

*CENTRO: FACULTAD DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA. LEIOA
O
ESCUELA TECNICA SUPERIOR DE INGENIEROS
INDUSTRIALES Y DE TELECOMUNICACION. SANTANDER*

**TITULO: ESTUDIO DE LA DEPOSICIÓN DE
CATALIZADOR SOBRE MEMBRANAS DE
INTERCAMBIO PROTÓNICO BASADAS
EN LÍQUIDOS IÓNICOS POLIMERIZADOS
PARA SU APLICACIÓN EN PILAS DE
COMBUSTIBLE**

TRABAJO FIN DE MASTER (TFM)

MASTER UNIVERSITARIO EN INGENIERIA QUIMICA
POR LA UNIVERSIDAD DE CANTABRIA Y LA UNIVERSIDAD DEL
PAÍS VASCO/EUSKAL HERRIKO UNIBERTSITATEA

Alumno: Luis Alberto Herrero Rozas

Fecha: 02/03/2017

Firma:

**Director: Alfredo Ortiz Sainz de Aja
Mariana Díaz Vejo**

Curso Académico: 2016-2017

I- ÍNDICE

1.	INTRODUCCIÓN	1
1.1	FUNDAMENTOS DE LAS PILAS DE COMBUSTIBLE.....	2
1.2	TIPOS DE PILAS DE COMBUSTIBLE	4
1.3	PILA DE INTERCAMBIO DE PROTONES (PEMFC).....	6
1.3.1	Componentes de una PEMFC.....	6
1.3.2	Membrana.....	7
1.3.3	Catalizador.....	10
1.4	OBJETIVOS.....	12
2.	METODOLOGÍA.....	13
2.1	MATERIALES	13
2.2	ACONDICIONAMIENTO DE LAS MEMBRANAS DE NAFION	14
2.3	PREPARACIÓN DE LAS MEMBRANAS DE LÍQUIDO IÓNICO	15
2.4	DEPOSICIÓN DE CATALIZADOR.....	16
2.4.1	Fabricación de la CCM.....	17
2.4.2	GDE	18
2.5	SISTEMA EXPERIMENTAL	18
2.6	CARACTERIZACIÓN DE LAS MEA.....	20
3.	RESULTADOS	21
3.1	NATURALEZA DEL ELECTROLITO.....	21
3.2	MÉTODO DE DEPOSICIÓN	25
4.	CONCLUSIONES.....	27
5.	BIBLIOGRAFÍA	31

II- RESUMEN

Debido al aumento de la población mundial y a los problemas asociados al cambio climático se están desarrollando nuevas fuentes de energía más sostenibles. Crabtree y cols (2006) propusieron un modelo energético basado en la producción de hidrógeno a partir de energías renovables y su almacenamiento para su posterior uso. En este modelo energético las pilas de combustible juegan un papel fundamental al ser las generadoras de energía eléctrica.

Una pila de combustible es un dispositivo electroquímico que genera electricidad mediante reacciones de oxidación-reducción. Entre las pilas de combustible destaca la de intercambio de protones o PEMFC por su alta eficiencia, baja temperatura de operación, fácil escalado y rápida puesta en marcha. Sin embargo, el uso de catalizadores poco económicos, la necesidad de aporte externo de humedad y la sensibilidad a impurezas limitan esta tecnología.

El grupo Procesos Avanzados de Separación del Departamento de Ingenierías Química y Biomolecular de la Universidad de Cantabria ha demostrado el potencial de los líquidos iónicos polimerizables para su uso como electrolitos en pilas de combustible. Por ello, este trabajo se centra en el desarrollo de una metodología para la deposición de catalizador sobre diferentes componentes de la pila de combustible: electrolito y capas de difusión de gases. El rendimiento obtenido en la pila de combustible con estos dos electrodos ha sido comparado con electrodos de difusión de gases comerciales (GDEs). Con este objetivo, se han fabricado ensamblados membrana-electrodos basados en el líquido iónico polimerizado (1-(4-sulfobutil)-3-vinylimidazolio trifluorometanosulfonato ([HSO₃-BVIm][OTf])) siguiendo el procedimiento de Díaz y cols (2015) y los tres tipos de electrodos propuestos. Además, el rendimiento obtenido con el ensamblado líquido iónico polimerizado/GDE comercial ha sido comparado con electrolitos comerciales de Nafion 212 a diferentes condiciones de humedad de los gases y temperatura de la celda.

III- ABSTRACT

Due to the increase of world population and the problems related to climate change new, more sustainable energy sources are being developed. Crabtree et al. (2006) proposed a model based on the production of hydrogen from renewable energy and its storing for further use. Fuel cells play an important role on this model since they are the generators of electric energy.

A fuel cell is an electrochemical device which produces electricity via oxidation-reduction reactions. Proton exchange membrane fuel cells are a promising technology due to their high efficiency, easy scaling and quick start-up. However, the use of expensive catalysts, the need of external humidity and the sensitivity to impurities are limiting this technology.

The Advanced Separation Processes group of the Chemical and Biomolecular Engineering Department of the University of Cantabria has proved the potential of the polymerizable ionic liquids for their use as electrolytes in fuel cells. This work focuses on the development of a methodology for catalyst deposition on different components of a fuel cell: electrolyte and gas diffusion layers. The performance with these electrodes has been compared to commercial gas diffusion electrodes (GDEs).

For this purpose, membrane-electrode assemblies based on polymerized ionic liquid (1-(4-sulfobutyl)-3-vinylimidazolium trifluoromethanesulfonate, [HSO₃-BVIm][OTf]) have been prepared by using the process used by Díaz et al (2015) and the three proposed electrodes. Also, the performance obtained with polymerized ionic liquid/commercial GDE assembly has been compared with Nafion 212 commercial electrolytes at different humidified gases and cell temperature conditions.

1. INTRODUCCIÓN

Debido al aumento de la población mundial y al cambio climático se están desarrollando nuevas fuentes de energía. La Figura 1 muestra el reparto de los diferentes recursos energéticos. Se observa claramente que los combustibles fósiles, como el petróleo, carbón y gas natural, son dominantes. Sin embargo se puede apreciar que mientras el crecimiento en el consumo del petróleo ha ido estancándose, el resto de energías han crecido de forma importante, exceptuando el periodo 2008-10 en donde la recesión económica provocó una disminución en el consumo de energía mundial.

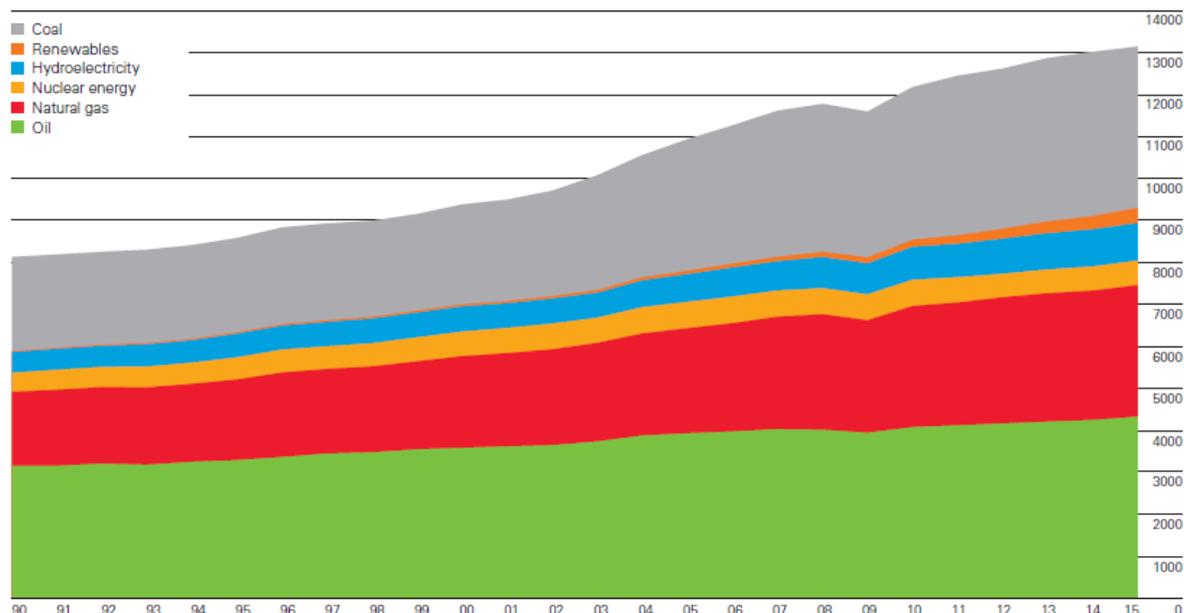


Figura 1: Consumo mundial de energía (en millones de toneladas de petróleo equivalente) durante el período 1990-2015 (BP Statistical Review of World Energy 2016)

Aunque actualmente las energías renovables presenten un porcentaje bajo en el consumo global se espera que tengan un papel importante en el futuro cercano debido a que son más sostenibles que las energías tradicionales. Una forma de alcanzar un modelo energético más sostenible es el propuesto por Crabtree y cols. (2006) basado en la economía del hidrógeno. Este modelo consiste en la producción de hidrógeno sostenible, mediante energías renovables, y almacenarlo para su posterior uso. La principal ventaja de este modelo es que es respetuoso con el medio ambiente al no depender de combustibles fósiles. La Figura 2 resume el concepto de economía del hidrógeno.

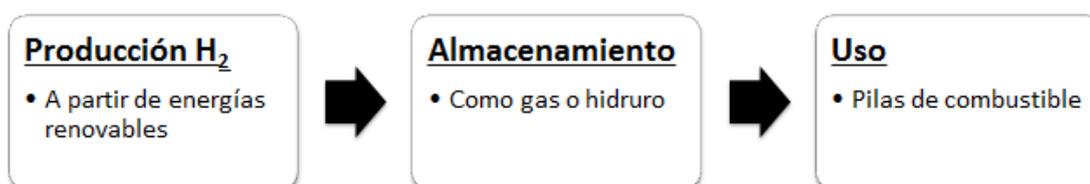


Figura 2: Etapas de la economía del hidrógeno

La producción de hidrógeno a través de energías renovables se puede alcanzar de varias formas, la Figura 3 las sintetiza.

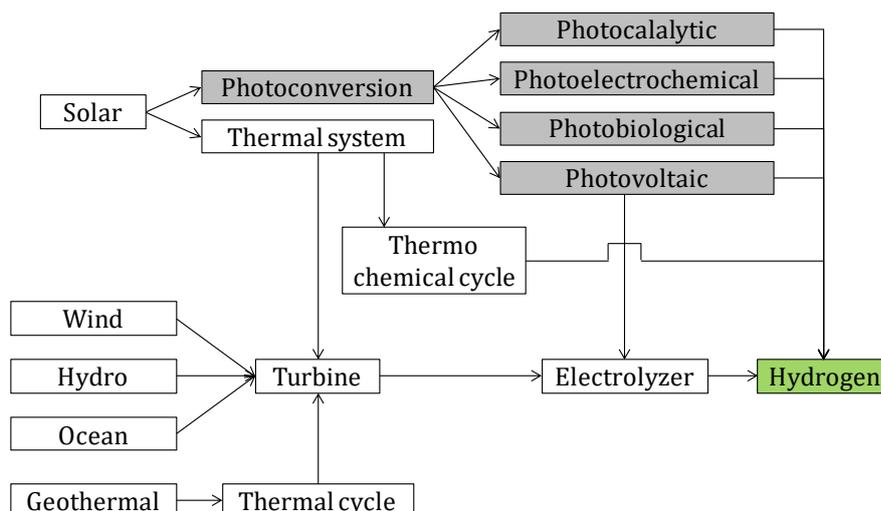


Figura 3: Vías para la producción de hidrógeno sostenible (Díaz, 2017)

Por último, en el modelo basado en la economía del hidrógeno las pilas de combustible juegan un papel fundamental al ser las generadoras de energía eléctrica ya sea para aplicaciones estacionarias, como por ejemplo, generación de electricidad y/o calor en casas, como en aplicaciones portátiles por ejemplo automóviles alimentados por pilas de combustible.

1.1 FUNDAMENTOS DE LAS PILAS DE COMBUSTIBLE

Una pila de combustible es un dispositivo electroquímico que produce electricidad a través de reacciones de oxidación-reducción. La pila de combustible básica consiste en un electrolito en contacto con un ánodo y un cátodo; el combustible se alimenta a través del ánodo mientras que el oxidante lo hace por el cátodo. La reacción tiene lugar en los electrodos, produciéndose electrones que fluyen a través de un circuito externo y un producto que se formará en el ánodo o cátodo en función del tipo de pila. El combustible varía en función de la pila empleada mientras que el oxidante es generalmente oxígeno proveniente del aire. La Figura 4 refleja el funcionamiento de una pila con hidrógeno como combustible.

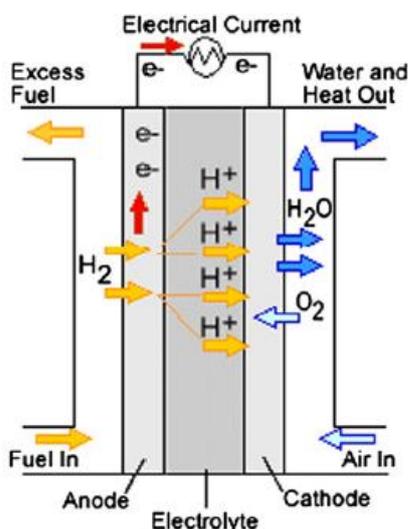


Figura 4: Esquema de una pila de combustible alimentada con hidrógeno (Yung Wang y cols, 2011)

Como indican Winter y Brodd (2004), una de las principales características de las pilas de combustible es su alta eficiencia en comparación con los motores de combustión y otros sistemas electroquímicos ya que en una pila de combustible puede superar el 70% mientras que la de un motor convencional no suele llegar al 25%.

La forma más común de caracterizar el rendimiento de las pilas de combustible es mediante las curvas de polarización y potencia. Una curva de polarización es una representación del potencial frente a la densidad de corriente bajo unas condiciones de operación constantes. Esta curva proporciona información sobre las pérdidas en el sistema y además permite comparar el efecto de las diferentes variables como, por ejemplo, caudal, temperatura de operación o humedad de los gases tal y como afirman Wu y cols. (2004). La Figura 5 muestra la forma de una curva de polarización ideal.

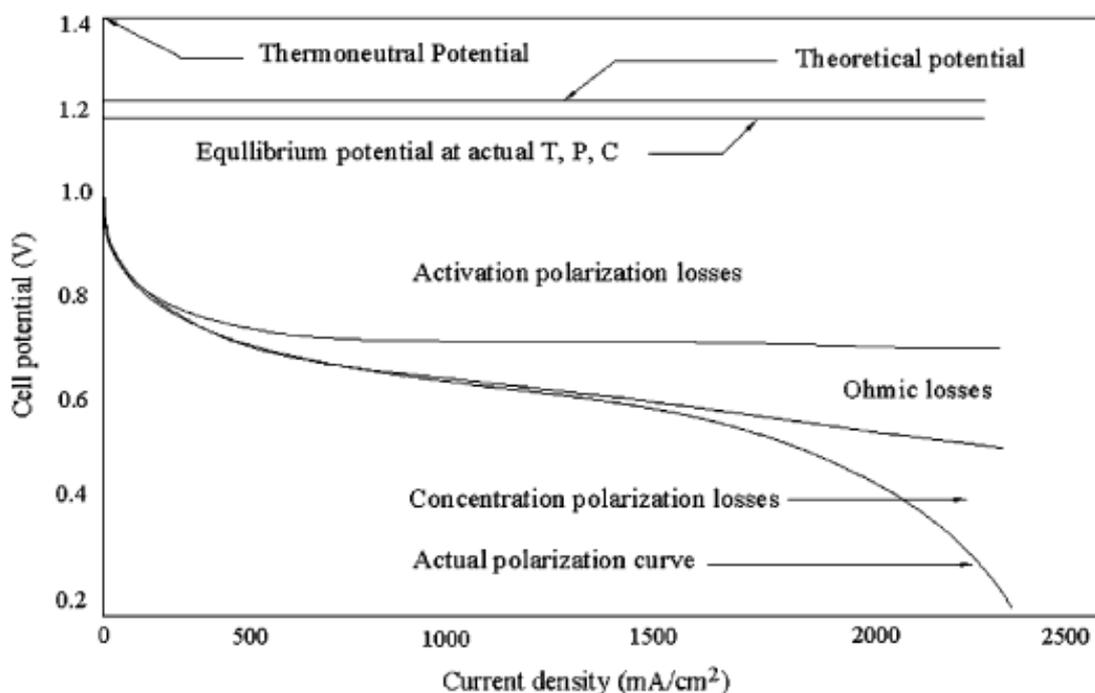


Figura 5: Ejemplo de una curva de polarización ideal (Wu y cols, 2004)

En una curva de polarización se pueden diferenciar tres regiones:

- Región de polarización por activación: ocurre a densidades de corriente bajas donde el potencial disminuye bruscamente debido a la lenta cinética de reducción del oxígeno.
- Región óhmica: se da en densidades de corriente intermedias y se observa una dependencia lineal del voltaje respecto a la densidad de corriente. Las pérdidas energéticas están dominadas por la resistencia de los elementos internos, siendo predominante el electrolito.
- Región de polarización de la concentración: sucede en las densidades de corriente elevadas, en esta región el rendimiento decrece notablemente debido a los fenómenos de transporte.

En la Figura 5 también se pueden observar tres valores de potencial: termoneutral, teórico y de equilibrio. El potencial termoneutral indica la energía liberada a presión constante mientras que el potencial teórico hace referencia al cambio en la energía libre en condiciones estándar. Srinivasan y cols (2006) observaron que la diferencia entre ambos valores representa las pérdidas reversibles del sistema. El potencial de equilibrio es el obtenido bajo las condiciones del dispositivo (presión, temperatura, caudales, humedad de los reactivos, etc), también recibe el nombre de potencial a circuito abierto u OCV (*Open Circuit Voltage*).

La curva de potencia es una gráfica de potencia o densidad de potencia respecto a la densidad de corriente y sirve para ver cuánta energía se está produciendo en el sistema bajo las condiciones de operación. Esta curva se obtiene a partir de la de polarización ya que la potencia generada por la pila es el producto de la intensidad por el voltaje. La Figura 6 muestra una curva de potencia tipo, en donde se observa que la potencia aumenta con la densidad de corriente hasta alcanzar el potencial máximo que es capaz de producir la pila de combustible.

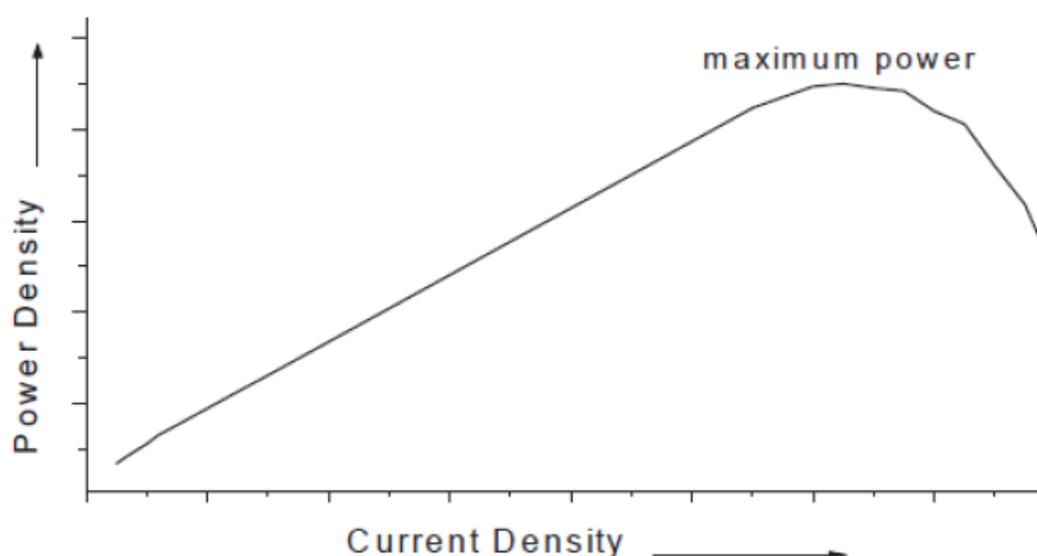


Figura 6: Ejemplo de una curva de potencia (Carrette y cols, 2001)

1.2 TIPOS DE PILAS DE COMBUSTIBLE

Si bien existen varias formas para clasificar a las pilas de combustible, se suele hacer o bien por el electrolito usado o por su temperatura de operación. La Tabla 1 resume las características de las diferentes pilas de combustible:

Tabla 1: Clasificación y características de las pilas de combustible, Carrette y cols (2001)

	AFC (Alcalina)	PEMFC (Intercambio de protones)	DMFC (Metanol)	PAFC (Ácido fosfórico)	MCFC (Carbonato fundido)	SOFC (Óxido sólido)
Temperatura de operación (°C)	<100	60-120	60-120	160-220	600-800	800-1000 (pudiendo operar en el rango 500-600)
Aplicaciones	Transporte, espaciales, militares y almacenamiento de energía.			Generación de calor y electricidad en sistemas descentralizados	Generación de calor y electricidad en sistemas descentralizados y transporte.	
Potencia generada	5-150 kW	5-250 kW	5 kW	50 kW-11 MW	100 kW-2 MW	100 -250 kW
Portador de la carga (<i>charge carrier</i>)	OH ⁻	H ⁺	H ⁺	H ⁺	CO ₃ ²⁻	O ²⁻
Reacción en el ánodo	H ₂ +2OH ⁻ →2H ₂ O+2e ⁻	H ₂ →2H ⁺ +2e ⁻	CH ₃ OH+H ₂ O→CO ₂ +6H ⁺ +6e ⁻	H ₂ →2H ⁺ +2e ⁻	H ₂ + CO ₃ ²⁻ → CO ₂ + H ₂ O +2e ⁻	H ₂ +O ²⁻ →H ₂ O+2e ⁻
Reacción en el cátodo	½O ₂ +H ₂ O+2e ⁻ →2OH ⁻	½O ₂ +2H ⁺ +2e ⁻ → H ₂ O	¾ O ₂ +6H ⁺ +6e ⁻ → 3H ₂ O	½O ₂ +2H ⁺ +2e ⁻ → H ₂ O	½O ₂ +CO ₂ +2e ⁻ → CO ₃ ²⁻	½O ₂ +2e ⁻ →O ²⁻

1.3 PILA DE INTERCAMBIO DE PROTONES (PEMFC)

La pila de intercambio de protones o PEMFC (por sus siglas en inglés, *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*) también llamada de membrana polimérica es un tipo de pila caracterizada por usar hidrógeno como combustible y por tener una membrana polimérica sólida como electrolito. Sus principales ventajas son su baja temperatura de operación (60-120°C), alta eficiencia, fácil escalado y rápida puesta en marcha. Sin embargo, esta tecnología presenta limitaciones técnicas y económicas como el hecho de trabajar con catalizadores poco económicos (Pt), necesidad de aporte externo y control de la humedad en la membrana y la sensibilidad a impurezas como el CO, lo cual obliga a trabajar con hidrógeno de gran pureza.

La Figura 7 muestra el cómo funciona este tipo de dispositivo: el hidrógeno se oxida y disocia en protones y electrones en el ánodo; los protones pasan a través de la membrana de intercambio protónico y los electrones fluyen por un circuito externo proporcionando la electricidad. El oxígeno se reduce en el cátodo reaccionando con los protones y los electrones formándose así el agua como subproducto de reacción. Por último, los gases que no han reaccionado salen del sistema junto al agua generada.

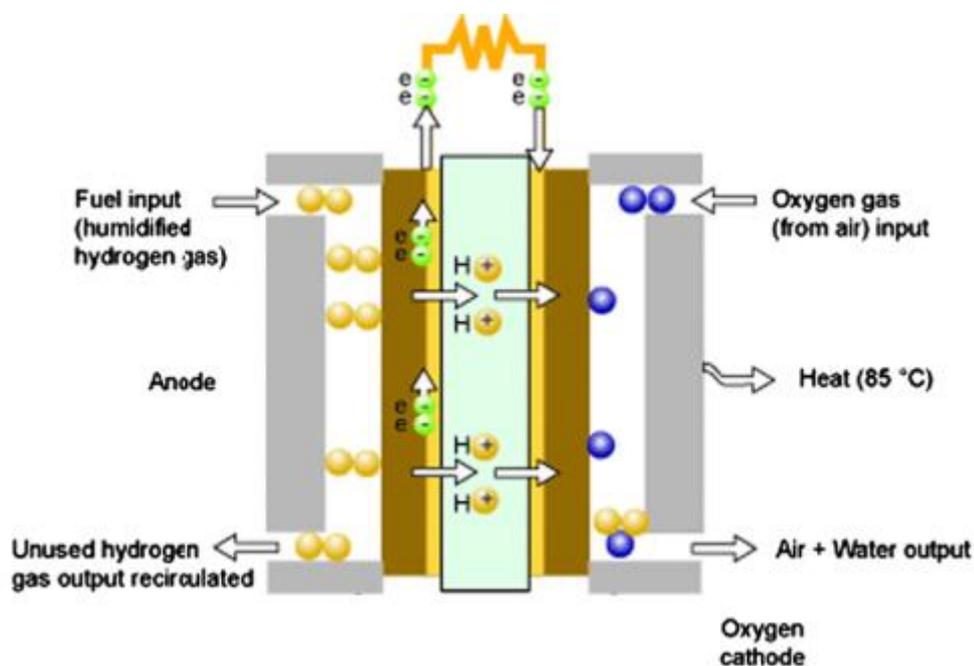


Figura 7: Funcionamiento de una PEMFC (Wang y cols, 2011)

1.3.1 Componentes de una PEMFC

En la Figura 8 se pueden apreciar los diferentes componentes de una pila de combustible de intercambio de protones.

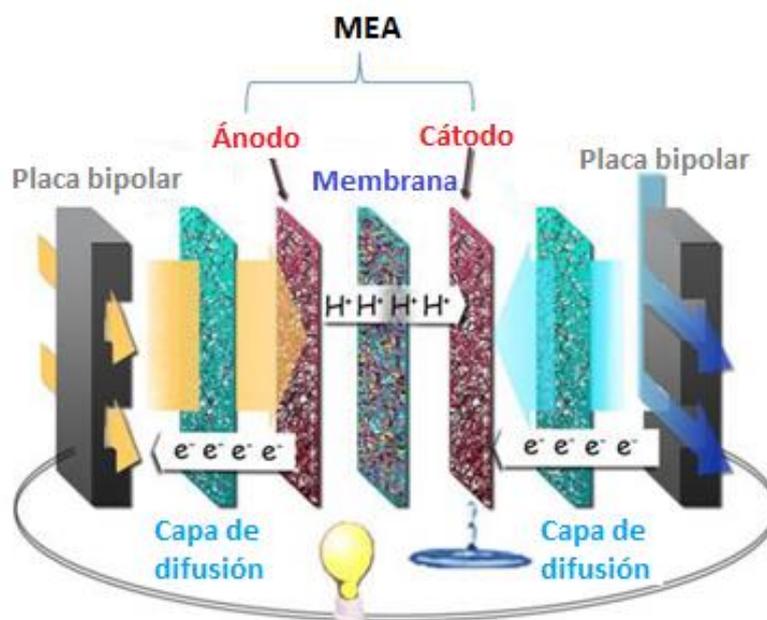
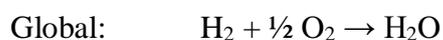
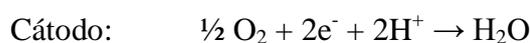


Figura 8: Componentes de una pila de intercambio de protones (Garzón González, 2012)

Las placas bipolares están fabricadas en materiales conductores para permitir el flujo de electrones en el circuito y mantener la estructura unida.

La capa de difusión, también llamada GDL (*Gas Diffusion Layer*) se encarga de distribuir a los reactivos de forma adecuada. Tal y como indican Litster y McLean (2004) ha de permitir el paso de electrones e influye en la administración del agua. Suelen ser de papel de carbono poroso con Teflón (PTFE) de 100-300 μm de espesor.

La parte más importante de una pila de combustible de intercambio protónico es el conjunto de los electrodos con la membrana conocido como MEA (de sus siglas en inglés *Membrane Electrode Assembly*). En el ánodo y cátodo tienen lugar las reacciones como se indica a continuación:



1.3.2 Membrana

Como se ha mencionado anteriormente la membrana es un componente clave en la pila. Díaz y cols. (2014) describieron las funciones que tiene la membrana en una pila de combustible: separar a los reactivos, conducir los protones del ánodo al cátodo y aislar a los electrones. También se citan las propiedades que ha de tener la membrana para poder usarse en la pila: alta conductividad protónica, excelentes propiedades mecánicas, estabilidad química y térmica, facilidad de formar una MEA, coste competitivo y bajo crossover. El crossover se da cuando un reactivo permea a través de la membrana sin haber reaccionado por lo que supone una pérdida de eficiencia, de ahí que deba ser mínimo.

Las membranas más usadas en las pilas de intercambio protónico son las perfluoradas gracias a su estabilidad y su buena conductividad, sin embargo, también presentan desventajas como su elevado coste y el hecho de tener una temperatura de operación limitada (alrededor de 100°C) debido a la necesidad de humedad para transportar los protones del ánodo al cátodo. Comercialmente se las conoce como Nafion y fueron desarrolladas por la empresa DuPont a finales de los años 60. La estructura molecular consiste en una cadena principal basada en politetrafluoroetileno (PTFE, Teflón) con cadenas laterales fluorocarbonadas y grupos sulfónicos (HSO_3^-). La cadena principal es la que le otorga la estabilidad mientras que los grupos sulfónicos proporcionan la conductividad. En la Figura 9 se puede ver la estructura de esta molécula.

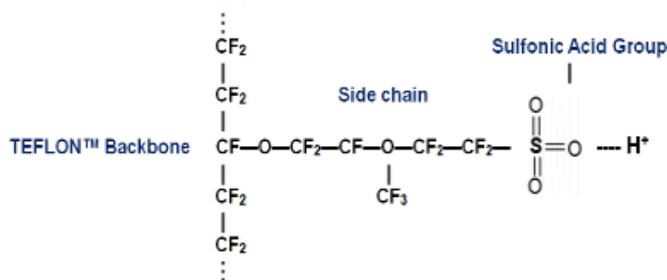


Figura 9: Molécula de Nafion (IonPower)

Debido a los inconvenientes que presenta el Nafion se están investigando otros tipos de membrana para poder trabajar a mayores temperaturas y sin necesidades de hidratación ya que de esta manera se podrían usar reactivos menos puros y se mejoraría la velocidad de reacción. Una alternativa interesante son las membranas basadas en líquidos iónicos. Un líquido iónico es una sal orgánica con puntos de fusión inferiores a la temperatura ambiente. En la Figura 10 se puede ver cómo han ido ganando interés en la comunidad científica en los últimos años:

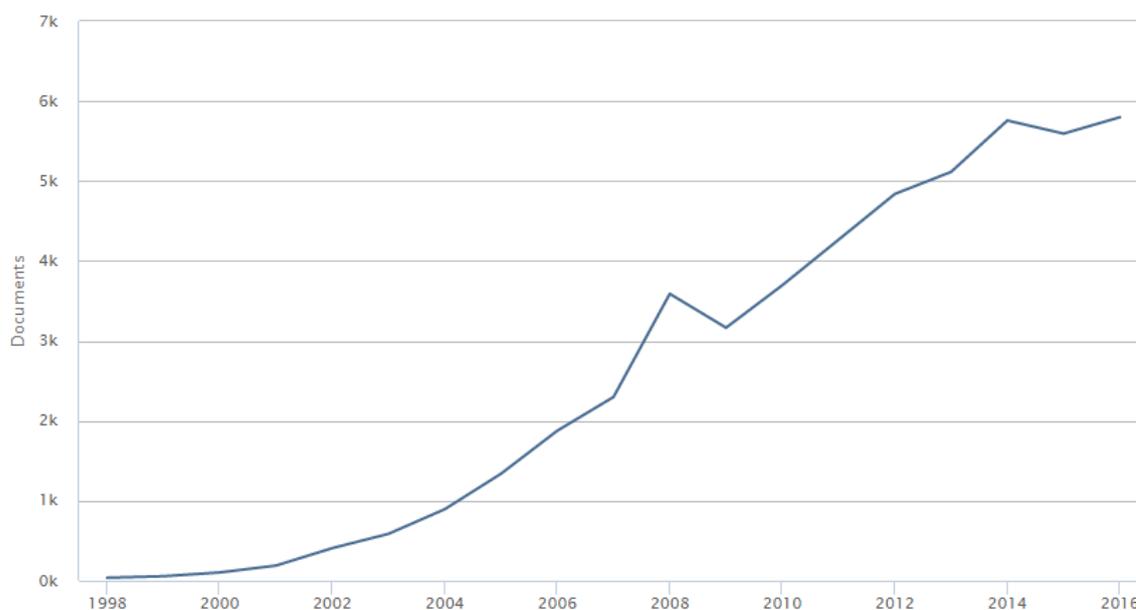


Figura 10: Número de artículos publicados en relación con los líquidos iónicos en el período 1998-2016 (Base de datos de Scopus, palabra clave: "ionic liquid")

El interés por los líquidos iónicos se debe a sus propiedades: gran estabilidad química y térmica, buena conductividad y volatilidad nula. Como se puede ver en la Figura 11 la diferencia entre un líquido iónico y una disolución iónica convencional es que la primera no necesita un disolvente como afirman Díaz y cols. (2014).

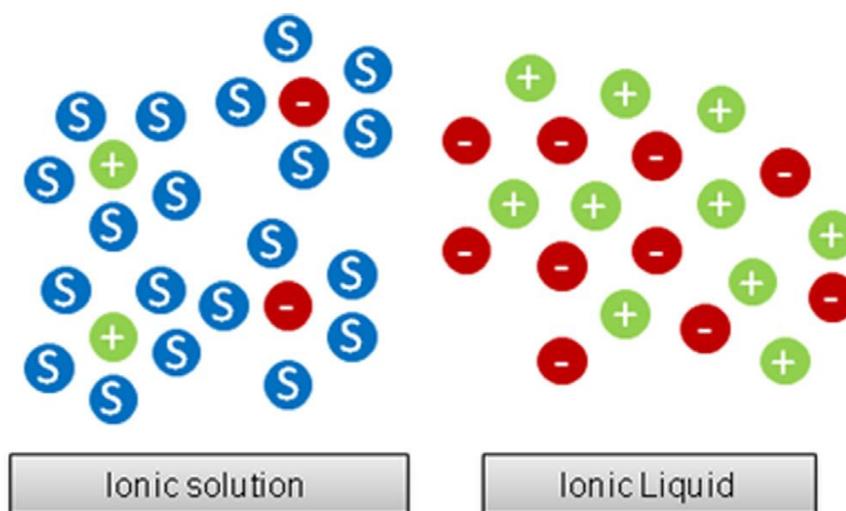


Figura 11: Diferencia entre una disolución iónica (izquierda) y un líquido iónico (derecha). S hace referencia al disolvente, + al catión y - al anión, (Díaz y cols, 2014)

Para poder usar los líquidos iónicos como electrolito en la pila se necesita que estén en estado sólido. Una de las opciones innovadoras más prometedoras es la utilización de los líquidos iónicos polimerizables o PILs. La estructura de estos materiales fue descrita por Wojnarowska y cols (2014); consiste en una serie de aniones o cationes móviles y contraiones unidos a una cadena principal mediante enlaces covalentes. La Figura 12 muestra un ejemplo de un líquido iónico polimerizado:

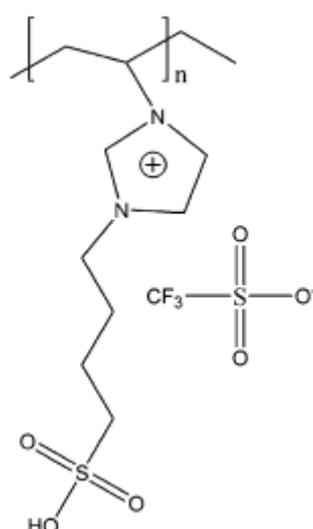


Figura 12: Ejemplo de un PIL, [HSO₃-BVIm][OTf] (Wojnarowska y cols, 2014)

Wojnarowska y cols (2014) enumeraron las ventajas de estos materiales, propias de los líquidos iónicos comentadas con anterioridad a las que hay que sumar la posibilidad de crear materiales con distintas estructuras y propiedades y su fabricación es más barata y respetuosa con el medio ambiente en comparación con la del Nafion.

1.3.3 Catalizador

Junto a la membrana, el catalizador es uno de los materiales más importantes en una PEMFC ya que influye en la cinética y el rendimiento global. Generalmente se usa platino como catalizador lo cual supone un coste elevado. Es por ello que se están buscando catalizadores más económicos y formas de reducir la cantidad usada.

En los artículos de Carrette y cols (2001), Liu y cols (2013) y Chen y cols (2011) encontramos que existen dos formas de incorporar el catalizador a la MEA: en la GDL o en la membrana. En ambos casos se deposita una tinta catalítica sobre una base.

Cuando se incorpora a la GDL se le llama electrodo de difusión gaseosa (GDE, *Gas Diffusion Electrode*). La GDE tiene como base la capa de difusión de gases (GDL) donde se deposita el catalizador soportado en carbono y, a veces, un aglutinante para mantener a la estructura compactada. La Figura 13 muestra una GDE.

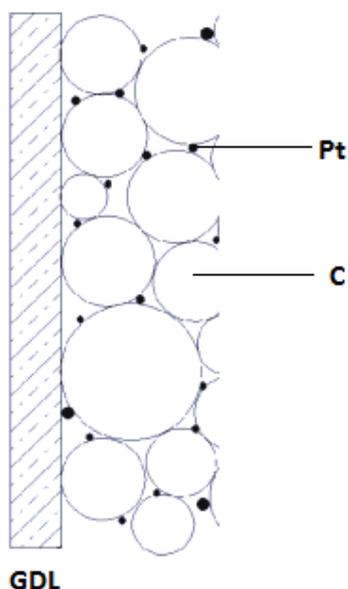


Figura 13: Estructura de una GDE (Carrette y cols, 2001)

La otra opción es cubrir a la membrana con una capa de catalizador, creándose la CCM (*Catalyst Coated Membrane*). Para esta opción la base será la propia membrana sobre la que se añadirán las capas de catalizador.

Respecto a la tinta catalítica, ésta suele estar formada por los siguientes componentes:

- Catalizador: generalmente platino sobre un soporte de carbono.
- Ionómero: es el aglutinante y agente conductor. Se usa una disolución de Nafion para aumentar las zonas de reacción y por su buena conductividad.
- Disolvente: es el agente para mezclar los componentes sin perder las propiedades de los mismos. El disolvente se elimina durante la fabricación de la CCM.

Litster y McLean (2004) indicaron los escenarios que se pueden dar respecto a la concentración de Nafion o cualquier otro ionómero a la hora de fabricar una CCM, esto se puede ver en la Figura 14.

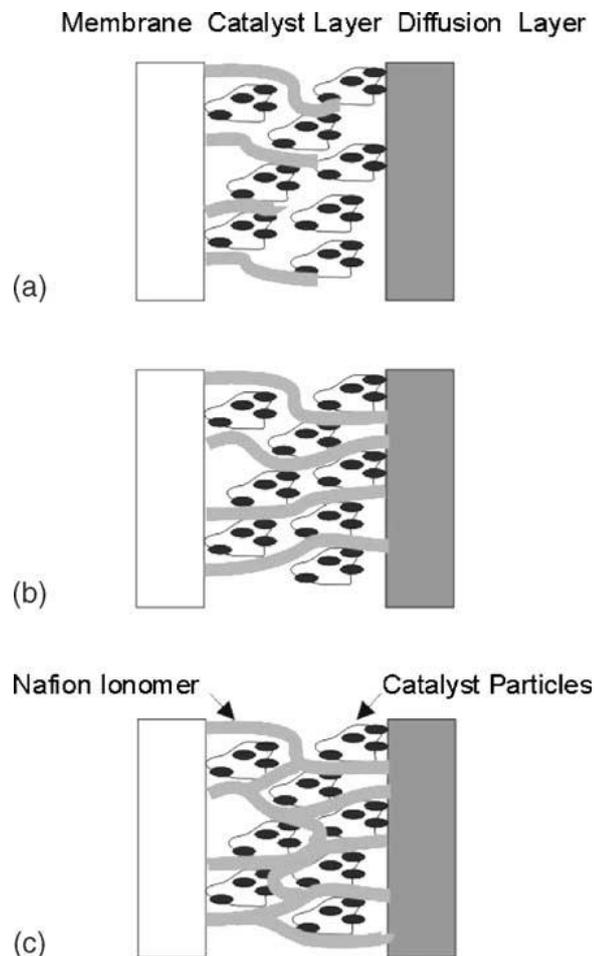


Figura 14: Escenarios en la capa de catalizador: (a) Poco Nafion (b) Composición óptima (c) Demasiado Nafion (Litster y McLean, 2004)

Se observa una situación de compromiso con el ionómero: si hay poco no habrá una buena conexión entre el catalizador y la membrana, en cambio, si hay demasiado las partículas de catalizador quedarán aisladas.

1.4 OBJETIVOS

Este proyecto está basado en el trabajo del grupo Procesos Avanzados de Separación del Departamento de Ingenierías Química y Biomolecular de la Universidad de Cantabria que demostró el potencial de los líquidos iónicos polimerizados para su uso en pilas de combustible. Los objetivos de este proyecto son los siguientes:

- Sintetizar membranas basadas en líquidos iónicos polimerizable para su uso en pilas de combustible de intercambio de protones.
- Desarrollo de una metodología para la deposición de catalizador sobre la superficie de diferentes componentes internos de la pila: capa de difusión gaseosa y electrolito.
- Estudio del rendimiento de los diferentes electrolitos y métodos de deposición.

Las etapas seguidas para alcanzar los objetivos son las siguientes:

- Fabricación de CCM: usando membranas basadas en el líquido iónico sobre las que se depositó el catalizador y posteriormente se añadió la capa de difusión gaseosa. A continuación se procedió a la caracterización del rendimiento en la pila bajo diferentes condiciones.
- Fabricación de GDE: se depositó el catalizador sobre la capa de difusión gaseosa y posteriormente se añadió a la membrana de Nafion o del líquido iónico. A continuación se procedió a la caracterización del rendimiento en la pila bajo diferentes condiciones.
- Uso de GDE comerciales: se añadieron GDE comerciales a la membrana de Nafion o de líquido iónico. A continuación se procedió a la caracterización del rendimiento en la pila bajo diferentes condiciones.

Las variables manejadas para caracterizar el rendimiento de las diferentes MEA fueron las siguientes:

- Caudal de los gases reactivos: 300 ml/min para el hidrógeno y 500 ml/min para el aire.
- Temperatura en la pila: 25 ó 60 °C.
- Humedad de los gases reactivos: con y sin aporte externo de humedad.

Para poder comparar los resultados de las diferentes alternativas se fijó la carga de catalizador en 0.5 mg Pt/cm².

2. METODOLOGÍA

2.1 MATERIALES

Para sintetizar las membranas basadas en líquido iónico se usó el 1-(4-sulfobutil)-3-vinilimidazolio trifluorometanosulfonato ($[\text{HSO}_3\text{-BVIm}][\text{OTf}]$) como monómero, glicerol dimetacrilato (SigmaAldrich, mezcla de isómeros, 85%) como crosslinker y 2-hidroxi-2-metil propiofenona (Sigma-Aldrich, 97%) como fotoiniciador. Estos componentes se pueden ver en la Figura 15. El monómero fue sintetizado siguiendo el procedimiento descrito por Díaz y cols. (2013).



Figura 15: Componentes usados en las membranas basadas en líquido iónico. De izquierda a derecha, $[\text{HSO}_3\text{-BVIm}][\text{OTf}]$, 2-hidroxi-2-metil propiofenona y glicerol dimetacrilato.

Respecto a las membranas comerciales, se usaron membranas de Nafion 212 (IonPower) durante los experimentos. Estas membranas necesitan ser pretratadas para su posterior uso por lo que se prepararon disoluciones de ácido clorhídrico (0.5 M) y de peróxido de hidrógeno (3% w/w).

Durante la preparación de la tinta catalítica se usaron los compuestos que aparecen en la Figura 16:

- Catalizador: platino sobre carbono grafitizado (Aldrich Chemistry, 20% wt. loading).
- Ionómero: disolución de Nafion al 20% (DuPont, D2020 Nafion solution). Actúa de aglutinante entre los componentes y facilita la transferencia de protones entre los centros activos de los electrodos y el electrolito.
- Disolvente: isopropanol (Scharlau, extra pure). Actúa como vehículo del catalizador y del aglutinante para su deposición mediante aerógrafo.



Figura 16: Componentes de la tinta catalítica. De izquierda a derecha, platino sobre carbono grafitizado, disolución de Nafion e isopropanol

2.2 ACONDICIONAMIENTO DE LAS MEMBRANAS DE NAFION

Las membranas comerciales de Nafion necesitan un pretratamiento para asegurar que todos los grupos sulfónicos están en forma protonada. El pretratamiento se detalla a continuación:

- Colocar una muestra de membrana en un recipiente con la disolución de peróxido de hidrógeno y calentar a 80 °C durante una hora.
- Limpiarla con agua desionizada y sumergirla en un recipiente con agua desionizada
- Introducir la membrana en la disolución de ácido clorhídrico a 80 °C durante una hora
- Limpiar repetidas veces con agua desionizada y almacenar en una placa Petri con agua desionizada para su posterior uso

La Figura 17 muestra una membrana de Nafion pretratada.

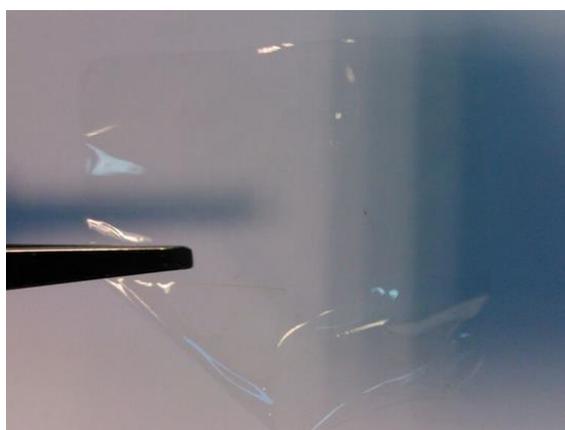


Figura 17: Nafion pretratado

2.3 PREPARACIÓN DE LAS MEMBRANAS DE LÍQUIDO IÓNICO

El método seguido para la fabricación de las membranas es el propuesto por Díaz y cols. (2015). El monómero usado en el artículo es el 1-(4-sulfobutil)-3-vinilimidazolio trifluorometanosulfonato ($[[\text{HSO}_3\text{-BVIm}][\text{TfO}]$) donde el catión de imidazolio proporciona estabilidad electroquímica, el anión TfO presenta conductividad iónica alta, el grupo sulfónico mejora el transporte de protones y el grupo vinilo permite la polimerización. Durante la polimerización también se usaron glicerol dimetacrilato para mejorar las propiedades mecánicas del polímero y 2-hidroxi-2-metil propiofenona como iniciador de la reacción de polimerización. Las Figuras 18, 19 y 20 muestran la estructura de las especies usadas.

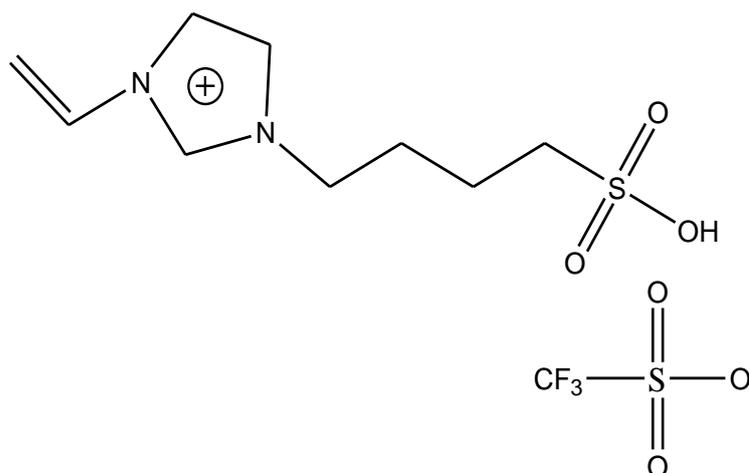


Figura 18: Estructura del monómero empleado ($[[\text{HSO}_3\text{-BVIm}][\text{TfO}]$) (Díaz y cols, 2015)

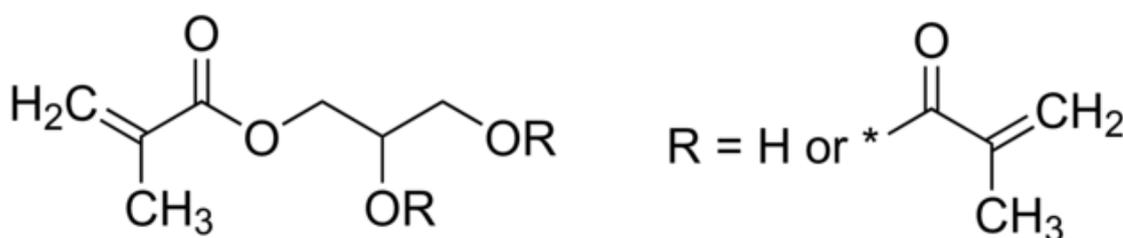


Figura 19: Estructura del crosslinker (glicerol dimetacrilato) (Sigma-Aldrich)

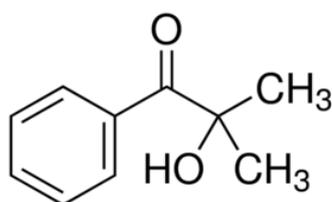


Figura 20: Estructura del fotoiniciador (2-hidroxi-2-metil propiofenona) (Sigma-Aldrich)

Para la síntesis de la membrana en un vial se mezcla una cantidad de monómero (0.45 g) a las que se le añade un 2% de fotoiniciador y un 5% de crosslinker.

La mezcla resultante se expande sobre una superficie de Teflón de 3.5 x 3.5 cm y se expone a luz UV de 354 nm durante 30 minutos. La Figura 21 muestra el equipo usado

para llevar a cabo la fotopolimerización mientras que la Figura 22 corresponde a una membrana fabricada mediante esta técnica.



Figura 21: Equipo usado para realizar la fotopolimerización. KAIS



Figura 22: Membrana de $[\text{HSO}_3\text{-BVIIm}][\text{TfO}]$

2.4 DEPOSICIÓN DE CATALIZADOR

Se evaluaron dos formas de depositar el catalizador: recubrir la membrana con una capa de catalizador (fabricación de la CCM) y depositarlo sobre la capa de difusión creándose la GDE.

Para la síntesis de la tinta catalítica, el contenido en sólidos totales (catalizador y Nafion puro) representa aproximadamente el 2 wt%, donde el 60 wt% corresponde al catalizador y el 40 wt% restante al Nafion puro.

Una vez se han mezclado los componentes, se lleva la tinta a un baño de ultrasonidos (Fisher Scientific FB 15050) durante 30 minutos para mezclarlos adecuadamente. Las Figuras 23 y 24 muestran el baño de ultrasonidos usado y la tinta catalítica obtenida respectivamente.



Figura 23: Baño de ultrasonidos



Figura 24: Tinta catalítica

2.4.1 Fabricación de la CCM

Para fabricar la CCM se coloca la membrana sobre un marco metálico con un área de 6.25 cm^2 que servirá de patrón. A continuación se realiza la deposición de la tinta catalítica sobre la superficie de la membrana mediante un aerógrafo. Cabe destacar que la deposición del catalizador se realizará sobre la superficie de la membrana previamente calentada a 70°C para favorecer la evaporación del isopropanol.

Una vez terminada la deposición de catalizador se añaden las GDL de 5 cm^2 .

La Figura 25 muestra las herramientas usadas para esta etapa.

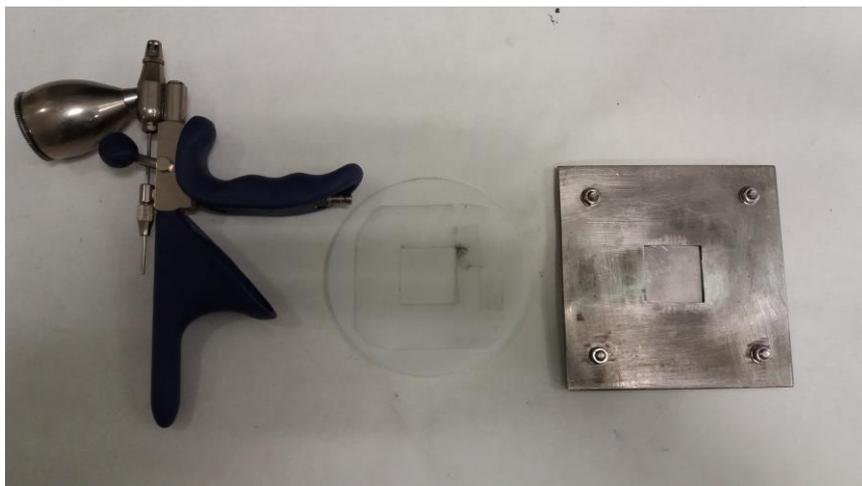


Figura 25: Herramientas usadas para le deposición de catalizador. De izquierda a derecha, aerógrafo, planchas de PTFE y marco metálico

En la Figura 26 se puede apreciar el aspecto de una CCM.



Figura 26: Membrana de líquido iónico con catalizador depositado

2.4.2 GDE

Respecto las GDE se evaluaron dos alternativas: usar GDEs comerciales y fabricarlas en el laboratorio. A la hora de hacer las GDEs propias se siguió el mismo procedimiento que en la fabricación de la CCM salvo por el hecho de depositar el catalizador sobre una GDL en vez de sobre una membrana. En ambos casos la carga de catalizador fue de 0.5 mg Pt/cm^2 .

Una vez se tienen las GDE ya sean comerciales o propias se las une a la membrana para formar la MEA.

2.5 SISTEMA EXPERIMENTAL

Para la caracterización de las MEA obtenidas se usaron los siguientes equipos:

- Pila de combustible de intercambio de protones (Baltic Fuel Cell, qcF 25/100, 5 cm^2 de área activa).
- Carga electrónica (Höcherl & Hackl GmbH, ZS Electronic Load).
- Controlador de caudal (Iberfluid, IB-32)
- Controlador de temperatura

- Manómetros y válvulas de presión
- Placas calefactoras
- Borboteadores
- Vasos de precipitados

La Figura 27 muestra el sistema experimental usado y la Figura 28 un diagrama del mismo:

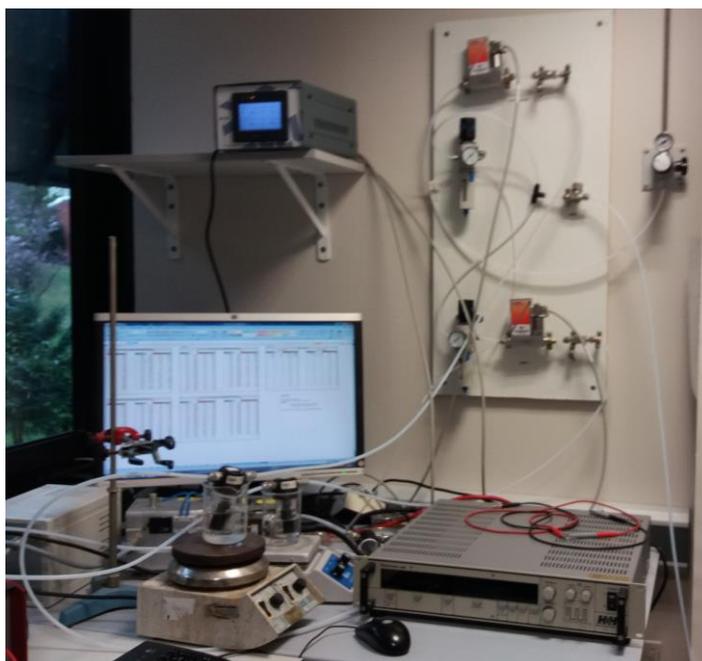


Figura 27: Sistema experimental

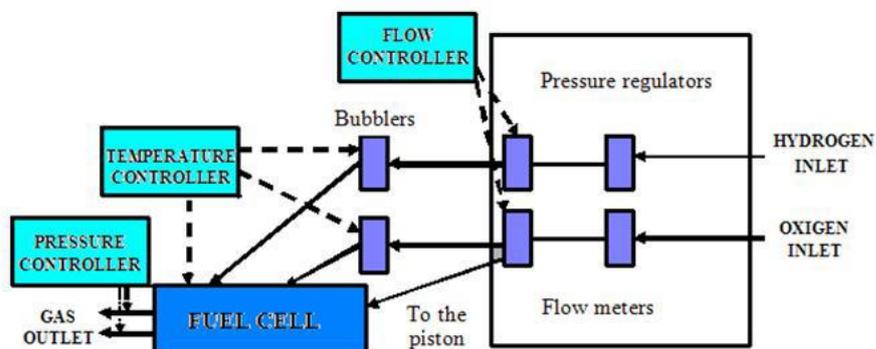


Figura 28: Esquema del sistema experimental (Claver, 2014)

La pila de combustible es el elemento principal del sistema mientras que la carga electrónica permite medir los valores de intensidad y voltaje necesarios para realizar las curvas de polarización y potencia. El resto de componentes del sistema son equipos auxiliares usados para modificar y controlar las variables del sistema.

Las Figuras 29 y 30 muestran la pila y la carga electrónica respectivamente.



Figura 29: PEMFC (balticFuelCells GmbH)



Figura 30: Carga electrónica (Höcherl & Hackl GmbH)

2.6 CARACTERIZACIÓN DE LAS MEA

En primer lugar introducimos nuestra MEA en el área activa de la pila. A continuación establecemos los correspondientes valores de temperatura, caudal de hidrógeno, caudal de aire y presión. Si el experimento se realiza con gases humidificados se ha de añadir agua desionizada en los borboteadores. Por último, la pila de combustible se deja en circuito abierto durante 30 minutos con el fin de que se estabilice.

A continuación se fija el voltaje a 0.3 V durante 15 min para que el agua generada hidrate a la membrana y después se empiezan a tomar pares de valores de voltaje e intensidad. El barrido de potenciales se hace desde el valor a circuito abierto (OCV) bajando 50 mV hasta llegar a los 0.15 V, permitiendo la estabilización del sistema entre cada punto.

3. RESULTADOS

3.1 NATURALEZA DEL ELECTROLITO

Para evaluar esta alternativa se compararán los resultados de una membrana de Nafion frente a una de líquido iónico polimerizado con y sin aporte externo de humedad y a diferentes temperaturas, manteniendo constantes los caudales. En ambos casos se usaron GDE comerciales para formar la MEA. Las Figuras 31 y 32 muestran las curvas de polarización sin aporte externo de humedad y con aporte de humedad, respectivamente.

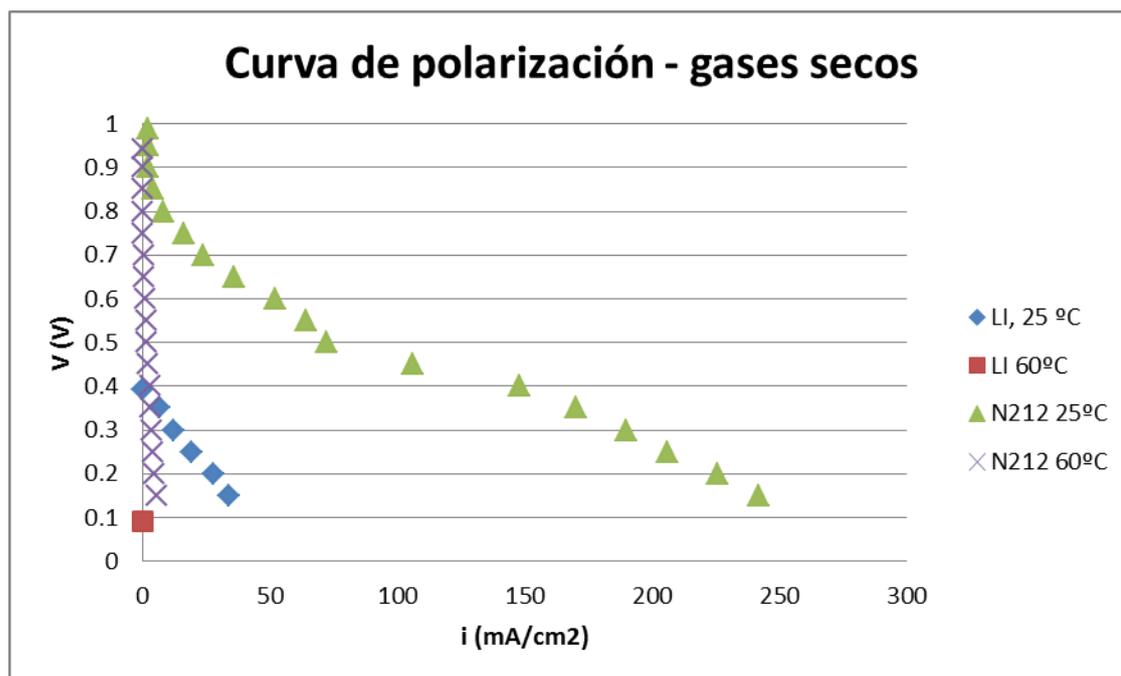


Figura 31: Curva de polarización de las diferentes MEA analizadas sin aporte externo de humedad

La Tabla 2 recoge las densidades de potencia máximas generadas en la pila en estas condiciones:

Tabla 2: Densidades de potencia máximas generadas usando gases secos

Electrolito usado	Potencia máxima (mW/cm ²)	
	25°C	60°C
[HSO3-BVIm][TfO]	5.52	0.02
Nafion	59.5	1.13

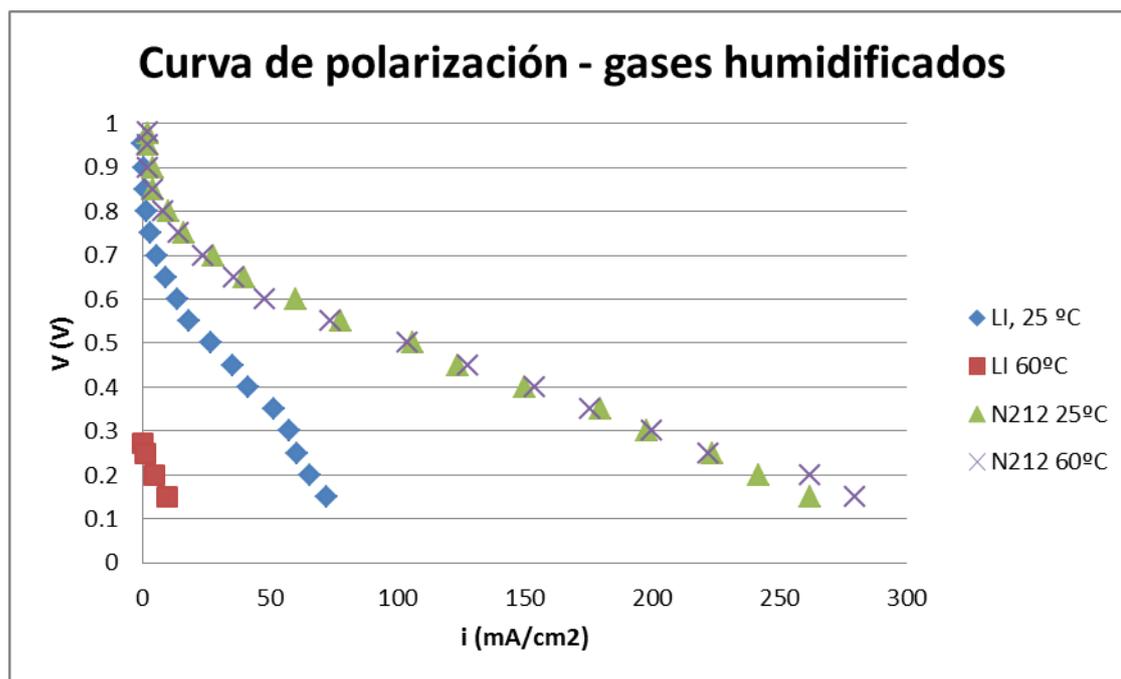


Figura 32: Curva de polarización de las diferentes MEA analizadas con aporte externo de humedad

La Tabla 3 recoge las densidades de potencia máxima generadas usando gases humidificados:

Tabla 3: Densidades de potencia máxima generadas usando gases humidificados

Electrolito usado	Potencia máxima (mW/cm ²)	
	25°C	60°C
[HSO ₃ -BVIm][TfO]	17.99	1.44
Nafion	63	61.6

En vista de los resultados se puede observar que cuando no hubo aporte externo de humedad se obtuvieron los rendimientos más bajos. Esto es debido a que el agua tiene un papel determinante en el transporte protónico a través del electrolito, influyendo por lo tanto en la conductividad iónica y en el rendimiento de la pila de combustible. Por otra parte, al aumentar la temperatura se observa que el rendimiento en la pila de combustible disminuyó significativamente debido a que parte del agua atmosférica absorbida por la membrana comenzó a evaporarse lo que provoca una caída de la conductividad iónica y del rendimiento en la pila.

Respecto a la potencia generada, usando Nafion se consiguió una potencia máxima más de 10 veces superior a la ofrecida por el líquido iónico polimerizado. Esta diferencia tan significativa puede ser atribuida al pretratamiento que requiere el Nafion ya que necesita ser almacenado en agua mientras que el líquido iónico no requiere de ningún pretratamiento, pudiéndose utilizar directamente en la pila una vez se ha sintetizado. Además las propiedades mecánicas de la membrana de Nafion son superiores a las de la membrana basada en líquido iónico polimerizado, lo que resulta en un mejor rendimiento en la pila de combustible, especialmente al trabajar con los gases humidificados.

Cuando hubo aporte externo de humedad en el sistema el rendimiento mejoró, especialmente en el caso del líquido iónico. Respecto al Nafion se obtuvieron rendimientos similares los conseguidos al no humidificar los gases a 25°C ofreciendo potencias máximas del orden de 60 mW/cm². Este comportamiento es debido al procedimiento de pretratamiento de la membrana, por el que se almacena la membrana en agua desionizada siendo capaz de retener este contenido de agua durante los posteriores experimentos en condiciones anhidras.

Aunque a 60°C sería esperable obtener mejor rendimiento esto no fue así debido a que existe una situación de compromiso con la temperatura: al aumentar se mejora la cinética del proceso, sin embargo, el incremento de la temperatura produce la bajada de conductividad por la pérdida de agua comentada anteriormente. Además de la pérdida de conductividad, al aumentar la temperatura la membrana pierde propiedades mecánicas y se observa un mayor reblandecimiento de la misma, provocando una mayor permeabilidad del combustible hidrógeno del ánodo al cátodo (fenómeno conocido como crossover). Este proceso resulta en un menor rendimiento en la pila de combustible, puesto que parte del hidrógeno pasa al cátodo sin oxidarse mientras que en el cátodo se está produciendo una competición por los centros activos del catalizador con el oxígeno.

Para comprobar la influencia del espesor de la membrana basada en líquido iónico polimerizado en el crossover, se evaluó el rendimiento de dos membranas con diferente espesor (243 y 420 μm) en las mismas condiciones que la usada anteriormente. En ambos casos se usaron GDEs comerciales para formar la MEA. Las Figuras 33 y 34 muestran los resultados obtenidos.

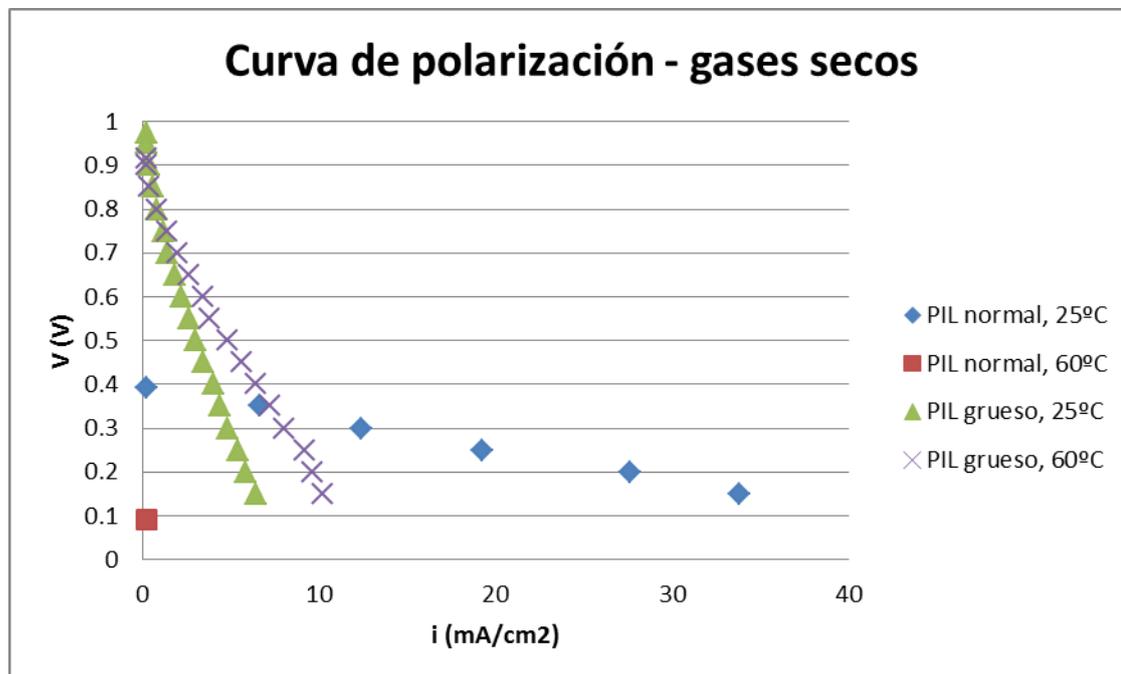


Figura 33: Curva de polarización de las MEA basadas en el líquido iónico con diferentes espesores, usando gases secos

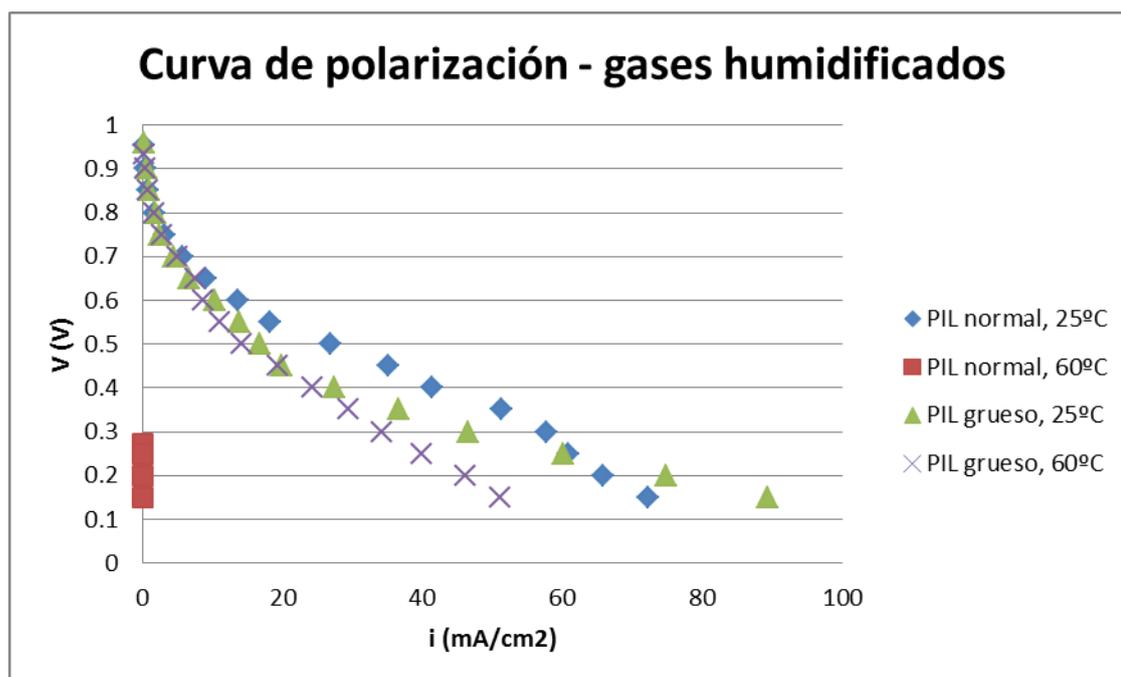


Figura 34: Curva de polarización de las MEA basadas en el líquido iónico con diferentes espesores, usando gases humidificados

Cuando se trabaja con gases secos, el crossover en la membrana con menor espesor es muy importante ya que sus valores de potencial a circuito abierto (OCV) a las temperaturas estudiadas son bajos (0.39 a 25°C y 0.1 a 60°C) mientras que la membrana con mayor espesor se ve poco afectada por este fenómeno, ya que sus valores de OCV son de 0.97 V a 25°C y 0.92 V a 60°C.

En el trabajo de Vilekar y Datta (2009) se explica que el efecto del crossover de hidrógeno resulta en valores bajos de OCV debido a que el hidrógeno que atraviesa la membrana compite por los centros activos del catalizador en el cátodo, provocando una disminución del potencial.

Sin embargo, los valores de intensidad obtenidos con la membrana de mayor espesor son más bajos que los de la membrana de menor espesor a 25°C debido a que al aumentar el espesor de la membrana aumenta el valor de resistencia protónica de la misma por lo que la intensidad obtenida disminuye.

Respecto al caso de usar gases humidificados vemos que a 25°C los valores de OCV son muy similares para las dos membranas, siendo de 0.95 V para la membrana de menor espesor y 0.96 V para la membrana con mayor espesor. Sin embargo, al aumentar la temperatura el valor de potencial a circuito abierto en la membrana de menor espesor disminuye hasta 0.27 V mientras que el de la membrana de mayor espesor es de 0.93 V. Este comportamiento es debido a que un aumento de la temperatura provoca una mayor fluidez en la membrana favoreciendo el crossover de hidrógeno, siendo este efecto más destacable para la membrana de menor espesor. De entre todas las membranas estudiadas, la membrana de menor espesor a 25°C es la que mejor rendimiento ofrece debido a la situación de compromiso existente entre el espesor y la resistencia eléctrica comentada en el párrafo anterior.

3.2 MÉTODO DE DEPOSICIÓN

En este caso se evaluaron electrolitos de líquido iónico polimerizado con diferentes formas de deposición del catalizador: usando GDEs comerciales, GDEs propias y depositando el catalizador sobre la membrana, creándose la CCM. También se analizó la influencia del aporte externo de humedad y de la temperatura en el rendimiento de la pila para cada uno de los métodos de deposición estudiados.

La Figura 35 muestra la curva de polarización de las MEA sin humidificar los gases.

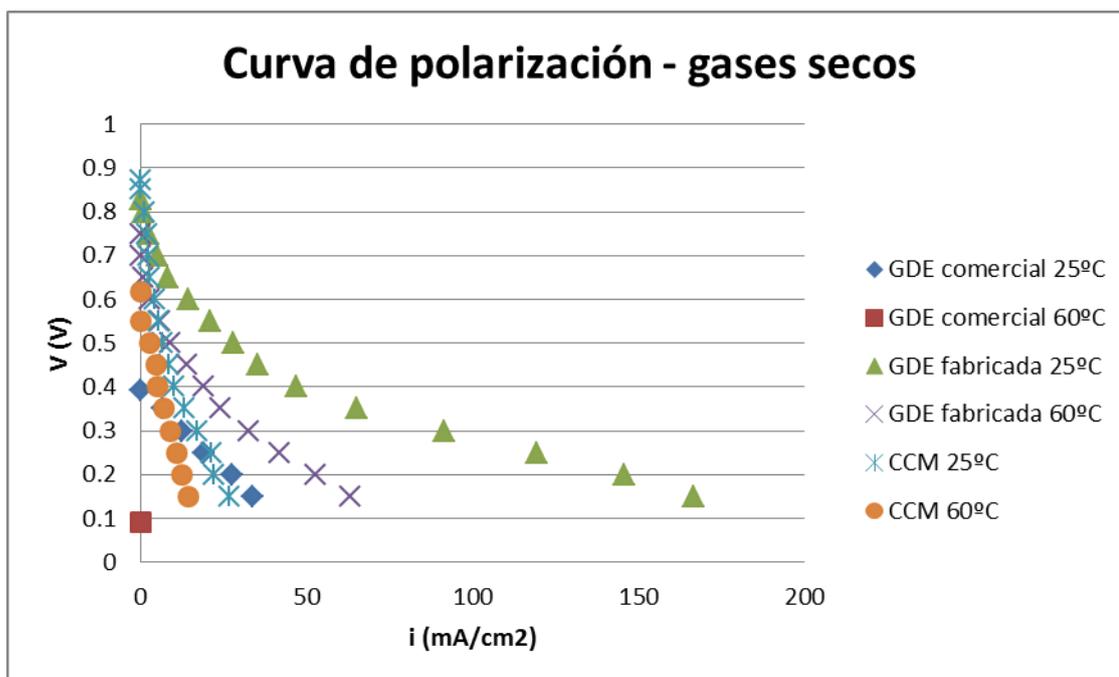


Figura 35: Curva de polarización para evaluar el método de deposición sin aporte de humedad

La Tabla 4 muestra las densidades de potencia máxima generadas sin humidificar los gases.

Tabla 4: Densidades de potencia máxima generadas para las diferentes MEA usando gases sin humidificar

MEA	Potencia máxima (mW/cm^2)	
	25°C	60°C
LI + GDE comercial	5.52	0.02
LI + GDE fabricada	29.85	10.56
CCM + GDL	5.35	0.53

Respecto a los resultados obtenidos sin humidificación, en todos los casos el rendimiento disminuye al subir con la temperatura debido a la evaporación del contenido en agua del electrolito tal como ha sido comentado anteriormente.

Los mejores resultados se consiguieron al depositar el catalizador sobre la GDL (GDE fabricada) a ambas temperaturas.

En la Figura 36 se muestran los resultados obtenidos para las mismas MEA usando gases humidificados.

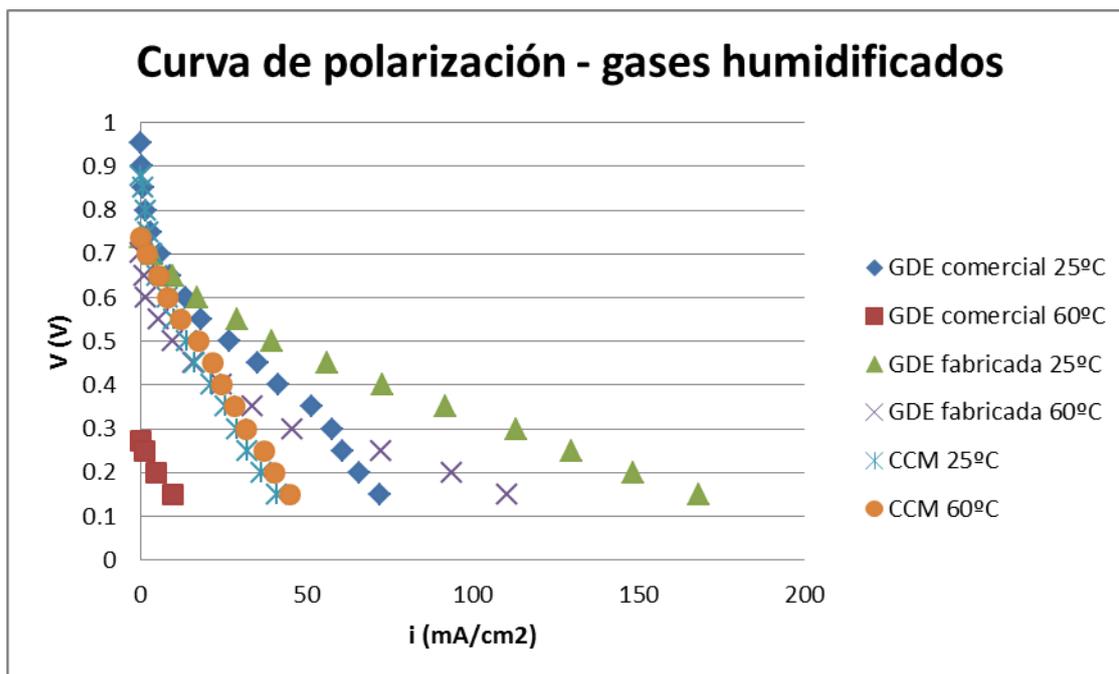


Figura 36: Curva de polarización para evaluar el método de deposición sin aporte de humedad

La Tabla 5 muestra las densidades de potencia máxima generadas al usar gases humidificados con las diferentes MEA.

Tabla 5: Densidades de potencia máxima generadas para las diferentes MEA usando gases humidificados

MEA	Potencia máxima (mW/cm ²)	
	25°C	60°C
LI + GDE comercial	17.99	1.44
LI + GDE fabricada	34.02	18.76
CCM + GDL	8.96	1.98

Al igual que en el caso anterior, los mejores resultados a ambas temperaturas los ofrece la GDE fabricada. Además, al igual que sucedía con los gases sin humidificar, esta metodología es la que menos se ve influenciada negativamente por el efecto de la temperatura debido a su mejor gestión de la humedad.

Si se comparan los resultados con gases con y sin humedad externa, el mayor incremento en el rendimiento al trabajar con gases humidificados lo ofrece la GDE comercial, puesto que a 25°C casi triplica su potencia máxima.

Respecto a la CCM, los resultados tan bajos obtenidos se deben al método de depositar el catalizador que provoca que no haya un buen contacto entre los distintos elementos lo que resulta en una pérdida de rendimiento. Además, debido al procedimiento de deposición de catalizador, la membrana de líquido iónico polimerizado ha podido quedar dañada durante esta metodología.

4. CONCLUSIONES

Los objetivos de este trabajo son la síntesis de electrolitos basados en líquidos iónicos polimerizables para pilas de combustible de intercambio protónico y el desarrollo de la metodología para depositar el catalizador sobre diferentes elementos internos de la pila, capa de difusión gaseosa y electrolito.

Con este propósito, se ha estudiado el rendimiento de los diferentes electrolitos y métodos de deposición y se hizo una comparación con las alternativas comerciales. La membrana comercial usada fue el Nafion 212 mientras que se usaron GDE comerciales como alternativa para el método de deposición.

El monómero utilizado para la síntesis del electrolito basado en líquido iónico polimerizable fue el 1-(4-sulfobutil)-3-vinilimidazolio trifluorometanosulfonato ($[\text{HSO}_3\text{-BVIm}][\text{OTf}]$) debido a su buena conductividad protónica y estabilidad electroquímica. El monómero se polimerizó mediante luz UV, empleando glicerol dimetacrilato como entrecruzador de cadenas poliméricas para mejorar las propiedades mecánicas y 2-hidroxi-2-metil propiofenona como fotoiniciador de la polimerización.

Respecto a la deposición del catalizador, se preparó una tinta catalítica y se depositó mediante un aerógrafo sobre la superficie de la capa de difusión gaseosa para formar la GDE o sobre la membrana formándose la CCM. Una vez depositado el catalizador se formaron las diferentes MEAs; para ello se unieron las GDE a la membrana o las GDL a la CCM.

Cuando se analizó la naturaleza del electrolito se observó que los mejores rendimientos los ofrecía la membrana de Nafion, obteniéndose potencias máximas superiores a las del líquido iónico polimerizado en los diferentes escenarios de humedad y temperatura. También se observó que al humidificar los gases el rendimiento del electrolito basado en líquido iónico polimerizable mejoró de forma significativa, mientras que en la membrana de Nafion apenas se observaron cambios. El aumento de la temperatura provocó una disminución del rendimiento, siendo más notable cuando no se humidificaron los gases. La diferencia entre el rendimiento de la membrana de Nafion frente al de la del líquido iónico se debe a que las propiedades mecánicas de la primera son superiores a las de la segunda. Además, se observó que al aumentar la temperatura la membrana de líquido iónico polimerizable se ablandó, lo que provocó que parte del hidrógeno pase a través de la membrana sin reaccionar, fenómeno conocido como crossover. Para comprobar cómo influye el espesor de la membrana de líquido iónico en el crossover se estudió el rendimiento de dos membranas de diferente espesor. Las membranas de mayor espesor presentaban mayor valor de voltaje a circuito abierto y, por lo tanto menor permeabilidad al hidrógeno, mientras que las de menor espesor ofrecían mejores rendimientos.

Para evaluar el método de deposición se compararon los resultados MEAs con membrana de líquido iónico polimerizado usando GDEs comerciales, depositando el catalizador sobre la GDL (GDE fabricada) y sobre la membrana (CCM). Cuando no hubo aporte externo de humedad la MEA con el catalizador depositado sobre la GDL es la que ofreció un mejor rendimiento a ambas temperaturas debido al buen contacto entre los elementos internos, mientras que el resto de alternativas tuvieron rendimientos similares, al igual que sucedió con los gases secos, cuando se utilizaron gases humidificados la MEA con el catalizador depositado sobre la GDL ofreció los mejores

rendimientos siendo mayores que en el caso anterior. El mayor incremento en el rendimiento se obtuvo con la GDE comercial que llegó a triplicar su valor de potencia máxima respecto al caso de no humidificar los gases. Por último, los bajos rendimientos alcanzados con la CCM se deben a un contacto deficiente entre la membrana y el catalizador y además, ésta pudo verse afectada irreversiblemente por el procedimiento de deposición del catalizador.

Durante este trabajo se ha encontrado que existen varias situaciones de compromiso entre las variables que afectan al rendimiento global de la pila de combustible. La temperatura mejora la cinética de las reacciones de oxidación-reducción pero también hace que parte del agua contenida en la membrana se evapore, disminuyendo la conductividad y el rendimiento en la pila de combustible. Por último, al aumentar el espesor de la membrana basada en líquido iónico polimerizado se mejoran las propiedades mecánicas, es capaz de retener más agua atmosférica y disminuye el crossover de hidrógeno, sin embargo, aumenta la resistencia protónica del electrolito dando lugar a una disminución del rendimiento.

CONCLUSIONS

The objectives of this work are the synthesis of electrolytes based on polymerizable ionic liquids for their use in proton exchange membrane fuel cells and the development of a methodology for the catalyst deposition on different elements of the cell, i.e. gas diffusion layer and the electrolyte.

For this purpose, the performance of various electrolytes and deposition methods have been studied and compared to commercial alternatives. The commercial membrane used was Nafion 212 and commercial gas diffusion electrodes (GDE) were used as deposition alternative.

The monomer used for the synthesis of the electrolyte was 1-(4-sulfobutyl)-3-vinylimidazolium trifluoromethanesulfonate ($[\text{HSO}_3\text{-BVIm}][\text{OTf}]$) due to its high proton conductivity and electrochemical stability. The monomer was polymerized by using UV light, glycerol dimethacrylate was used as crosslinker and 2-hydroxi-2-methylpropiophenone was the initiator of the polymerization.

Regarding the catalyst deposition, a catalytic ink was prepared and the deposition was carried out by using an airbrush. The GDE was prepared depositing the catalyst over the surface of the gas diffusion layer and the CCM was prepared when the process was carried out on the surface of the membrane.

When the nature of the electrolyte was analyzed, it was observed that the best performances corresponded to Nafion membranes which offered maximum power densities higher than those obtained with ionic liquid electrolytes in the different conditions. It was also observed that the performance of the ionic liquid membrane was increased when the inlet gases were humidified while the performance of the Nafion membranes did not change significantly. The increase of the temperature resulted in a decrease of the performance and it was more important when the gases were not humidified. The difference between Nafion and ionic liquid performances was because Nafion membranes have better mechanical properties than those based on ionic liquid. Furthermore, when the temperature was increased the polymerizable ionic liquid membrane was softened which caused that hydrogen passed through the membrane without reacting, a phenomenon known as crossover. In order to analyze the influence of the membrane thickness in the crossover, two membranes of different thickness were prepared. Thicker membrane had higher open circuit voltage value and lower hydrogen permeability while those with lower thickness offered better performances.

In order to analyze the catalyst deposition method, different assemblies based on polymerized ionic liquid were synthesized: MEAs using commercial GDEs, depositing the catalyst on the GDL (fabricated GDE) and depositing the catalyst on the membrane (CCM). The best performance when gases were not humidified was offered by the fabricated GDE due to the good contact of the different internal elements of the fuel cell, while the rest of alternatives had similar performances. When the gases were humidified, the fabricated GDE also offered the best performances and they were higher than that obtained with dry gases. The most significant increase was obtained with the commercial GDE which reached a maximum power density three times larger than that obtained with dry gases. Finally, the performances of the CCM were low due to the poor

contact between the membrane and the catalyst layer. Moreover, the membrane could have been irreversibly damaged during the catalyst deposition.

During this work some trade-off situations have been found. Temperature enhances the reaction kinetic but it also causes the evaporation of the water content of the membrane which results in a decrease of the conductivity and performance. Finally, increasing the thickness of the membranes based on polymerized ionic liquid improves the mechanical properties, is able to retain more atmospheric water and decreases the effect of the hydrogen crossover; however it increases the proton resistance resulting in a decrease of the performance.

5. BIBLIOGRAFÍA

- balicFuelCells GmbH.2008. qCf. [Consulta: 8 febrero 2017]. Disponible en: <http://www.balticfuelcells.de/qcfE.html>
- British Petroleum. 2016. BP Statistical Review of World Energy 2016.
- Chen et al. 2011. A review on non-precious metal electrocatalysts for PEM fuel cells. *Energy & Environmental Science*, **4**, pp. 3167-3192
- Claver Sánchez, A. 2014. *Novel Functionalized Membranes in Fuel Cells Development*. Directores: Ortiz, A; Díaz. M. Trabajo Fin de Grado. Universidad de Cantabria
- Crabtree et al. 2004. The Hydrogen Economy. *Physics Today*, **57**, pp. 39-44
- Díaz et al. 2013. Performance of PEMFC with new polyvinyl-ionic liquids based membranes as electrolytes. *International Journal of Hydrogen Energy*, **30**, pp. 1-8.
- Díaz, M. 2017. Development of new high-performance conductive membranes based on polymerized ionic liquids for their use in fuel cells. Ortiz, I. Ortiz, A. (dirs.). Tesis Doctoral, Universidad de Cantabria.
- Díaz, M. et al. 2015. Highly conductive electrolytes based on poly([HSO₃-BVIIm][TfO]/HSO₃-BMIm][TfO]) mixtures for fuel cell application. *International Journal of Hydrogen Energy*, **30**, pp. 1-9
- Díaz, M; Ortiz, A; Ortiz I. 2014. Progress in the use of ionic liquids as electrolytes in fuel cells. *Journal of Membrane Science*, **469** (2014), pp. 379-396.
- Garzón González, F. J. 2012. “Evaluación y desarrollo de pilas de combustible aplicando líquidos iónicos a PEMFC y DMFC”. Directores: Ortiz, A; Díaz. M. Proyecto Fin de Carrera. Universidad de Cantabria.
- Höcherl & Hackl GmbH. 2013. The Electronic Load, ZS Series. [Consulta: 8 febrero 2017]. Disponible en: <http://www.hoecherl-hackl.com/zs-series-266.html>
- IonPower. Nafion®. [Consulta: 16 febrero 2017]. Disponible en: <http://www.ion-power.com/index.html>
- L. Carrette, K. A. Friedrich and U. Stimming. 2001. Fuel Cell- Fundamentals and Applications. *Fuel Cells*, **1**, pp. 5-39.
- Litster, S. McLean. 2004. PEM Fuel Cell Electrodes. *Journal of Power Sources*, **130**, pp. 61-74
- Liu et al. 2013. Pt Alloy Electrocatalysts for Proton Exchange Membrane Fuel Cells: A Review. *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, **55**, pp. 255-288
- S. Srinivasan, L. Krishnan, C. Marozzi 2006. Fuel Cell Principles. En SRINIVASAN, SUPRAMANIAM (ed): Fuel Cells From Fundamentals to Applications. Springer, pp. 189 -233

- Sigma-Aldrich. Product specification: 2-Hydroxi-2-methylpropiophenone. [Consulta: 7 febrero 2017]. Disponible en: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/405655?lang=es®ion=ES>
- Sigma-Aldrich. Product specification: glycerol dimetacrilate, mixture of isomers. [Consulta: 7 febrero 2017]. Disponible en: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/436895?lang=es®ion=ES>
- Vilekar, S. A. Datta, R. 2009. The effect of hydrogen crossover on open-circuit voltage in polymer electrolyte membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, **195**, pp. 2241-2247
- Winter, M. Brodd, R.J. 2004. What are batteries, fuel cells and supercapacitors? *Chemical Reviews*, **104**, pp. 4245-4269
- Wojnarowska, A. et al. 2014. Conductivity Mechanism in Polymerized Imidazolium-Based Protic Ionic Liquid [HSO₃-BVIm][OTf]: Dielectric Relaxation Studies. *Macromolecules*, **47**, pp. 4056-4065
- Wu et al. 2008. Diagnostic tools in PEM fuel cell research: Part I Electrochemical techniques. *International Journal of Hydrogen Energy*, **33**, 1735-1746
- Yung Wang et al. 2011. A review of polymer electrolyte membrane fuel cell: Technology, applications and needs on fundamental research. *Applied Energy*, **88**, pp. 981-1007