)^s C \cdot R_p + A \cdot C(i\omega)^{1/2}} + R_s \quad (\text{Ec. 66})$$

En la Figura 68 se muestra el Diagrama de Nyquist para las placas bipolares.

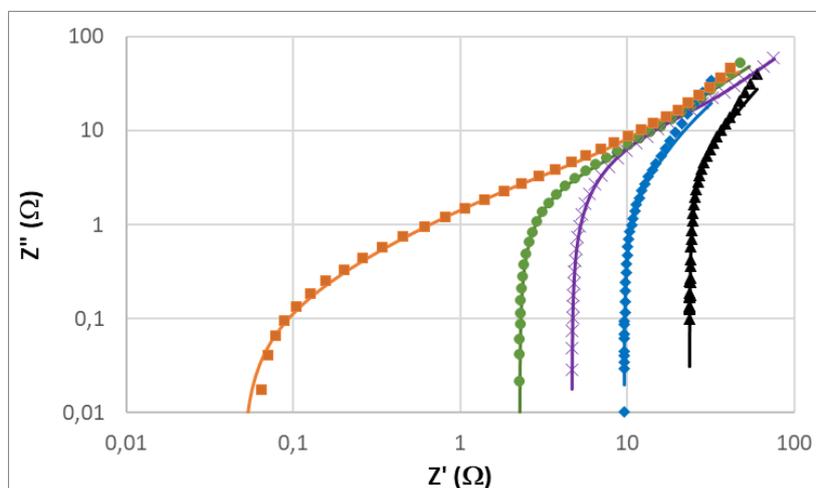


Figura 68. Diagrama de Nyquist. Naranja: monocelda con Grafito, Verde: monocelda con Protopasta-100%-Ag, violeta: monocelda con PLA-Ag, azul: monocelda con Protopasta 100% y negro: monocelda con Protopasta 40%. Puntos datos experimentales y líneas datos ajustados al circuito Randles.

En la siguiente tabla se encuentran los parámetros ajustados atendiendo a la (Ec. 66).

Tabla 13. Parámetros del circuito equivalente de Randles para cada una de las placas bipolares.

Parámetro	Valor				
	Grafito	Protopasta 100%-Ag	PLA-Ag	Protopasta 100%	Protopasta 40%
$R_s (\Omega)$	$4.95 \cdot 10^{-2}$	2.26	4.66	9.57	23.61
$R_p (\Omega)$	7.59	7.00	26.95	6.21	20.05
$A (F^{-1} s^{1/2})$	46.94	52.96	63.05	21.43	28.71
$C (F s^{-1})$	$1.28 \cdot 10^{-3}$	$9.08 \cdot 10^{-4}$	$1.82 \cdot 10^{-3}$	$4.58 \cdot 10^{-3}$	$5.40 \cdot 10^{-3}$
s	0.79	0.82	0.72	0.60	0.57

La difusión de los protones en la membrana se caracteriza por el parámetro A del elemento de Warburg que en estos casos oscila entre 20 a  $65 F^{-1} s^{1/2}$ . Esta divergencia puede atribuirse a la diferente hidratación de la membrana, aunque la MEA fue saturada con agua desionizada previamente en cada medida. La resistencia en paralelo, correspondiente a la conducción de los protones en la membrana, varía entre 7 y 20  $\Omega$ . Esta variación también puede atribuirse al diferente grado de hidratación de la membrana. El elemento de fase constante corresponde a efecto de polarización de electrodo, o concentración de iones entre los electrodos. De todos modos, los parámetros  $R_p$ , A, C y s para las cinco

monocelda con diferentes placas bipolares son del mismo orden y puede atribuirse a fenómenos que ocurren en la MEA.

La resistencia en serie se atribuye a la conductividad electrónica en la placa bipolar, y varía entre  $0.0495 \Omega$  para la monocelda con grafito a  $23.61 \Omega$  para la monocelda con Protopasta® impreso al 40 % de relleno. El valor de esta resistencia disminuye al aumentar el valor de la conductividad eléctrica del material, así se observa un valor pequeño para la placa bipolar de grafito. Las placas impresas con Protopasta® tienen un valor de resistencia elevado que se reduce cuando se pintan con laca conductora de plata. Esta laca conductora permite mejorar el contacto entre la placa y la MEA, además recubrir los porosos que deja la impresión 3D. La monocelda con PLA pintada con laca conductora permite obtener un valor de resistencia en serie intermedio entre la monocelda de Protopasta® pintada y las monoceldas de Protopasta® sin pintar, a pesar de que el PLA es un material aislante. Este mismo efecto fue estudiado por Jang y Cho con placa bipolares de ABS (Acrylonitrile Butadiene Styrene) recubierta con plata (Jang & Cho, 2022).

La placa bipolar de Protopasta® con un relleno del 100% en la impresión recubierta con laca conductora se puede considerar que está formada por una capa de plata por delante y por detrás de la placa bipolar con una resistencia  $R_{ag}$  y una fina capa de plata en alrededor de la placa bipolar con una resistencia  $R'_{ag}$ . La resistencia de la placa bipolar Protopasta100%-Ag puede considerarse con un circuito equivalente formado por una resistencia en serie ( $R_{ag}$ ) a dos resistencias en paralelo ( $R_{prot}$  y  $R'_{ag}$ ), tal como se muestra en la Figura 69.

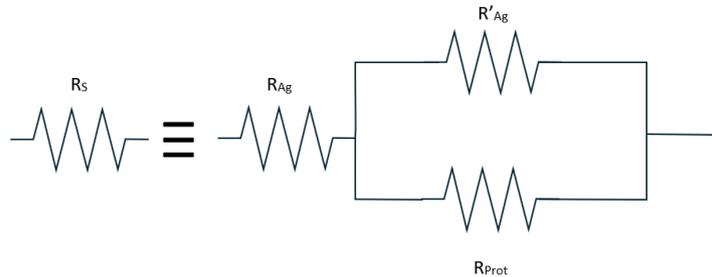


Figura 69. Circuito equivalente para el estudio de la resistencia de la laca conductora de plata.

La resistencia en serie de la placa bipolar de Protopasta 100%-Ag en función de la resistencia de la laca de plata en la cara de la placa ( $R_{ag}$ ), la resistencia de la laca de plata en el parte lateral de la placa bipolar ( $R'_{ag}$ ) y la resistencia de la placa bipolar de Protopasta 100% ( $R_{prot}$ ) es:

$$R_S = R_{Ag} + \frac{R'_{Ag}R_{Prot}}{R'_{Ag} + R_{Prot}} \quad (Ec. 67)$$

Sustituyendo la placa bipolar de protopasta 100%-Ag por PLA-Ag, donde la resistencia del PLA se puede considerar infinita, la resistencia en serie de la placa bipolar de PLA-Ag es una resistencia formada por la resistencia de la laca de plata en la cara de la placa bipolar ( $R_{ag}$ ) y la resistencia de la laca de plata en la parte lateral de la placa bipolar ( $R'_{ag}$ ) en serie tal como se muestra en la (Ec. 68).

$$R_{PLA-Ag} = R_{Ag} + R'_{Ag} \quad (Ec. 68)$$

De las (Ec. 67) y (Ec. 68), podemos obtener el valor de la resistencia de la placa de plata sobre la cara de la placa bipolar ( $R_{ag}$ ) y la resistencia en la parte lateral de la placa bipolar ( $R'_{ag}$ ). Resolviendo las (Ec. 67) y (Ec. 68), obtenemos que la resistencia de la laca de plata en la cara de la placa bipolar es  $R_{ag}=2.10 \Omega$  y en la parte lateral de la placa bipolar es  $R'_{ag}=2.49 \Omega$ .

### Ensayos en monocelda. Curvas de polarización i-V

Para estudiar el comportamiento de las placas bipolares en la pila de combustible se realizaron ensayos con una monocelda. La monocelda se construyó utilizando la monocelda PaxiTech sustituyendo las placas bipolares de grafito por las placas bipolares impresas en 3D. La MEA utilizada fue un MEA comercial de Nafion® de la marca *Fuel Cell Store*. El hidrógeno utilizado fue obtenido por electrolisis alcalina en el laboratorio LabDER de la Universitat Politècnica de València, obtenido una pureza de 99.999%. La descripción detallada del experimento se detalla en el apartado de parte experimental.

Las curvas de polarización de las monoceldas con las diferentes placas bipolares ensayadas se muestran en la Figura 70.

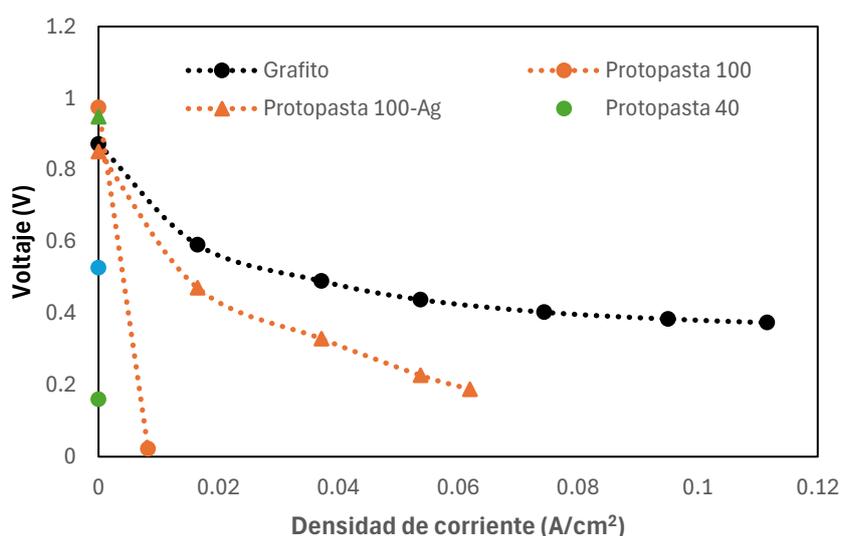


Figura 70. Curvas de polarización para las placas bipolares ensayadas.

Las curvas para las monoceldas con placas bipolares de grafito y de Protopasta100%-Ag muestran un comportamiento estándar de las monoceldas, un valor de voltaje a circuito abierto, una disminución del voltaje con la demanda de corriente debido a las pérdidas por activación, pérdidas óhmicas y pérdidas por concentración (Ec. 49).

La monocelda con placa bipolar de Protopasta-100% tiene una caída muy brusca. Se debe mencionar que en el caso del ensayo con las placas bipolares de PLA-Ag, se observó el fenómeno de crossover, es decir, paso de hidrógeno del cátodo al ánodo, lo cual disminuye considerablemente la eficiencia de la pila de combustible. Dicho fenómeno también se pudo apreciar la placa bipolar de Protopasta 40%-Ag.

## Preparación y caracterización de membranas de Nafion<sup>®</sup>/ZIF compuestas y placas bipolares impresas en 3D utilizando ácido poliláctico (PLA) conductor para aplicaciones de pilas de combustible

En la siguiente tabla se muestran, a modo resumen, las tensiones de circuito abierto obtenidas para cada una de las placas bipolares:

Tabla 14. Valores de tensión de circuito abierto (OCV) para cada una de las placas bipolares ensayadas.

Placa bipolar	OCV (V)
Grafito	0.872
Protopasta 100	0.974
Protopasta 100-Ag	0.851
Protopasta 40	0.160
Protopasta 40-Ag	0.948
PLA-Ag	0.527

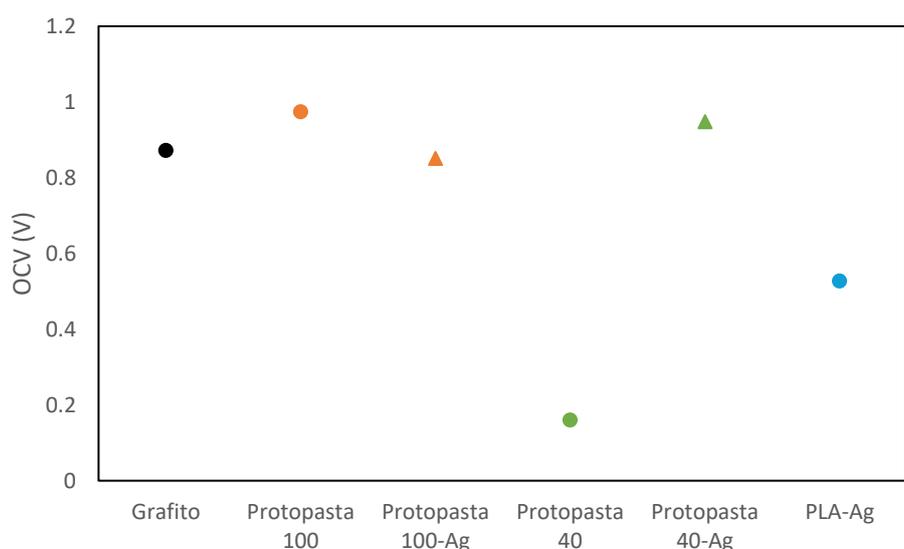


Figura 71. Voltaje de circuito abierto (OCV) para cada una de las placas bipolares.

A partir de la Figura 71 se puede extraer la mejora significativa del voltaje de circuito abierto en las placas bipolares pintadas con la laca conductora de Ag, especialmente la impresa al 40% de Protopasta (0.16 V frente a 0.527 V) y la de PLA. De hecho, considerando que el PLA es un material no conductor (OCV = 0.16 V), se observa un valor de circuito abierto de 0.527 V, lo cual se relaciona con la pintura y se puede extraer que existe una conducción únicamente superficial. Esto último va en concordancia con lo encontrado en la literatura (Hudkins et al., 2016) en la que la placa bipolar de PLA presenta una resistencia óhmica de  $8 \Omega$ , demasiado alta para la conducción y concluyendo por tanto la necesidad de su recubrimiento. En resumidas cuentas, se justifica la necesidad de realizar un recubrimiento de la placa bipolar, lo cual además ayuda a mejorar la estanqueidad. Respecto a la placa bipolar de

Protopasta al 40% pintada, pese a obtenerse una tensión de circuito abierto de 0.948 V, estas medidas no son válidas debido a que presenta crossover del hidrógeno al cátodo. Debería pintarse mejor para asegurar la estanqueidad de las placas bipolares. En ninguno de los experimentos realizados se ha podido llegar a la región de pérdidas por transferencia de masa, dadas las limitaciones con la carga electrónica variable.

Se ha realizado la caracterización de la curva de polarización de grafito y Protopasta 100% pintada, puesto que han sido las únicas de las cuales se han podido obtener varios puntos. Para ello, se han ajustado los parámetros descritos en el apartado de Introducción sobre la Curva de Polarización, despreciando la parte referente a las pérdidas por transferencia de materia.

En las siguientes figuras (Figura 72 y Figura 73) se muestra el ajuste realizado respecto a los resultados experimentales.

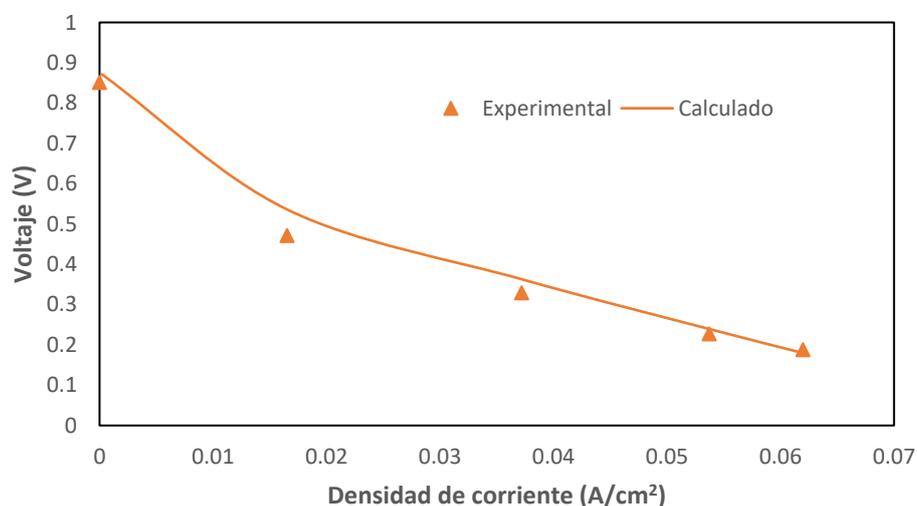


Figura 72. Ajuste experimental para la placa bipolar de Protopasta 100-Ag.

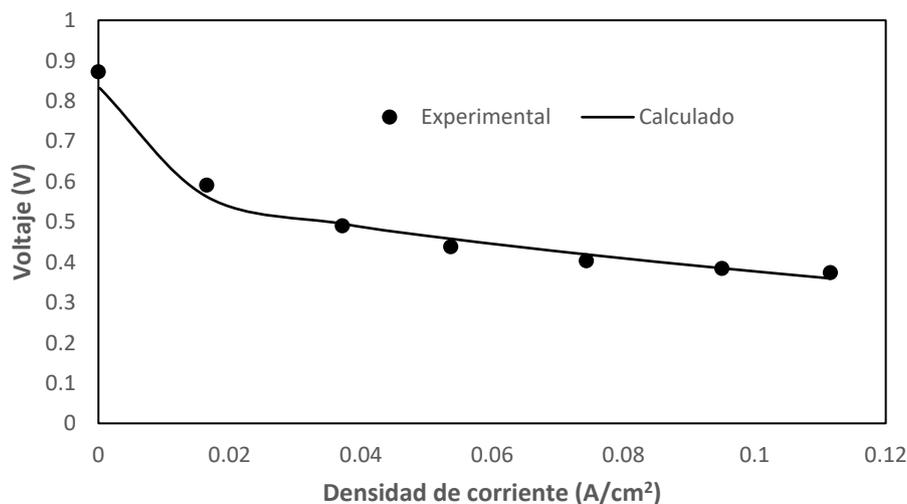


Figura 73. Ajuste experimental para la placa bipolar de grafito.

Las curvas experimentales se ajustaron a una ecuación de tipo (Maya-Cornejo et al., 2018):

$$V = V_0 - \frac{RT}{2\alpha F} \ln\left(\frac{i}{i_0}\right) - iRS \quad (\text{Ec. 69})$$

donde  $V_0$  es el voltaje de circuito abierto reversible,  $i$  la densidad de corriente de la celda,  $R$  la constante de los gases perfectos,  $T$  la temperatura absoluta,  $\alpha$  es el coeficiente de transferencia de carga,  $F$  la constante de Faraday,  $i_0$  la densidad de corriente directa e inversa en equilibrio bajo condiciones de circuito abierto,  $R$  es la resistencia eléctrica de la MEA-placa bipolar y  $S$  es el área de la membrana expuesta al flujo de los protones. En las condiciones de trabajo no se observa pérdidas por transferencia de materia.

Los parámetros calculados con la (Ec. 69) para la placa bipolar son los que se muestran en la Tabla 15.

Tabla 15. Parámetros calculados de la caracterización de la gráfica  $i$ - $V$  de las placas bipolares de grafito y Protopasta 100-Ag.

PARÁMETRO \ PLACA BIPOLAR	Grafito	Protopasta 100-Ag
$V_0$ (V)	0.872	0.851
$\alpha$	0.22	0.24
$i_0$ (A/cm <sup>2</sup> )	0.0001	0.0003
$R$ ( $\Omega$ )	0.2	1.3

Tal y como se observa en los valores obtenidos, ambas placas presentan un valor de tensión de circuito abierto parecido, al igual que los parámetros  $i_0$  y  $\alpha$ . La resistencia de la membrana-polar es apreciablemente mayor en la placa confeccionadas con Protopasta100-Ag que en el caso de las placas de grafito. Esto se debe atribuir a la menor conductividad eléctrica de Protopasta100-Ag respecto al grafito.

## 8. CONCLUSIONES

### General

- El hidrógeno se posiciona como un vector energético de gran versatilidad para poder cumplir los límites de emisiones atmosféricas de la Unión Europea, ayudando también al alcance de los Objetivos de Desarrollo Sostenible.
- Es necesario una serie de mejoras para conseguir que las pilas de combustible puedan competir comercialmente con las tecnologías actuales.
- Las pilas de combustible constituyen una alternativa más sostenible al empleo de drones de combustión de combustibles fósiles.

### Membranas

- La adición de ZIFs en las membranas de Nafion® mejora la absorción de agua, así como el grado de hinchamiento (Figura 51).
- La conductividad de la membrana con ZIF aumenta respecto a la del Nafion® puro a temperatura ambiente (Figura 55).
- El porcentaje de ZIF a emplear óptimo se encuentra en torno al 5% (Figura 55).
- El ZIF8 presenta mejores resultados, aunque es más difícil su manipulación a la hora de la síntesis de las membranas (Figura 55).

### Placas bipolares

- El empleo de placas bipolares de Protopasta® al 100% de material implica una reducción del peso del 38 % respecto al empleo del grafito (Tabla 12).
- La conductividad en la dirección paralela a la impresión presenta es mayor que la dirección perpendicular (Figura 66).
- El recubrimiento con laca conductora a las placas bipolares es un buen método para mejorar la conductividad y la estanqueidad de las placas bipolares impresas (Tabla 13).
- La placa bipolar de Protopasta® puede proporcionar una tensión de circuito abierto del orden de la del grafito (Tabla 14).
- Las placas bipolares impresas en 3D son una alternativa muy potente por sus facilidades de fabricación. Permiten realizar prototipos de forma rápida y simple para estudiar, por ejemplo, los patrones de flujo y otras características que se quieran estudiar u optimizar.
- Se puede emplear este método de fabricación para un posterior estudio de geometrías de flujo y configuraciones de placas bipolar de forma rápida y con un menor coste asociado (Hudkins et al., 2016).
- Se ha impreso con el mismo grosor que el grafito para tener la misma superficie y compararlo pero en un stack se imprimirían con menor grosor.

## 9. FUTURAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN

- Síntesis de membranas de Nafion® y ZIF con porcentajes medios de 4-5%.
- Síntesis de nuevos ZIFs, como puede ser el ZIF-7 (bencil imidazolato de zinc) para su comparación con los demás MOFs desarrollados.
- Preparación de ensamblajes electrodo-membrana para la caracterización de la membrana en una monocelda, tal y como se ha realizado con las placas bipolares.
- Mejora de la estanqueidad de las placas bipolares, ya sea mediante la modificación de la impresión 3D como de la deposición de material conductor como lacas o metales por electrodeposición.
- Fabricación de placas bipolares de otros materiales poliméricos conductores mediante impresión 3D que presenten mejor conductividad eléctrica que las de Protopasta®.
- Ensayos de monocelda con futuras membranas sintetizadas y placas bipolares impresas en 3D.
- Estudio de la viabilidad de la impresión de las placas bipolares en la dirección b o c para que la conducción sea paralela a la impresión.

## 10. BIBLIOGRAFÍA

- Alashkar, A., Al-Othman, A., Tawalbeh, M., & Qasim, M. (2022). A Critical Review on the Use of Ionic Liquids in Proton Exchange Membrane Fuel Cells. *Membranes*, 12(2), 178-178.  
<https://doi.org/10.3390/membranes12020178>
- Amara Marketing. (2019, octubre 2). H2PORTS: USO DEL HIDRÓGENO COMO COMBUSTIBLE EN EL PUERTO. *Autoridad Portuaria*. <https://innovacion.portsdebalears.com/proyecto/h2ports-uso-del-hidrogeno-como-combustible-en-el-puerto/>
- Asghari, S., Shahsamandi, M. H., & Ashraf Khorasani, M. R. (2010). Design and manufacturing of end plates of a 5kW PEM fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(17), 9291-9297.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.02.135>
- Balajijagadesh, D. H. D. work in english-. (2016). *The three isotopes of hydrogen*. [Graphic]. This file was derived from: Hydrogen Deuterium Tritium Nuclei Schematic-de.svg.  
[https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Hydrogen\\_Deuterium\\_Tritium\\_Nuclei\\_Schematic-en.svg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Hydrogen_Deuterium_Tritium_Nuclei_Schematic-en.svg)
- Barreras, F., & Lozano, A. (s. f.). *Hidrógeno. Pilas de combustible de tipo PEM*.  
<http://www.energia2012.es/sites/default/files/Hidr%C3%B3geno.%20Pilas%20de%20combustible%20de%20tipo%20PEM.pdf>
- Belevich, I. (2007). *Proton translocation coupled to electron transfer reactions in terminal oxidases*. University of Helsinki.
- BioLogic. (s. f.). *SP-300 Potentiostat*. BioLogic. Recuperado 2 de julio de 2024, de <https://www.biologic.net/products/sp-300/>

- Borup, R. L., & Vanderborgh, N. E. (1995). Design and Testing Criteria for Bipolar Plate Materials for Pem Fuel Cell Applications. *MRS Proceedings*, 393, 151. <https://doi.org/10.1557/PROC-393-151>
- Branco, C. M., El-kharouf, A., & Du, S. (2022). Materials for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells (PEMFCs): Electrolyte Membrane, Gas Diffusion Layers and Bipolar Plates. En *Encyclopedia of Smart Materials* (pp. 378-388). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-815732-9.00011-5>
- Chen, J., Fan, R., Qin, N., Jin, L., Zheng, J., Ming, P., Zhang, C., & Zheng, J. P. (2024). Recent advances on materials and technologies of composite bipolar plate for proton exchange membrane fuel cell. *Journal of Power Sources*, 594, 234009. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2023.234009>
- CIC energigUNE. (2022). *Métodos de producción de hidrógeno y sus colores*. <https://cicenergigune.com/es/blog/metodos-produccion-hidrogeno-colores>
- Cigolotti, V., Genovese, M., & Fragiaco, P. (2021). Comprehensive Review on Fuel Cell Technology for Stationary Applications as Sustainable and Efficient Poly-Generation Energy Systems. *Energies*, 14(16), 4963. <https://doi.org/10.3390/en14164963>
- Claudio-Rizo, J. A., Cano Salazar, L. F., Flores-Guia, T. E., & Cabrera-Munguía, D. A. (2020). Estructuras metal-orgánicas (MOFs) nanoestructuradas para la liberación controlada de fármacos. *Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria en Nanociencias y Nanotecnología*, 14(26), 1e-29e. <https://doi.org/10.22201/ceiich.24485691e.2021.26.69634>
- Consejo Europeo. (2023). *Objetivo 55*. <https://www.consilium.europa.eu/es/policies/green-deal/fit-for-55/>
- Consilium. (2024). *Where does the EU's gas come from?* <https://www.consilium.europa.eu/en/infographics/eu-gas-supply/>

- Cruz-Martínez, H., Tellez-Cruz, M. M., Guerrero-Gutiérrez, O. X., Ramírez-Herrera, C. A., Salinas-Juárez, M. G., Velázquez-Osorio, A., & Solorza-Feria, O. (2019). Mexican contributions for the improvement of electrocatalytic properties for the oxygen reduction reaction in PEM fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(24), 12477-12491. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.05.168>
- Di Virgilio, M., Basso Peressut, A., Arosio, V., Arrigoni, A., Latorrata, S., & Dotelli, G. (2023). Functional and Environmental Performances of Novel Electrolytic Membranes for PEM Fuel Cells: A Lab-Scale Case Study. *Clean Technologies*, 5(1), 74-93. <https://doi.org/10.3390/cleantechnol5010005>
- Ebrahimi, M., Kujawski, W., Fatyeyeva, K., & Kujawa, J. (2021). A Review on Ionic Liquids-Based Membranes for Middle and High Temperature Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells (PEM FCs). *International Journal of Molecular Sciences*, 22(11), 5430-5430. <https://doi.org/10.3390/ijms22115430>
- EG&G Technical Services, Inc. (2004). *Fuel cell handbook* (Seventh edition). U.S. Department of Energy, Office of Fossil Energy, National Energy Technology Laboratory.
- Emiliozzi, S., Ferriani, F., & Gazzani, A. (2024). *The European energy crisis and the consequences for the global natural gas market | CEPR*. <https://cepr.org/voxeu/columns/european-energy-crisis-and-consequences-global-natural-gas-market>
- Escorihuela, J., García-Bernabé, A., & Compañ, V. (2020). A Deep Insight into Different Acidic Additives as Doping Agents for Enhancing Proton Conductivity on Polybenzimidazole Membranes. *Polymers*, 12(6), 1374. <https://doi.org/10.3390/polym12061374>
- Escorihuela, J., Sahuquillo, Ó., García-Bernabé, A., Giménez, E., & Compañ, V. (2018). Phosphoric Acid Doped Polybenzimidazole (PBI)/Zeolitic Imidazolate Framework Composite Membranes with

- Significantly Enhanced Proton Conductivity under Low Humidity Conditions. *Nanomaterials*, 8(10). <https://doi.org/10.3390/NANO8100775>
- European Commission. (2022). *Energy and the Green Deal*. [https://commission.europa.eu/strategy-and-policy/priorities-2019-2024/european-green-deal/energy-and-green-deal\\_en](https://commission.europa.eu/strategy-and-policy/priorities-2019-2024/european-green-deal/energy-and-green-deal_en)
- Eurostat. (2022). *Energy prices on the rise in the euro area in 2021*. <https://ec.europa.eu/eurostat/web/products-eurostat-news/-/edn-20220210-2>
- Filament2Print. (s. f.). Recuperado 16 de septiembre de 2024, de <https://filament2print.com/es/>
- Gould, B. D., Rodgers, J. A., Schuette, M., Bethune, K., Louis, S., Rocheleau, R., & Swider-Lyons, K. (2015). Performance and Limitations of 3D-Printed Bipolar Plates in Fuel Cells. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 4(4), P3063-P3068. <https://doi.org/10.1149/2.0091504jss>
- Guo, H., Chen, L., Ismail, S. A., Jiang, L., Guo, S., Gu, J., Zhang, X., Li, Y., Zhu, Y., Zhang, Z., & Han, D. (2022). Gas Diffusion Layer for Proton Exchange Membrane Fuel Cells: A Review. *Materials*, 15(24), 8800-8800. <https://doi.org/10.3390/ma15248800>
- Hermann, A., Chaudhuri, T., & Spagnol, P. (2005). Bipolar plates for PEM fuel cells: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 30(12), 1297-1302. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2005.04.016>
- Hudkins, J. R., Wheeler, D. G., Peña, B., & Berlinguette, C. P. (2016). Rapid prototyping of electrolyzer flow field plates. *Energy & Environmental Science*, 9(11), 3417-3423. <https://doi.org/10.1039/C6EE01997H>
- Huet Sanchis, J. (2022). *Desarrollo de una carga electrónica regulable para el análisis y clasificación de baterías de ion litio* [Trabajo Fin de Grado, Universitat Politècnica de València]. <https://riunet.upv.es:443/handle/10251/187241>

- Hydrogen Council. (2017). *How hydrogen empowers the energy transition*.  
<https://hydrogencouncil.com/wp-content/uploads/2017/06/Hydrogen-Council-Vision-Document.pdf>
- Hydrogen Europe. (2021). *Tech Overview*. [https://hydrogeneurope.eu/wp-content/uploads/2021/11/Tech-Overview\\_Hydrogen-Applications.pdf](https://hydrogeneurope.eu/wp-content/uploads/2021/11/Tech-Overview_Hydrogen-Applications.pdf)
- IEA. (2023). *Greenhouse Gas Emissions from Energy*. <https://www.iea.org/data-and-statistics/data-product/greenhouse-gas-emissions-from-energy>
- Instituto de Ingeniería Energética. (s. f.). *Instalaciones Lab Renovables y Sistemas Avanzados*. Instituto de Ingeniería Energética. Recuperado 15 de junio de 2024, de <https://iie.webs.upv.es/instalaciones-lab-renovables-y-sistemas-avanzados/>
- Jang, G.-E., & Cho, G.-Y. (2022). Effects of Ag Current Collecting Layer Fabricated by Sputter for 3D-Printed Polymer Bipolar Plate of Ultra-Light Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells. *Sustainability*, 14(5), 2997. <https://doi.org/10.3390/su14052997>
- Karimi, M. B., Mohammadi, F., & Hooshyari, K. (2019). Recent approaches to improve Nafion performance for fuel cell applications: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(54), 28919-28938. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.09.096>
- Li, T., Shen, J., Chen, G., Guo, S., & Xie, G. (2020). Performance Comparison of Proton Exchange Membrane Fuel Cells with Nafion and Aquivion Perfluorosulfonic Acids with Different Equivalent Weights as the Electrode Binders. *ACS Omega*, 5(28), 17628-17636. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c02110>
- Li, X. (2023). Bipolar plates and flow field design. *Fuel Cells for Transportation: Fundamental Principles and Applications*, 305-337. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-99485-9.00003-4>

- Li, X., & Sabir, I. (2005). Review of bipolar plates in PEM fuel cells: Flow-field designs. *International Journal of Hydrogen Energy*, 30(4), 359-371. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2004.09.019>
- Mardle, P., & Du, S. (2022). Introduction to Materials for PEMFC Electrodes. En *Encyclopedia of Smart Materials* (pp. 242-255). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-815732-9.00010-3>
- Mauritz, K. A., & Moore, R. B. (2004). State of understanding of Nafion. *Chemical Reviews*, 104(10), 4535-4585.  
<https://doi.org/10.1021/CR0207123/ASSET/IMAGES/MEDIUM/CR0207123E00007.GIF>
- Maya-Cornejo, J., Garcia-Bernabé, A., & Compañ, V. (2018). Bimetallic Pt-M electrocatalysts supported on single-wall carbon nanotubes for hydrogen and methanol electrooxidation in fuel cells applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(2), 872-884.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.10.097>
- Naciones Unidas. (s. f.). Objetivos de Desarrollo Sostenible. Materiales de Comunicación. *Desarrollo Sostenible*. Recuperado 13 de julio de 2024, de <https://www.un.org/sustainabledevelopment/es/news/communications-material/>
- Ng, W. W., Thiam, H. S., Pang, Y. L., Chong, K. C., & Lai, S. O. (2022). A State-of-Art on the Development of Nafion-Based Membrane for Performance Improvement in Direct Methanol Fuel Cells. *Membranes*, 12(5), 506-506. <https://doi.org/10.3390/membranes12050506>
- Ninham, B. W., Battye, M. J., Bolotskova, P. N., Gerasimov, R. Yu., Kozlov, V. A., & Bunkin, N. F. (2023). Nafion: New and Old Insights into Structure and Function. *Polymers*, 15(9), 2214. <https://doi.org/10.3390/polym15092214>
- Novocontrol Technologies. (s. f.). *Novocontrol Technologies—Broadband Dielectric and Electrochemical Impedance Spectrometers*. Recuperado 30 de junio de 2024, de <https://www.novocontrol.de/php/index.php>

Office of Energy Efficiency and Renewable Energy. (s. f.). *Hydrogen Production: Biomass Gasification*.

Energy.Gov. Recuperado 10 de junio de 2024, de

<https://www.energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-production-biomass-gasification>

O'Hayre, R., Cha, S., Colella, W., & Prinz, F. B. (2016). *Fuel Cell Fundamentals* (1.<sup>a</sup> ed.). Wiley.

<https://doi.org/10.1002/9781119191766>

Olabi, A. G., Wilberforce, T., & Abdelkareem, M. A. (2021). Fuel cell application in the automotive

industry and future perspective. *Energy*, 214, 118955-118955.

<https://doi.org/10.1016/J.ENERGY.2020.118955>

Peng, S. (2023). *Electrochemical Hydrogen Production from Water Splitting*. Springer Nature Singapore.

<https://doi.org/10.1007/978-981-99-4468-2>

Pérez, L. (2022). *Métodos de almacenamiento del hidrógeno*. [https://synerhy.com/2022/02/metodos-](https://synerhy.com/2022/02/metodos-de-almacenamiento-del-hidrogeno/)

[de-almacenamiento-del-hidrogeno/](https://synerhy.com/2022/02/metodos-de-almacenamiento-del-hidrogeno/)

Piri, H., Bi, X. T., Li, H., & Wang, H. (2020). 3D-printed fuel-cell bipolar plates for evaluating flow-field

performance. *Clean Energy*, 4(2), 142-157. <https://doi.org/10.1093/ce/zkaa007>

Protoplant. (2023). *Protopasta Safety Data Sheet*.

<https://cdn.shopify.com/s/files/1/0717/9095/files/SDS-CDP1.pdf?v=1697059493>

Průša, J. (2016, mayo 14). *Original Prusa i3 MK2 release!* Original Prusa 3D Printers.

[https://blog.prusa3d.com/original-prusa-i3-mk2-release\\_4332/](https://blog.prusa3d.com/original-prusa-i3-mk2-release_4332/)

Randles, J. E. B. (1947). Kinetics of rapid electrode reactions. *Discussions of the Faraday Society*, 1, 11.

<https://doi.org/10.1039/df9470100011>

Rodgers, M. P., Pearman, B. P., Mohajeri, N., Bonville, L. J., & Slattery, D. K. (2013). Effect of

perfluorosulfonic acid membrane equivalent weight on degradation under accelerated stress

conditions. *Electrochimica Acta*, 100, 180-187.

<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.03.112>

RS. (s. f.). Recuperado 16 de septiembre de 2024, de <https://es.rs-online.com/web/>

Samtec. (2021). *Kelvin (4-wire) Resistance Measurement*.

<https://www.allaboutcircuits.com/textbook/direct-current/chpt-8/kelvin-resistance-measurement/>

Sauermoser, M., Kizilova, N., Pollet, B. G., & Kjelstrup, S. (2020). Flow Field Patterns for Proton Exchange Membrane Fuel Cells. *Frontiers in Energy Research*, 8.

<https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fenrg.2020.00013>

Sauter, S. (2018). *Digital coating thickness gauges Sauter*.

Shigematsu, A., Yamada, T., & Kitagawa, H. (2011). Wide Control of Proton Conductivity in Porous Coordination Polymers. *Journal of the American Chemical Society*, 133(7), 2034-2036.

<https://doi.org/10.1021/ja109810w>

Song, Y., Zhang, C., Ling, C.-Y., Han, M., Yong, R.-Y., Sun, D., & Chen, J. (2020). Review on current research of materials, fabrication and application for bipolar plate in proton exchange membrane fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(54), 29832-29847.

<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.07.231>

Sun, Y., Polani, S., Luo, F., Ott, S., Strasser, P., & Dionigi, F. (2021). Advancements in cathode catalyst and cathode layer design for proton exchange membrane fuel cells. *Nature Communications*,

12(1), 5984. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-25911-x>

*Technical Data Sheet Protopasta*. (s. f.). Recuperado 30 de junio de 2024, de

[https://cdn.shopify.com/s/files/1/0717/9095/files/TDS\\_\\_Conductive\\_PLA\\_1.0.1.pdf?1771](https://cdn.shopify.com/s/files/1/0717/9095/files/TDS__Conductive_PLA_1.0.1.pdf?1771)

- US Department of Energy. (s. f.). *Hydrogen Storage*. Recuperado 10 de abril de 2024, de [https://www.energy.gov/sites/default/files/2015/05/f22/fcto\\_myRDD\\_storage.pdf](https://www.energy.gov/sites/default/files/2015/05/f22/fcto_myRDD_storage.pdf)
- Wang, J., Jia, R., Liang, J., She, C., & Xu, Y.-P. (2021). Evaluation of a small drone performance using fuel cell and battery; Constraint and mission analyzes. *Energy Reports*, 7, 9108-9121. <https://doi.org/10.1016/j.egy.2021.11.225>
- Wang, Y., Chen, K. S., Mishler, J., Cho, S. C., & Adroher, X. C. (2011). A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: Technology, applications, and needs on fundamental research. *Applied Energy*, 88(4), 981-1007. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2010.09.030>
- Yang, M., Hunger, R., Berrettoni, S., Sprecher, B., & Wang, B. (2023). A review of hydrogen storage and transport technologies. *Clean Energy*, 7(1), 190-216. <https://doi.org/10.1093/ce/zkad021>
- Yuan, X. Z., Song, C., Wang, H., & Zhang, J. (2010). Electrochemical impedance spectroscopy in PEM fuel cells: Fundamentals and applications. *Electrochemical Impedance Spectroscopy in PEM Fuel Cells: Fundamentals and Applications*, 1-420. <https://doi.org/10.1007/978-1-84882-846-9>
- Zhang, J., Si, D., & Ono, K. (2023). Subzero startup of polymer electrolyte fuel cell—A battle between water and thermal management at low temperatures. En *Fuel Cells for Transportation* (pp. 463-545). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-99485-9.00012-5>
- Zhu, L. Y., Li, Y. C., Liu, J., He, J., Wang, L. Y., & Lei, J. D. (2022). Recent developments in high-performance Nafion membranes for hydrogen fuel cells applications. *Petroleum Science*, 19(3), 1371-1381. <https://doi.org/10.1016/J.PETSCI.2021.11.004>
- Zohuri, B. (2018). Hydrogen energy: Challenges and solutions for a cleaner future. *Hydrogen Energy: Challenges and Solutions for a Cleaner Future*, 1-283. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-93461-7/COVER>

Züttel, A. (2004). Hydrogen storage methods. *Naturwissenschaften*, 91(4), 157-172.

<https://doi.org/10.1007/s00114-004-0516-x>



UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA



ESCOLA TÈCNICA  
SUPERIOR ENGINYERIA  
INDUSTRIAL VALÈNCIA

## **PRESUPUESTO**

PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS DE NAFION®/ZIF  
COMPUESTAS Y PLACAS BIPOLARES IMPRESAS EN 3D UTILIZANDO ÁCIDO  
POLILÁCTICO (PLA) CONDUCTOR PARA APLICACIONES DE PILAS DE  
COMBUSTIBLE



## **ÍNDICE DEL PRESUPUESTO**

1. Alcance
2. Costes de personal
3. Coste de material inventariable
4. Coste de material fungible
5. Presupuesto de ejecución material
6. Presupuesto de ejecución por contrata
7. Presupuesto base de licitaciones



## 1. Alcance

El alcance del TFM incluye la preparación y caracterización de membranas, así como de placas bipolares impresas en 3D. Por ello, el presupuesto contempla la elaboración de este trabajo de investigación, teniendo en cuenta los costes asociados a la búsqueda bibliográfica, síntesis de membranas y caracterización y ensayos experimentales de las membranas y las placas bipolares. Para ello, se siguen las directrices en el documento RECOMENDACIONES EN LA ELABORACIÓN DE PRESUPUESTOS EN ACTIVIDADES DE I+D+I de la UPV.

## 2. Costes de personal

Para proceder al cálculo de los costes de personal se multiplica el número de horas de dedicación por el salario por hora de cada persona. Dicho coste se obtiene a partir del documento COSTE PROMEDIO 2020 PARA PERSONAL DE PLANTILLA EN SOLICITUDES DE AYUDAS PÚBLICAS redactado por la UPV, donde se muestra el coste promedio por hora para el personal, dependiendo de su categoría.

En el presente TFM han trabajado los tutores Dr. Abel García Bernabé, Dr. Carlos Sánchez Díaz y la ingeniera química Yolanda Marrero Pérez. Los dos primeros pertenecen a la categoría Titular de Universidad, con una retribución salarial de 47.75 €/h; mientras que Yolanda Marrero pertenece a la categoría Titulado Superior, con un salario promedio de 20 €/h.

En la siguiente tabla ( ) se muestran las horas dedicadas y el coste total del personal involucrado.

*Tabla 1. Partida presupuestaria del coste personal*

<b>Personal</b>	<b>Coste/ud</b>	<b>Ud (h)</b>	<b>Coste (€)</b>
Titulado superior	20	300	6000
Titular de Universidad 1	47.75	45	2148.75
Titular de Universidad 2	47.75	20	955
<b>Coste total Personal (€)</b>			<b>9103.75</b>

### 3. Coste de material inventariable

Este tipo de coste está sujeto a las amortizaciones y en él se contemplan los equipos de laboratorio empleados para la síntesis y los ensayos, tal y como se muestran en la \_

La amortización se calcula de la siguiente forma:

$$Amortización = \left(\frac{A}{B}\right) \cdot C \cdot D \quad (Ec. 70)$$

Siendo *A* el número de años que se va a emplear el equipo en el proyecto, *B* el periodo de amortización (ver Tabla 1Tabla 2), *C* es el coste del equipo y *D* el porcentaje de uso del equipo en el proyecto.

Tabla 2. Amortización del material según su clasificación

Clasificación económica del gasto		Amortización (años)
68358	Adquisición de equipos para procesos de información	6
68359	Adquisición de aplicaciones informáticas	6
68360	Adquisición de maquinaria	12
68361	Adquisición de instalaciones técnicas	12
68362	Adquisición de útiles y herramientas	12
68363	Adquisición de otro inmovilizado material	12
68364	Adquisición de equipos didácticos y de investigación	10

Como se muestra en la Tabla 2, los equipos de investigación tienen un periodo de amortización 10 años.

Tabla 3. Coste del material inventariable

Material	Ud	A	B	C	D	Coste
Balanza	1	0.5	10	1260	0.4	25.2
Placa calefactora	1	0.5	10	895	0.4	17.9
Estufa	1	0.5	10	899	0.4	17.98
Estufa a vacío	1	0.5	10	995	0.4	19.9
Novocontrol	1	0.5	10	100000	0.4	2000
Ultrasonidos	1	0.5	10	232	0.4	4.64
Medidor de espesor	1	0.5	10	540	0.4	10.8
Monocelda PaxiTech	1	0.5	10	5000	0.9	225
<b>Coste total</b>						<b>2085.62</b>

## 4. Coste de material fungible

Estos costes hacen referencia a los productos químicos empleados para la síntesis de las membranas, el pintado de las placas bipolares y otros elementos auxiliares e instrumentos que se pueden considerar fungibles, tal y como se muestra en la Tabla 4.

Tabla 4. Coste del material fungible.

Material	Unidad	Cantidad	Precio (€/ud)	Coste (€)
Pipeta	Unidad	1	1.78	1.78
Vasos de precipitado (pack de 10)	Unidad	2	83.5	167
Bureta	Unidad	1	71.4	71.4
Soporte bureta	Unidad	1	103	103
Placas Petri (pack de 60)	Unidad	1	167	167
Pinzas	Unidad	2	3.64	7.28
Matraces Erlenmeyer	Unidad	1	63.68	63.68
Probeta	Unidad	3	5.09	15.27
Propipeta	Unidad	1	2.79	2.79
Tubos	Unidad	30	1	30
Racors	Unidad	20	1	20
Nafion® (suspensión)	mL	100	7.32	731.64
2-isopropanol	mL	1000	0.06	60
Zn(NO <sub>3</sub> )·6H <sub>2</sub> O	Gramos	10	0.32	3.24
Co(NO <sub>3</sub> )·6H <sub>2</sub> O	Gramos	10	1.1	11
NaOH	Gramos	100	0.0313	3.13
2-MIM	Gramos	100	0.507	50.7
Etanol	mL	500	0.167	83.5
Metanol	mL	1000	0.0403	40.3
DMF	mL	1000	0.11461	114.61
Hexano	mL	1000	0.151	151
MEA para PEM-5cm <sup>2</sup>	Unidad	1	230	230
Laca conductora de plata	Gramos	20	96.73	96.73
PLA Conductivo Proto- Protopasta® (1.75 mm, Bobina)	Gramos	500	62.95	62.95
<b>Coste total Material</b>				<b>2351.41</b>

## 5. Presupuesto de ejecución material

El presupuesto de ejecución material se obtiene a partir del sumatorio de las partidas presupuestarias calculadas anteriormente.

*Tabla 5. Presupuesto de ejecución material.*

	<b>Coste (€)</b>
Partida presupuestaria Coste personal	9103.75
Partida presupuestaria Material Inventariable	2351.41
Partida presupuestaria Material Fungible	2085.62
<b>Total (€)</b>	<b>11455.16</b>

---

## 6. Presupuesto de ejecución por contrata

Otro de los aspectos a tener en cuenta son los costes indirectos, aquellos que están relacionados con el proyecto, pero no tienen una repercusión directa. Se establece un valor del 25% en el artículo 13 del Reglamento regulador de la gestión de las actividades de investigación, desarrollo, transferencia de tecnología y formación no reglada en la UPV de fecha de 22 de diciembre de 2022.

Asimismo, se debe tener en cuenta el beneficio industrial si se pretende comercializar la tecnología desarrollada.

*Tabla 6. Presupuesto de ejecución por contrata.*

	<b>Coste (€)</b>
Presupuesto de Ejecución material	11455.16
Costes indirectos (25%)	2863.79
Beneficio industrial (6%)	687.31
<b>Total (€)</b>	<b>15006.26</b>

---

## 7. Presupuesto base de licitaciones

Finalmente, se debe añadir el concepto de Impuesto sobre Valor Añadido, el cual es un 21% del Presupuesto de Ejecución por Contrata:

*Tabla 7. Presupuesto base de licitaciones.*

	<b>Coste (€)</b>
Presupuesto de Ejecución por Contrata	15006.26
IVA (21%)	3151.31
<b>Total (€)</b>	<b>18157.57</b>

El Presupuesto Base de Licitaciones asciende a un total de DIECIOCHO MIL CIENTO CINCUENTA Y SIETE EUROS CON CINCUENTA Y SIETE CÉNTIMOS.





UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA



ESCOLA TÈCNICA  
SUPERIOR ENGINYERIA  
INDUSTRIAL VALÈNCIA

## **ANEXOS**

PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS DE NAFION®/ZIF  
COMPUESTAS Y PLACAS BIPOLARES IMPRESAS EN 3D UTILIZANDO ÁCIDO  
POLILÁCTICO (PLA) CONDUCTOR PARA APLICACIONES DE PILAS DE  
COMBUSTIBLE



## Propiedades Protopasta

Tabla A 1. Propiedades del material Protopasta (Technical Data Sheet Protopasta, s. f.)

Propiedades	Valor / Descripción
Material base	PLA
Características	Inodoro, no tóxico, de fuentes renovables
Estructura molecular	Amorfa
Aditivos	Carbon black / Polímero
Densidad	Aprox. 1.24 g/cm <sup>3</sup>
Punto de fusión	Aprox. 155°C

Tabla A 2. Composición del material Protopasta (Protoplant, 2023)

Nombre químico	Número CAS	Peso (%)
Resina de ácido poliláctico	9051-89-2	>67
Carbon black	1333-86-4	>20
Otros polímeros	n/a	<13

Tabla A 3. Configuración de impresión del material Protopasta según el fabricante (Technical Data Sheet Protopasta, s. f.)

Parámetro	Valor
Temperatura de boquilla (°C)	215
Temperatura de la cama caliente (°C)	60
Velocidad de impresión (mm/s)	n/a
Multiplicador de extrusión (%)	100
Ancho de extrusión (mm)	0.45 (0.05 mm más grande que el tamaño de la boquilla)
Caudal volumétrico (mm <sup>3</sup> /s)	2-3

### Resultados ensayo en monocelda placas bipolares

- Grafito

*Tabla A 4. Valores de intensidad, voltaje y potencia para la placa bipolar de grafito*

<b>Intensidad</b>	<b>Voltaje (V)</b>	<b>Potencia (W)</b>
0	0.872	0
0.08	0.591	0.047
0.18	0.49	0.088
0.26	0.438	0.11388
0.36	0.403	0.14508
0.46	0.384	0.17664
0.54	0.374	0.20196

- Protopasta 100%

*Tabla A 5. Valores de intensidad, voltaje y potencia para la placa bipolar de Protopasta 100%*

<b>Intensidad</b>	<b>Voltaje (V)</b>	<b>Potencia (W)</b>
0	0.974	0
0.04	0.022	0.001

- Protopasta 100%-Ag

*Tabla A 6. Valores de intensidad, voltaje y potencia para la placa bipolar de Protopasta 100%-Ag*

<b>Intensidad</b>	<b>Voltaje (V)</b>	<b>Potencia (W)</b>
0	0.851	0
0.08	0.471	0.0038
0.18	0.329	0.059
0.26	0.227	0.059

Preparación y caracterización de membranas de Nafion®/ZIF compuestas y placas bipolares impresas en 3D utilizando ácido poliláctico (PLA) conductor para aplicaciones de pilas de combustible

---

0.3

0.188

0.056

---

- PLA-Ag. Presenta algo de crossover, es decir, paso de hidrógeno del cátodo al ánodo.

*Tabla A 7. Valores de intensidad, voltaje y potencia para la placa bipolar de Protopasta PLA-Ag*

---

<b>Intensidad</b>	<b>Voltaje (V)</b>	<b>Potencia (W)</b>
0	0.527	0

---

- Protopasta 40%

*Tabla A 8. Valores de intensidad, voltaje y potencia para la placa bipolar de Protopasta 40%*

---

<b>Intensidad</b>	<b>Voltaje (V)</b>	<b>Potencia (W)</b>
0	0.160	0

---

- Protopasta 40%-Ag

*Tabla A 9. Valores de intensidad, voltaje y potencia para la placa bipolar de Protopasta 40%-Ag*

---

<b>Intensidad</b>	<b>Voltaje (V)</b>	<b>Potencia (W)</b>
0	0.948	0

---