



Investigaciones DACIU

2022 ~ 2023



**FUNDACIÓN
AVANZA**

ISBN: 9 788409 504626



FUNDACIÓN AVANZA

INVESTIGACIONES

DACIU 2022/2023

Director DACIU:
Alberto FLAÑO LOMBARDO

Presidente Fundación Avanza:
Alberto FLAÑO ROMERO

*Una publicación que refleja los trabajos realizados por los
participantes en el programa DACIU en su
primera edición.*

Fundación Avanza
DACIU

1 de mayo de 2023

Nota: El papel utilizado para la impresión de este libro es cien por cien libre de cloro y está calificado como **papel ecológico**

© Fundación Avanza.

© Portada: Fundación Avanza.



**FUNDACIÓN
AVANZA**

Publicado por Gesernet S.L.

Depósito legal de Andalucía: SE 787-2023 abril -2023

ISBN: 978-84-09-50462-6

Impreso en España
Abril 2023

 **GESERNET S.L.**

¿QUÉ ES DACIU?

DACIU (Desarrollo de las Altas Capacidades Intelectuales en la Universidad) es un programa de excelencia puesto en marcha por la Fundación Avanza con el objetivo de potenciar el talento y las habilidades de los estudiantes universitarios con altas capacidades intelectuales. Se trata de una propuesta innovadora que une a universidades, profesorado y estudiantado en un proyecto que apuesta por el desarrollo del talento a través de la realización de actividades centradas en la investigación.

El programa **DACIU** busca ir más allá de los planes de estudios reglados de las universidades para brindar oportunidades de desarrollo personalizado a los estudiantes con altas capacidades intelectuales. Con este fin, la Fundación Avanza ha desarrollado un plan de excelencia que se adapta a las necesidades de estos estudiantes, ofreciéndoles un conjunto de actividades específicas que les permiten desarrollar todo su potencial.

Entre las actividades que ofrece **DACIU** se incluyen proyectos de investigación, seminarios, congresos y diversas actividades extracurriculares. Estas actividades se desarrollan en un entorno colaborativo en el que los estudiantes pueden interactuar con otros estudiantes, profesores y expertos en diferentes disciplinas.

El programa **DACIU** tiene como objetivo no solo potenciar el talento de los estudiantes universitarios con altas capacidades intelectuales, sino también contribuir al desarrollo de la sociedad en su conjunto a través de la generación de conocimiento, la investigación y la innovación. De esta manera, se espera que **DACIU** tenga un impacto positivo en el mundo académico y profesional, promoviendo el desarrollo de nuevas ideas y soluciones a los desafíos del mundo contemporáneo.

Atentamente,
el equipo **DACIU**.



[Inicio](#) › [Cultura](#) › [Libro, Lectura y Letras](#) › [ISBN](#) › Base de datos de libros editados en España

Libro, Lectura y Letras

[Quiénes somos](#)

[Plan de Fomento de la Lectura
2021-2024](#)

[Congresos y encuentros](#)

[Ferias del libro](#)

[Cursos y formación](#)

[Efemérides](#)

[Premios literarios](#)

[Actividades literarias](#)

ISBN

[Agencia Española del ISBN](#)

**Base de datos de libros editados
en España**

[Base de datos de editoriales](#)

[Clasificación de materias IBIC](#)

Base de datos de libros editados en España

ISBN 13: 978-84-09-50462-6

Título:	Investigaciones DACIU 2022-2023
Lengua de publicación:	Castellano
Fecha Edición:	06/2023
Publicación:	Flaño Romero, Alberto
Descripción:	626 p. 30x21 cm
Encuadernación:	rúst.
Materia/s:	KC - Economía JM - Psicología JN - Educación Pedagogía PD - Ciencia: Cuestiones Generales MB - Medicina: Cuestiones Generales PB - Matemáticas TB - Tecnología: Cuestiones Generales UB - Informática: Cuestiones Generales

Índice general

Producción de hidrógeno a partir de agua de mar mediante membranas bi-	
polares	1
D. Corella y J. A. Manzanares	
Resumen	1
Introducción	1
Modelización teórica de las curvas intensidad-voltaje	2
Resultados	4
Conclusiones	5
Bibliografía	6

Producción de hidrógeno a partir de agua de mar mediante membranas bipolares

D. Corella y J. A. Manzanares

Resumen

En este trabajo se modelizan el transporte iónico y la electrólisis del agua en membranas bipolares con el objeto de identificar la influencia de diferentes parámetros propios del diseño de la membrana bipolar. En particular, se describe el flujo de iones provenientes de la electrólisis en función del voltaje aplicado en polarización inversa y se destaca la importancia de la permitividad relativa de la membrana, las propiedades de la unión bipolar y el campo eléctrico en la misma en el control de la producción de hidrógeno.

Introducción

Los esfuerzos globales para combatir el cambio climático pasan por el uso de combustibles bajos en carbono. El hidrógeno tendrá una importancia cada vez mayor en el sistema energético global como portador de energía secundario [1]. Su ciclo de uso requiere energía para disociar agua en oxígeno e hidrógeno y la recombinación de estos para liberar (menos) energía y volver a formar agua. Si la energía consumida en la producción de hidrógeno es renovable, el hidrógeno se considera un portador de energía renovable y se certifica como hidrógeno verde. Además de energía, la producción de hidrógeno verde requiere agua. Dada la limitada disponibilidad de agua dulce, los esfuerzos se centran en el uso de agua marina como materia prima [2, 3]. Además, la naturaleza de algunas fuentes de energías renovables como la eólica marina o la fotovoltaica en desiertos costeros hace que esta constituya el único suministro disponible de agua en estas condiciones. Ante esta situación, resulta posible realizar una desalación y purificación previa del agua de mar que permita emplear un electrolizador convencional para la obtención de hidrógeno. No obstante, esta opción presenta importantes limitaciones como el gran coste energético y económico que conlleva la desalación [4]. Una alternativa es el desarrollo de tecnologías que permitan la electrólisis directa del agua salada.

Las tecnologías basadas en membranas de intercambio iónico han demostrado ofrecer interesantes posibilidades para la producción de hidrógeno verde por disociación electrocatalítica del agua. En este trabajo se analiza la disociación del agua empleando membranas bipolares con el objeto de identificar algunas de sus propiedades más relevantes.

Modelización teórica de las curvas intensidad-voltaje

Las membranas bipolares tienen una estructura con dos capas: una capa N que tiene cargas fijas negativas (llamada intercambiadora de cationes o catiónica) y una capa P que tiene cargas fijas positivas (llamada intercambiadora de aniones o aniónica) [5, 6]. La primera tiene una permeabilidad muy baja a los aniones y la segunda una permeabilidad muy baja a los cationes. Esta asimetría hace que la membrana ofrezca muy alta resistencia al paso de la corriente eléctrica desde la capa P a la N (llamada polarización directa) y baja resistencia en sentido opuesto (llamada polarización inversa). Su curva intensidad-voltaje (i - V) es similar a la de un diodo de unión p-n de semiconductores. Cuando se aplica una diferencia de potencial suficientemente grande en polarización inversa a una membrana bipolar, su resistencia eléctrica disminuye drásticamente porque se posibilita otro mecanismo para el transporte de corriente: la electrólisis del agua en la unión bipolar, superficie de contacto entre las capas N y P. La producción de hidrógeno usando membranas bipolares requiere optimizar la eficiencia energética del proceso. Por ello, es necesario estudiar cómo ocurre la electrólisis del agua en las membranas bipolares y cómo se puede modificar su diseño para reducir el consumo de energía necesario para la producción del hidrógeno por este método.

Usamos un modelo unidimensional con origen $x = 0$ en la unión bipolar. Las capas N y P ocupan las regiones $-d_L < x < 0$ y $0 < x < d_R$, respectivamente. Las disoluciones externas a ambos lados de la membrana tienen la misma concentración c_s de un electrólito 1:1 e igual pH. Las concentraciones (molares) c_1, c_2, c_3 y c_4 corresponden al catión salino, anión salino, hidrógeno H^+ e hidroxilo OH^- , respectivamente. La presencia de cargas fijas hace que el potencial eléctrico y las concentraciones iónicas sean discontinuas en las interfaces membrana-disolución externa. La continuidad de los potenciales electroquímicos de los iones en $x = -d_L$ requiere

$$\frac{\bar{c}_{1N}(-d_L)}{c_{1L}} = \frac{c_{2L}}{\bar{c}_{2N}(-d_L)} = \frac{\bar{c}_{3N}(-d_L)}{c_{3L}} = \frac{c_{4L}}{\bar{c}_{4N}(-d_L)} \quad (1)$$

y la neutralidad eléctrica en el interior de la capa N requiere

$$\bar{c}_{1N}(-d_L) + \bar{c}_{3N}(-d_L) = \bar{c}_{2N}(-d_L) + \bar{c}_{4N}(-d_L) + X_N, \quad (2)$$

donde $X_N > 0$ es la concentración de grupos fijos negativos (monovalentes) en la capa N. Las ecuaciones (1) y (2) describen el equilibrio de Gibbs-Donnan y permiten evaluar las concentraciones iónicas ($i = 1, 2, 3, 4$)

$$\bar{c}_{iN}(-d_L) = \frac{c_{iL}}{c_{1L} + c_{3L}} \left\{ (-1)^{i-1} \frac{X_N}{2} + \left[\left(\frac{X_N}{2} \right)^2 + (c_{1L} + c_{3L})^2 \right]^{1/2} \right\}. \quad (3)$$

En el extremo opuesto de la capa N, $x = -\lambda_N$, los co-iones o iones con carga del mismo signo que la fija ($i = 2, 4$) cumplen la condición de contorno $\bar{c}_{iN}(-\lambda_N) = \bar{c}_{iN}(-d_L)e^{\tilde{V}}$, donde \tilde{V} es la diferencia de potencial aplicada entre las dos disoluciones externas en unidades RT/F , $F \approx 96485$ C/mol es la constante de Faraday, R es la constante molar de los gases y T es la temperatura termodinámica.

La densidad de flujo iónico J_{iN} ($i = 1, 2, 3, 4$) en la capa N es

$$J_{iN} = -D_{iN} \left[\frac{d\bar{c}_{iN}}{dx} + (-1)^{i-1} \bar{c}_{iN} \frac{d\tilde{\psi}}{dx} \right], \quad (4)$$

donde D_{iN} es el coeficiente de difusión de la especie i y $\tilde{\psi} = (F/RT)\psi(x)$ es el potencial eléctrico adimensional local. Para los co-iones, el término de difusión es mucho mayor que el de migración en la ecuación (4). En régimen estacionario, al sustituir la ecuación de la difusión en la ecuación de continuidad se obtienen sendas ecuaciones diferenciales para \bar{c}_{iN} ($i = 2, 4$) en la región $-d_L < x < -\lambda_L$. Como el anión $i = 2$ no interviene en reacciones químicas, su densidad de flujo es homogénea y su concentración local es

$$\bar{c}_{2N}(x) = \bar{c}_{2N}(-d_L) \left[1 + \frac{x + d_L}{d_L - \lambda_N} (e^{\tilde{\psi}} - 1) \right]. \quad (5)$$

La ecuación de continuidad del ion hidrógeno $i = 4$, por el contrario, describe que este se genera en la disociación y se consume en la recombinación del agua. Suponemos que son aplicables los valores de equilibrio de las constantes de disociación $k_d^0 = 2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ y recombinación $k_r^0 = 1,11 \times 10^{11} \text{ s}^{-1} \text{ M}^{-1}$, ya que en la región considerada el campo eléctrico es débil. La velocidad de disociación se puede aproximar como $k_d^0 \bar{c}_w = k_r^0 \bar{c}_{3N}(-d_L) \bar{c}_{4N}(-d_L)$. La solución de la ecuación

$$D_{4N} \frac{d^2 \bar{c}_{4N}}{dx^2} = k_r^0 \bar{c}_{3N}(-d_L) \bar{c}_{4N}(x) - k_r^0 \bar{c}_{3N}(-d_L) \bar{c}_{4N}(-d_L) \quad (6)$$

es

$$\bar{c}_{4N}(x) = \bar{c}_{4N}(-d_L) \left(1 + \frac{\sinh[\beta_N(x + d_L)]}{\sinh[\beta_N(d_L - \lambda_N)]} (e^{\tilde{\psi}} - 1) \right) \quad (7)$$

$$\beta_N \stackrel{\text{def}}{=} [k_r^0 \bar{c}_{3N}(-d_L) / D_{4N}]^{1/2}. \quad (8)$$

Las concentraciones de los cationes ($i = 1, 3$) en la capa N se deducen de la condición de electroneutralidad local, análoga a la ecuación (2), y de la condición de equilibrio de disociación del agua. En la región $\lambda_P < x < d_R$ se realiza un desarrollo análogo.

La disociación del agua se produce en la región $-\lambda_N < x < \lambda_P$ porque allí el campo eléctrico E es muy intenso y la constante cinética de disociación aumenta exponencialmente con la intensidad del campo (lo que se conoce como segundo efecto Wien). El modelo de unión abrupta considera que en esta región no hay iones móviles y, por tanto, la densidad de carga eléctrica es la debida a las cargas fijas. De la ecuación de Poisson, $dE/dx = \rho(x)/\epsilon$, donde ϵ es la permitividad eléctrica de la membrana, se deduce que la intensidad del campo eléctrico en $x = 0$ es

$$E = \left[\frac{2RT}{\epsilon} (\Delta\tilde{\psi}_M - \tilde{V}) \frac{X_N X_P}{X_N + X_P} \right]^{1/2}, \quad (9)$$

donde $\Delta\tilde{\psi}_M$ es el llamado potencial de membrana (adimensional), es decir, la diferencia de potencial eléctrico que habría entre las disoluciones externas si estas tuviesen distinta concentración c_s y la densidad de corriente eléctrica fuese nula. La intensidad del campo en los extremos externos $x = -\lambda_N$ y $x = \lambda_P$ es nula. Integrando el campo e imponiendo que la caída de potencial en la unión abrupta coincide con la

aplicada externamente, se deduce que la anchura $\lambda \stackrel{\text{def}}{=} \lambda_N + \lambda_P$ de la unión es

$$\lambda = \left[\frac{2\epsilon RT}{F^2} (\Delta\tilde{\psi}_M - \tilde{V}) \frac{X_N + X_P}{X_N X_P} \right]^{1/2}. \quad (10)$$

Según la teoría de Onsager para el efecto Wien, cuando $b \geq 3$, el efecto del campo eléctrico sobre la constante cinética de disociación viene dado por la expresión

$$k_d = k_d^0 (2/\pi)^{1/2} (8b)^{-3/4} \exp[(8b)^{1/2}], \quad b \stackrel{\text{def}}{=} (0,096 \text{ K C N}^{-1}) \frac{E}{\epsilon_r T}, \quad (11)$$

donde ϵ_r es la permitividad eléctrica relativa de la membrana. La condición $b \geq 3$ se cumple en las membranas bipolares empleadas habitualmente.

La densidad de corriente eléctrica $i = i_s + i_w$ tiene una contribución

$$i_s = F(J_{1P} - J_{2N}) \approx F \left[\frac{D_{1P}}{d_R - \lambda_P} \bar{c}_{1P}(d_R) + \frac{D_{2N}}{d_L - \lambda_N} \bar{c}_{2N}(-d_L) \right] (e^{\tilde{V}} - 1) \quad (12)$$

debida a los iones de la sal y otra

$$i_w = F(J_{3N} - J_{4N}) = F[(J_{3P}(0) - J_{4N}(0)) + (J_{3N}(0) - J_{3P}(0))] \quad (13)$$

debida a los iones H^+ y OH^- producidos en la electrólisis del agua. Suponemos que esta tiene lugar solo en la región $-\lambda_N < x < \lambda_P$, por lo que fuera de esta región las densidades de flujo iónico no cambian con la posición. La «discontinuidad» de J_3 en la unión bipolar causada por la disociación del agua vale $J_{3N}(0) - J_{3P}(0) = -k_d c_w \lambda$, donde c_w es la concentración de agua. El término de la izquierda es fácilmente evaluable mediante las ecuaciones (4) y (7), y ecuaciones análogas para \bar{c}_{3P} . Típicamente, para las membranas bipolares, tenemos $\lambda_N, \lambda_P \ll d_L, d_R$. Por ejemplo, un valor típico podría ser $\lambda \sim 10^{-5} d$. Por lo tanto, podemos tomar límite $\lambda_N, \lambda_P \rightarrow 0$ para evaluar los flujos J_{3N}, J_{4N} (las expresiones obtenidas son continuas y suaves respecto de estas variables).

Resultados

El cálculo de la curva i - V se simplifica en el caso simétrico, esto es, cuando $d_L \stackrel{\text{def}}{=} d$, $X_N = X_P \stackrel{\text{def}}{=} X$, $D_{2N} = D_{1P} \stackrel{\text{def}}{=} D_s$, $D_{4N} = D_{3P} \stackrel{\text{def}}{=} D_h$, $c_{1L} = c_{2L} = c_{1R} = c_{2R} \stackrel{\text{def}}{=} c_s$, y $c_{3L} = c_{4L} = c_{3R} = c_{4R} \stackrel{\text{def}}{=} c_h$. En este caso, $\beta_N = \beta_P \stackrel{\text{def}}{=} \beta$ viene dado por la ecuación (8) y $\Delta\tilde{\psi}_M = 0$, pues las disoluciones externas tienen igual concentración. Así, la relación i - V es

$$i = 2F [D_s \bar{c}_s / d + \beta D_h \bar{c}_h \coth(\beta d)] (e^{\tilde{V}} - 1) - F k_d c_w \lambda, \quad (14)$$

donde $\bar{c}_s \stackrel{\text{def}}{=} \bar{c}_{2N}(-d_L) = \bar{c}_{1P}(d_R)$ y $\bar{c}_h \stackrel{\text{def}}{=} \bar{c}_{4N}(-d_L)$, $\lambda = (4\epsilon |V| / FX)^{1/2}$ y k_d viene dado por la ecuación (11) con $E = (FX |V| / \epsilon)^{1/2}$.

Un conjunto de valores típicos para los parámetros es $D_s = 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, $D_h = 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$, $c_w = 10 \text{ M}$, $X = 1 \text{ M}$, $c_s = 10^{-2} \text{ M}$, $c_h = 10^{-7} \text{ M}$ (i.e. pH = 7), $d = 10^{-4} \text{ m}$,

y $T = 297$ K. La Figura 1 muestra las curvas i - V para $\epsilon_r = 10, 15, 20$, valores que cubren un rango razonable para membranas de distinta naturaleza. Las tres curvas se han calculado con el mismo valor c_w , aunque es sabido que tanto ϵ_r como c_w aumentan con la hidratación de la membrana. Con el modelo desarrollado y los valores experimentales de ϵ_r , c_w , X_N , $X_P \dots$ de membranas bipolares concretas, es posible calcular las curvas i - V teóricas correspondientes al efecto Wien y compararlas con las medidas experimentalmente. Es destacable que este efecto predice que la corriente debida a la electrólisis del agua en polarización inversa es muy sensible al valor de ϵ_r y, más generalmente, a las características de las unión bipolar [7, 8].

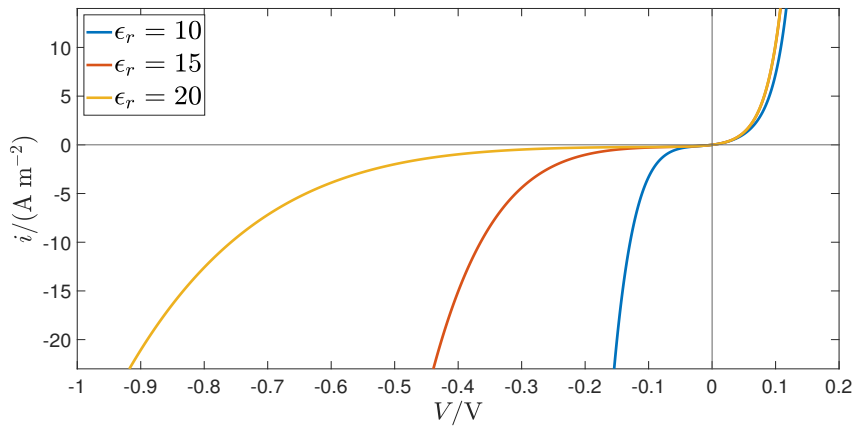


FIGURA 1: La corriente en polarización inversa ($V < 0$) es debida a la electrólisis del agua en las proximidades de la unión bipolar. La ecuación (14) predice que es muy sensible a la permitividad eléctrica relativa ϵ_r . La corriente en polarización directa ($V > 0$) es debida a los iones de la sal y, como era de esperar, es casi insensible a ϵ_r .

Conclusiones

El modelo empleado en este trabajo permite identificar aspectos esenciales del transporte iónico y la disociación del agua en membranas bipolares y concluir que las medidas de las propiedades de la unión bipolar y el cálculo preciso del campo eléctrico en la misma son cruciales para controlar la producción de hidrógeno. Los resultados obtenidos tienen una validez limitada porque no se considera ninguna membrana bipolar comercial concreta y, más importantemente, porque solo se ha considerado el efecto Wien. Los avances recientes en tecnología de disociación del agua empleando membranas bipolares han permitido concluir que los grupos de carga fija de las capas N y P son muy relevantes porque la disociación del agua ocurre sobre estos [6, 8, 9]. No obstante, una descripción del campo eléctrico en la unión bipolar como la realizada en este trabajo sigue siendo necesaria porque las constantes cinéticas de la disociación del agua en dichos grupos aumentan con la intensidad del campo eléctrico.

Bibliografía

- [1] T. Smolinka y J. Garche (Eds.). *Electrochemical Power Sources: Fundamentals, Systems, and Applications. Hydrogen Production by Water Electrolysis*, Elsevier: Amsterdam, 2022, doi:10.1016/C2018-0-05096-3.
- [2] A. J. Cowan, P. Farràs y P. Strasser. "Water electrolysis: Direct from sea or not to be?", *Joule* 5 (2021) 1921, doi:10.1016/j.joule.2021.07.014.
- [3] Y. Gendel, G. Amikan y P. Nativ. "Sewater electrolysis", en Ref. [1], doi:10.1016/B978-0-12-819424-9.00003-3.
- [4] J. N. Hausmann, R. Schlögl, P. W. Menezes y M. Driess. "Is direct seawater splitting economically meaningful?", *Energy Env. Sci.* 14 (2021) 3679, doi: 10.1039/d0ee03659e.
- [5] S. Mafé, J. A. Manzanares y P. Ramírez. "Model for ion transport in bipolar membranes", *Phys. Rev. A* 42 (1990) 6245, doi: 10.1103/PhysRevA.42.6245.
- [6] S. Mafé, P. Ramirez, A. Alcaraz y V. M. Aguilera, "Ion transport and water splitting in bipolar membranes" en A. J. B. Kemperman (Ed.), *Handbook of Bipolar Membrane Technology*, Twente U.P.: Enschede, 2000, p. 49-78.
- [7] S. Mafé, J. A. Manzanares y P. Ramírez, "How does a transition zone affect the electric field enhanced water dissociation in bipolar membranes?", *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 98 (1994) 202, doi:10.1002/bbpc.19940980211.
- [8] A. Alcaraz, P. Ramírez, J. A. Manzanares y S. Mafé. "Conductive and capacitive properties of the bipolar membrane junction studied by ac impedance spectroscopy", *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 11669, doi:10.1021/jp011581x.
- [9] R. Pärnamäe, S. Mareev, V. Nikonenko, S. Melnikov, N. Sheldeshov, V. Zabolotskii, H. V. M. Hamelers y M. Tedesco. "Bipolar membranes: A review on principles, latest developments, and applications". *J. Membr. Sci.* 617 (2021) 118538, doi:10.1016/j.memsci.2020.118538.



Sra. Dña. Mercedes Siles Molina,
directora de ANECA,

CERTIFICA

que el Sr. D. **José Antonio Manzanares Andreu**, de la
Universitat de València (Estudi General), ha participado en el marco del Programa
DACIU, en la actividad de aprendizaje para la capacitación del profesorado
universitario, en modalidad presencial, con una duración de 7 horas, el 17 de junio de
2022.

Y para que así conste a los efectos oportunos, firma el presente
certificado en Madrid, a 30 de junio de 2022

Mercedes Siles Molina
Directora de ANECA

