

Escuela de Doctorado

PLAN DE INVESTIGACIÓN (PI) ¹

Título:

Membranas de intercambio iónico para baterías de flujo redox orgánico acuoso

Doctorando

Nombre:

Ivan Salmeron Sánchez

e-mail:

ivan.salmeron@uam.es

Director

Nombre:

Pilar Ocón Esteban

Institución:

Universidad Autónoma de Madrid

Co-Director

Nombre:

Juan Ramón Avilés Moreno

Institución:

juan.aviles@uam.es

Tutor

Nombre:

Fecha de Matrícula: 02/2020

Fecha: 12/02/2020

Tesis en cotutela: ☐ SI ☒ NO

Universidad:

Doctorado Industrial: ☐ SI ☒ NO

Empresa en que el doctorado está contratado:

¹ Este documento deberá tener una extensión orientativa de entre cinco y diez páginas, anexos aparte. No será necesaria la cumplimentación de los subapartados 3.1 y 3.2 en aquellos programas en los que las comisiones académicas así lo establezcan.

1. Antecedentes y estado actual del tema

Las baterías de Flujo Redox (RFB) han surgido recientemente como una alternativa para aplicaciones de almacenamiento de energía, como la integración de energías renovables debido a su capacidad de almacenar grandes cantidades de energía eléctrica durante períodos prolongados y liberarla rápidamente cuando sea necesario. Las características clave de este tipo de dispositivos incluyen escalabilidad, dimensionamiento, condiciones de operación a temperatura ambiente y vida útil durante largos ciclos de carga y descarga. Además, la densidad de voltaje/energía que se puede lograr en las baterías de flujo acuoso está limitada por la electrólisis del agua y la baja solubilidad de las especies electroactivas. Estas serán las responsables de las reacciones de carga/descarga de la batería de flujo. La membrana o separador tiene un doble propósito en los RFB: evitar el cruce entre las especies de catolitos y anolitos y permitir el transporte selectivo de iones portadores de carga, con el fin de realizar el cierre del circuito. La membrana ideal debe poseer una alta conductividad iónica (y eficiencia de voltaje, VE) y una buena capacidad de intercambio iónico (IEC), a la vez que debe mostrar un bajo trasvase de agua entre los tanques donde está alojado el electrolito y una baja permeabilidad a las especies activas redox, que presente una excelente estabilidad química, térmica y mecánica y sobre todo sea económica. Las membranas basadas en Nafion (membranas perfluorinadas) son las membranas de última generación utilizadas para RFB orgánicos de base acuosa. Sin embargo, el alto costo de esta membrana representa casi el 40% del costo total de la batería. El uso de membranas intercambiadoras de Nafion sigue siendo predominante y se ha extrapolado a las baterías de flujo acuosas orgánicas redox (AORFB) tanto en medios ácidos como alcalinos. No obstante, aún deben superarse las barreras técnicas y económicas para que aparezcan alternativas comerciales a estas membranas. El desarrollo de membranas de bajo costo y alto rendimiento es uno de los desafíos más importantes para todos los desarrollos de baterías de flujo redox y uno de los propósitos del proyecto HIGREEW donde se incluye el desarrollo de esta tesis doctoral.

1.1. Experiencia previa del Grupo de Investigación

El grupo de investigación dirigido por la Dra. Pilar Ocón de la Universidad Autónoma de Madrid tiene una amplia experiencia previa en el campo de las membranas poliméricas orgánicas en aplicaciones de pila de combustible polimérica profundizando en la búsqueda de nuevas membranas y síntesis de catalizadores que mejoran el funcionamiento de la pila de combustible de membrana polimérica. Varias tesis doctorales, proyectos de tesis fin de master y proyectos fin de grado se han llevado a cabo previamente en el grupo relacionado con este tema además de varios proyectos de investigación financiados realizados en los últimos 10 años. El grupo ha publicado numerosos artículos en revistas internacionales de alto índice de impacto y asistido a numerosos congresos.

2. Objetivos y planteamiento

El objetivo principal de esta tesis doctoral es obtener membranas de intercambio iónico poliméricas con propiedades mecánicas y químicas que mejoren las que se encuentran en la literatura y presenten un mejor rendimiento en una batería de flujo Acuosa Orgánica Redox en funcionamiento.

Para alcanzar este objetivo se comparará con los resultados disponibles en la bibliografía y se intentará mejorarlos tanto como sea posible. Se tratará de tener una comprensión más profunda de los mecanismos involucrados en la síntesis de las diferentes membranas y el efecto que tiene su composición estructural cuando opera en la batería de Flujo Redox acuosa orgánica.

Además como objetivo final se deberán acoplar los mejores componentes (electrolito orgánico, membrana y electrodos) desarrollados por otros grupos pertenecientes al proyecto HIGREEW, dentro de la batería con el diseño disponible optimizado debiendo presentar unas características apropiadas a los requisitos propuestos en el proyecto y pasando de escala laboratorio a escala industrial sin olvidar aspectos fundamentales como la eficiencia final del dispositivo en operación proporcionando el mayor número de ciclos posible al menor coste.

3. Metodología y plan de trabajo

Durante el desarrollo de toda la duración de la Tesis Doctoral, se llevará a cabo la búsqueda bibliográfica correspondiente sobre el tema de polímeros para membranas de intercambio para aplicarlas en el campo de la Electroquímica, tanto para aumentar el conocimiento personal como para conocer las últimas investigaciones realizadas y poder confiar en ellos para mejorar la preparación de nuestros materiales. Se comenzará caracterizando físico químicamente membranas comerciales proporcionadas por diferentes casas comerciales (FUMATECH, AMERSIL, SOLVAY...ect), con el fin de estudiar y proponer caminos de reacción capaces de modificar las mismas con arreglo a las dificultades que puedan presentar con la interacción de la materia activa orgánica desarrollada en el proyecto HIGREEW. Siempre teniendo en

cuenta aspectos relacionados con la alta eficiencia alta en el número de ciclos carga/descarga de la batería de flujo en operación.

Además se sintetizarán diferentes membranas y moléculas orgánicas para formar composites que serán también candidatos para la caracterización físico-química utilizando diferentes técnicas: reflectancia infrarroja atenuada (ATR-IR), espectroscopía Raman, carbono 13 y resonancia magnética nuclear de protones (NMR-C13 y NMR -H), microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) y espectrometría de masas (MS) medidas de propiedades mecánicas, estabilidad química, estudio de permeabilidad. Intercambio iónico, adsorción de agua e incremento de tamaño entre otros. También se realizarán estudios teóricos computacionales mediante DFT con el fin de realizar análisis de interacción entre la materia activa y las membranas de intercambio bajo estudio.

Para la consecución de los objetivos se llevarán a cabo las siguientes tareas:

- Tarea 1.1. Análisis de distintas membranas comerciales.
- Tarea 1.2. Obtención membranas composites de PBI y otros polímeros no perfluorinados, con distintos grupos cuaternarios. Y otras nuevas formulaciones de membranas poliméricas.
- Tarea 1.3. Evaluación de sus características tanto fisicoquímicas como su determinación estructural.
- Tarea 1.4. Evaluación en monocelda de las membranas simulando la futura batería.

3.1. Impacto previsto

A lo largo del desarrollo de esta tesis doctoral, se espera que sea capaz de superar las membranas reportadas mediante el uso de diferentes formulaciones de polímeros que proporcionan una buena conductividad iónica (ya sea intrínsecamente o después del tratamiento), manteniendo las propiedades mecánicas y la estabilidad adecuada para el correcto funcionamiento de la membrana. Dichas membranas se medirán en un dispositivo electroquímico que pueda conducir a una aplicación que pueda utilizar la sociedad. La capacidad innovadora radica en la preparación y el estudio de nuevas membranas que permiten el desarrollo de membranas poliméricas para baterías de flujo redox, de modo que esta tecnología se consolida como una opción de transición hacia un modelo de energía más sostenible y es aplicable a gran escala.

El grupo ha publicado bastantes artículos relacionados con este tema. Los resultados de esta investigación serán difundidos principalmente por publicaciones en revistas internacionales, además de exponerlos a conferencias nacionales e internacionales.

- [1] R. Escudero-Cid, M. Montiel, L. Sotomayor, B. Loureiro, E. Fatás, and P. Ocón, "Evaluation of polyaniline-Nafion® composite membranes for direct methanol fuel cells durability tests," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 40, no. 25, pp. 8182–8192, 2015.
- [2] S. D. Poynton, R. C. T. Slade, T. J. Omasta, W. E. Mustain, R. Escudero-Cid, P. Ocón, and J. R. Varcoe, "Preparation of radiation-grafted powders for use as anion exchange ionomers in alkaline polymer electrolyte fuel cells," *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, pp. 5124–5130, 2014.
- [3] M. Mamlouk, P. Ocon, and K. Scott, "Preparation and characterization of polybenzimidazole/diethylamine hydrogen sulphate for medium temperature proton exchange membrane fuel cells," *J. Power Sources*, vol. 245, pp. 915–926, 2014.
- [4] R. Escudero-Cid, J. C. Pérez-Flores, E. Fatás, and P. Ocón, "Degradation of DMFC using a New Long-Term Stability Cycle," *Int. J. Green Energy*, vol. 12, no. December, pp. 641–653, 2015.
- [5] R. E. Coppola, D. Herranz, R. Escudero-Cid, N. Ming, N. B. D'Accorsoc, P. Ocón, G. C. Abuin **TÍTULO:** Quaternized polybenzimidazole-crosslinked poly(vinylbenzyl chloride) as anion exchange membranes for alkaline electrolyzers. **REVISTA:** *Renewable Energy* (2020, 157, 71-81)
- [6] D. Herranz and P. Ocón. **TÍTULO:** Benzimidazole used as solid electrolyte material for fuel cells **REVISTA:** *Capítulo de Libro. BOOK TITLE: Chemistry and Applications of Benzimidazole and its Derivatives. Publicado 11/04/2019 CLAVE: LLUGAR DE PUBLICACION: Intech Open DOI: 10.5772/intechopen.85430*
- [7] K. Charradi, Z. Ahmed, R. Escudero Cid, P. Aranda, E. Ruiz-Hitzky, P. Ocon, and R. Chtourou. **TÍTULO:** Amelioration of PEMFC performance at high temperature by incorporation of nanofiller (sepiolite/layered double hydroxide) in Nafion membrane. **REVISTA:** *International Journal of Hydrogen Energy* 2019, 44, 1066-10676.
- [8] A. L. Gonçalves Biancolli, D. Herranz, L. Wang, G. Stehlíková, R. Bance-Soualhi, J. Ponce-González, P. Ocón, E. A. Ticianelli, D. K. Whelligan, J. R. Varcoe, and E. I. Santiago **TÍTULO:** ETFE-based anion-exchange membrane ionomer powders for alkaline membrane fuel cells: a first performance comparison of head-group chemistry **REVISTA:** *Journal of Materials Chemistry A* 2018, 6 (47), 24330-24341.
- [9] D. Herranz, R. Escudero-Cid, M. Montiel, C. Palacio, E. Fatás, and P. Ocón **TÍTULO:** Alkaline blend poly(vinylalcohol) and poly(benzimidazole) membranes for high performance direct ethanol fuel cells **REVISTA:** *Renewable Energy* 2018, 127, 883-895
- [10] C. Montoro, D. Rodríguez-San Miguel, E. Polo, R. Escudero-Cid, J. A. R. Navarro, P. Ocón, F. Zamora.

TÍTULO: Ionic Conductivity and Potential Application for Fuel Cell of a Modified Imine-based Covalent Organic Framework TÍTULO: REVISTA: Journal of American Chemical Soc. 139, (2017), 10079-10086. DOI: 10.1021/jacs.7b05182

3.2. Plan de financiación y movilidad

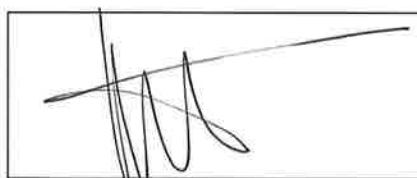
El desarrollo de la Tesis Doctoral tendrá una financiación adecuada porque el grupo de la Prof. Pilar Ocón está participando en el proyecto europeo HIGREEW, que financia la contratación de personal para trabajar en el laboratorio durante 3 años cubriendo el desarrollo de la presente Tesis doctoral. Ivan se graduó en Química por la Universitat Autònoma de Barcelona (UAB) y obtuvo una calificación de 6.93 sobre 10 y 8.23 sobre 10 en el Máster de Electroquímica. Ciencia y Tecnología por la misma universidad.

Con respecto al Plan de Movilidad, se realizará al menos una estancia mínima de 3 meses en un grupo de investigación en un país extranjero y la asistencia a Congresos internacionales y work shop programadas dentro del proyecto HIGREEW.

4. Bibliografía inicial

Los siguientes artículos han sido considerados los más relevantes para obtener la información necesaria relacionada con el tema de la tesis.

- [5] J. R. Varcoe, P. Atanassov, D. R. Dekel, A. M. Herring, M. a. Hickner, P. a. Kohl, A. R. Kucernak, W. E. Mustain, K. Nijmeijer, K. Scott, T. Xu, and L. Zhuang, "Anion-exchange membranes in electrochemical energy systems," *Energy Environ. Sci.*, vol. 7, pp. 3135–3191, 2014.
- [6] G. Merle, M. Wessling, and K. Nijmeijer, "Anion exchange membranes for alkaline fuel cells: A review," *J. Memb. Sci.*, vol. 377, no. 1–2, pp. 1–35, Jul. 2011.
- [7] P. Taylor, Y. S. Kim, and K. Lee, "Fuel Cell Membrane Characterizations," no. May, pp. 37–41, 2015.
- [8] Y. Wang, J. Qiao, R. Baker, and J. Zhang, "Alkaline polymer electrolyte membranes for fuel cell applications," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 42, no. 13, pp. 5768–87, 2013.
- [9] L. Jheng, S. L. Hsu, B. Lin, and Y. Hsu, "Quaternized polybenzimidazoles with imidazolium cation moieties for anion exchange membrane fuel cells," *J. Memb. Sci.*, vol. 460, pp. 160–170, 2014.
- [10] C. G. Morandi, R. Peach, H. M. Krieg, and J. Kerres, "Novel imidazolium-functionalized anion-exchange



Firma Doctorando

OCÓN ESTEBAN
MARIA DEL
PILAR -
16509897Z

Firmado digitalmente
por OCÓN ESTEBAN
MARIA DEL PILAR -
16509897Z
Fecha: 2020.06.15
18:15:16 +02'00'

Vº Bº Director



Vº Bº Tutor

ANEXO I : Curriculum vitae del director o directores de la tesis

Adjuntar en documento aparte un CV *abreviado* del director o directores, preferentemente en el formato utilizado por el MINECO, indicando únicamente méritos de investigación y transferencia, referidos solo a los últimos 6 años.

ANEXO II: Cuestionario sobre implicaciones éticas

Indicar si la propuesta del plan de investigación contempla alguno/s de los siguientes aspectos:

- A: Investigación con seres humanos o uso de datos personales..... ☐ SI ☒ NO
- B: La investigación implica contacto habitual con menores..... ☐ SI ☒ NO
- C: Utilización de muestras biológicas humanas o información genética..... ☐ SI ☒ NO
- D: Experimentación animal..... ☐ SI ☐ NO
- E: Utilización de agentes biológicos de riesgo para la salud humana, animal o para las plantas ☐ SI ☒ NO
- F: Uso de organismos modificados genéticamente (OMGs)..... ☐ SI ☒ NO

En caso de haber contestado afirmativamente a uno o más ítems, y **después** de que el Plan de Investigación haya sido evaluado por la Comisión Académica del Programa de Doctorado, el doctorando debe enviar copia de este anexo (junto con la documentación requerida) al Comité de Ética de la Investigación (CEI) de la UAM a la dirección de correo electrónico:

comite.eticainvestigacion@uam.es

Si el trabajo se hace dentro de un Proyecto de Investigación más amplio que cuenta con la aprobación de un Comité de Ética de la Investigación (CEI), especificar:

- Título del proyecto:
- Investigador Principal:
- Fecha y código de aprobación por el CEI-UAM²:

Si el trabajo de investigación no se enmarca en un Proyecto ya aprobado, se ha de enviar, junto al presente Anexo, el Plan de Investigación, que debe incluir las actividades a realizar, y especificar la metodología y el material –en su caso– que se va a utilizar.

Aparte del Plan de Investigación con sus anexos, se adjuntará la siguiente documentación:

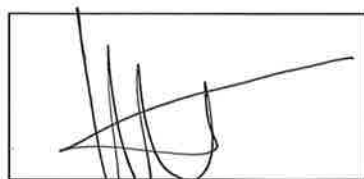
- En el **supuesto A**, si la investigación es prospectiva, se deberá aportar el documento de **consentimiento informado** que se utilizará, donde conste la información detallada que recibirá el participante en el estudio. Si la investigación es retrospectiva se deberá establecer un **compromiso de confidencialidad** sobre los posibles datos identificativos de los participantes. En cualquier caso, se detallará si los datos o el material obtenido serán **anonimizados o codificados** y cómo se custodiarán. También deberá indicarse el **modo de reclutamiento** de los participantes. Si se trata de experimentación clínica se debe adjuntar el informe del Comité de Ética del Centro en el que se llevará a cabo la experimentación, señalando la extensión de esta autorización (usos restringidos al proyecto, o para otros usos relacionados).

² Que puede ser el CEI-UAM o, en su caso, el CEI de otra institución colaboradora con el Programa de Doctorado, que tendrá que especificarse y adjuntarse.

- En el **supuesto B**, se deberá adjuntar el documento del Registro Central de Delincuentes Sexuales.³ En el caso de estudiantes extranjeros (incluidos los nacionales de Estados miembros de la Unión Europea), este certificado deberá ser complementado con certificado equivalente expedido por el país de su nacionalidad, pudiendo aceptarse la aportación por parte del interesado del resguardo de haber solicitado el certificado a las autoridades de su país junto con una declaración responsable⁴ con carácter provisional hasta la aportación del certificado original.
- En el **supuesto C**, si la investigación es prospectiva, se deberá aportar el documento de **consentimiento informado** a utilizar donde conste la información detallada que recibirá el participante en el estudio. Si la investigación es retrospectiva deberá presentarse la autorización del uso de las muestras, que deberán tratarse de forma **anónima**, a menos que se justifique adecuadamente la necesidad del tratamiento de forma no anónima, en cuyo caso se necesitará **consentimiento informado y documento de confidencialidad**.
- En el **supuesto D**, se deberá adjuntar el Informe del Órgano Encargado del Bienestar de los Animales (OEBA) y, en su caso, del Órgano Habilitado.
- En el **supuesto E**, se debe adjuntar el informe del Comité de Bioseguridad o del Servicio de Prevención de Riesgos Laborales del Centro en el que se llevará a cabo la experimentación. Asimismo, se deberán enumerar los agentes biológicos a utilizar y describir las medidas de contención del laboratorio donde se van a realizar los trabajos.
- En el **supuesto F**, se debe adjuntar el informe del Comité de Bioseguridad o del Servicio de Prevención de Riesgos Laborales del Centro en el que se llevará a cabo la experimentación. Se debe declarar la categoría de riesgo de los OMGs empleados y su procedencia, así como los organismos receptores y donantes empleados y los vectores utilizados.

Datos necesarios para la tramitación por el CEI:

- Título de la Tesis:
- Doctorando:
- Teléfono del doctorando:
- Correo electrónico del doctorando:
- Programa de Doctorado en:
- Director:
- Tutor (si el Director es externo):



Firma Doctorando

Fecha:

AVILES MORENO
JUAN RAMON -
77325885T

Firmado digitalmente por
AVILES MORENO JUAN
RAMON - 77325885T
Fecha: 2020.06.15
18:01:25 +02'00'

Vº Bº Director

(y del Codirector en su caso)



Vº Bº Tutor

(en su caso)

³ <http://www.mjusticia.gob.es/cs/Satellite/Portal/es/ciudadanos/tramites-gestiones-personales/certificado-delitos>

⁴ <http://www.uam.es/otros/ceiuam/documentCEI.htm>