



INFORME

RESUMEN EJECUTIVO



IMDECA/2016/50

Desarrollo de electrolizador PEM, de alto rendimiento, elevada presión y bajo coste, para suministro de hidrógeno

ANUALIDAD 1

Este informe se compone de 30 páginas.

Financiado por:



UNIÓN EUROPEA
Fondo Europeo de
Desarrollo Regional

Una manera de hacer Europa



**GENERALITAT
VALENCIANA**



ÍNDICE

1. Características generales	4
1.1 Garantías	4
1.2 Observaciones importantes	4
2. Objeto del documento y alcances.	5
3. Descripción	6
Bibliografía	28

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Esquema de un electrolizador PEM	7
Figura 2: del coste de los componentes del stack del electrolizador PEM de 2007 a 2011	7
Figura 3: Estructura química del SPEEK [6].....	8
Figura 4: Estructura esquemática del SPEEK [6].....	9
Figura 5: Espectroscopia de impedancia de membrana compacta de SPEEK	10
Figura 6: Fotografías de la membrana tipo CA143 sin lavar (izquierda) y lavada (derecha).....	11
Figura 7: Simulación estructural de la monocelda	14
Figura 8: Ensamblado 3D monocelda redonda	14
Figura 9: Banco de pruebas electrolizador PEM.....	15
Figura 10: Resultado ensayo 1 a tensión constante de 2.2 V	16
Figura 11: Síntesis de nanopartículas de Pt sobre un electrodo de papel de carbón Toray 060	18
Figura 12: Síntesis de nanopartículas de IrO ₂ sobre un electrodo de Ti platinizado	19
Figura 13: Voltagramas de caracterización de electrodos de papel de carbono recubiertos con nanopartículas de Pt mediante la técnica de pulsos potencioestáticos de diferente duración (0.01 s, 0.1 s y 1 s).....	20
Figura 14: Voltagramas de caracterización de electrodos de papel de carbono recubiertos con nanopartículas de Pt mediante la técnica de pulsos potencioestáticos de 0.01 s a potenciales de síntesis de 0 V y -0.11 V	21
Figura 15: Voltagramas de caracterización de electrodos de Ti platinizado recubiertos con nanopartículas de IrO ₂ mediante síntesis por cronoamperometría (CA) a diferentes potenciales (0.65 V, 0.75 V y 0.85 V) y mediante voltametría cíclica (CV).....	22
Figura 16: Micrografías FESEM obtenidas mediante un voltaje de aceleración de 2 kV y electrones secundarios.....	24
Figura 17: Micrografías FESEM obtenidas mediante un voltaje de aceleración de 2 kV y electrones secundarios.....	25
Figura 18: Micrografías FESEM obtenidas mediante un voltaje de aceleración de 2 kV y electrones secundarios.....	26
Figura 19: Imágenes de los electrodos modificados y sin modificar	27

1. Características generales

1.1 Garantías

Los Institutos ITE, AIDIMME y AIJU garantizan la fidelidad de los datos que aparecen en este informe como resultado de los trabajos realizados y en las condiciones que se indican.

Los Institutos **ITE, AIDIMME y AIJU** garantizan la confidencialidad de su actuación en todo lo referente a los resultados obtenidos. Todos los datos referentes al trabajo realizado serán tratados de manera confidencial.

1.2 Observaciones importantes

1. Se autoriza la reproducción de este informe, siempre que el resultado sea una copia fiel del original y se realice de forma completa.
2. Este informe no podrá ser modificado ni reproducido parcialmente sin autorización por escrito expresa de **ITE, AIDIMME y AIJU**.
3. Este informe sólo se refiere a los trabajos solicitados que se reflejan en este documento.
4. Este informe, por sí mismo, no constituye o implica, en manera alguna una aprobación del producto o servicio resultante, por **ITE, AIDIMME y AIJU**, por un organismo de certificación o por cualquier otro organismo.
5. Este informe o parte del mismo no será utilizado por con fines promocionales o publicitarios, cuando **ITE, AIDIMME y AIJU** consideren impropio tal utilización.
6. La fidelidad de los datos que explícitamente aparezcan en este informe, como exhibidos por el peticionario, es responsabilidad única de éste.

2. Objeto del documento y alcances.

El principal objetivo de este documento es mostrar, de manera resumida, los principales resultados obtenidos en la primera anualidad del proyecto SMARTH2PEM.

ITE

En cuanto a las membranas el principal objetivo es el desarrollo de membranas poliméricas de intercambio protónico con propiedades adaptadas al funcionamiento en electrolizadores PEM a alta presión, con una durabilidad adecuada y menor coste. El objetivo es que las membranas desarrolladas tengan un mayor rendimiento en las celdas PEM para generación de hidrógeno al mejorarse las propiedades mecánicas y químicas de la membrana de intercambio protónico.

AIJU

Con el objetivo de caracterizar las membranas y electrodos desarrollados por ITE y AIDIMME, respectivamente, durante la anualidad 2016 era necesario diseñar y construir un sistema de monocelda a escala laboratorio de electrolizador PEM.

Una vez montado el dispositivo, el principal propósito es realizar la caracterización del comportamiento de la membrana y de los electrodos desarrollados en las condiciones de trabajo de los electrolizadores PEM.

AIDIMME

La tarea de AIDIMME se ha centrado en la preparación de los electrodos (ánodo y cátodo) del electrolizador PEM. El ánodo debe tener una elevada actividad catalítica para la producción de hidrógeno y el cátodo para la producción de oxígeno. Para maximizar la actividad catalítica de los electrodos se ha perseguido conseguir el menor tamaño de nanopartícula posible y la máxima cubrición de los electrodos. Por ello se han empleado diferentes técnicas electroquímicas y parámetros de síntesis para conseguirlo.

3. Descripción

ITE

La membrana es un componente esencial dentro del electrolizador PEM (ver **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**). Ésta, junto al material del ánodo son los componentes más caros del electrolizador. Sus precios se han podido reducir con el paso de los años (ver **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**) pero aún suponen un coste elevado. La membrana empleada en electrolizador PEM está compuesta por una membrana de un polímero perfluorosulfonado con bajo espesor (~100 µm), haciendo ésta la función de electrolito sólido. Por tanto, la membrana de intercambio protónico (PEM) debe poseer las siguientes características:

- Elevada conductividad protónica para el transporte de iones.
- Baja permeabilidad al agua (y al metanol en el caso de membranas para celdas de combustible que trabajen con metanol).
- Elevada resistencia a la deshidratación.
- Bajo hinchado.
- Alta estabilidad frente a la oxidación.
- Suficiente estabilidad mecánica y térmica.
- Baja permeabilidad a gases para evitar el mezclado de los gases producidos durante el proceso (H₂ y O₂).
- Aislante eléctrico para evitar cortocircuitos en la celda entre electrodos.
- El ionómero debe tener elevada estabilidad química y mecánica para resistir las duras condiciones de las celdas de electrólisis PEM.

La membrana más utilizada en la **actualidad** es la membrana comercial **Nafion®** de la empresa Dupont. Su uso extendido es debido a sus buenas propiedades; ya que posee una excelente estabilidad química y térmica, buenas propiedades mecánicas, así como elevada conductividad protónica (0.15 S/cm a 80°C) y un área de resistencia específica de unos 0.15 Ω cm² (Nafion 117) [1]. Sin embargo, el **elevado coste** de estas membranas (unos 3.022€/m² para el Nafion 117), así como la **pérdida de conductividad protónica a altas temperaturas (por encima de los 80°C)**, hace **necesario el desarrollo de nuevas membranas más económicas que facilitarán el desarrollo y uso de los electrolizadores de agua, y por tanto el aumento del uso de tecnologías limpias.**

Las membranas que se emplean en el electrolizador deben trabajar a elevadas presiones ya que estas condiciones mejoran la hidratación de la membrana y la conductividad protónica. Por tanto, la membrana

empleada en la electrolisis a alta presión debe tener unas propiedades adecuadas para su trabajo a altas presiones. Algunas de las propuestas para obtener un refuerzo mecánico de las membranas de forma que se mejore su funcionamiento a alta temperatura y presión es el refuerzo con partículas inorgánicas, disminuyéndose a su vez el crossover de gases.

Por otro lado, a elevadas presiones de operación el efecto de crossover de gases es crítico. La solubilidad y movilidad de gases (H₂ y O₂) en el electrolito solido a elevada presión y temperatura, especialmente a corrientes bajas, hacen que aumente su concentración en el ánodo y el cátodo, produciendo un deterioro significativo de estos [2]. Por todo ello, la investigación en este componente se centra en el desarrollo de membranas de intercambio iónico de menor coste y a su vez en la mejora de su capacidad de intercambio y su durabilidad para trabajar a altas presiones [3].

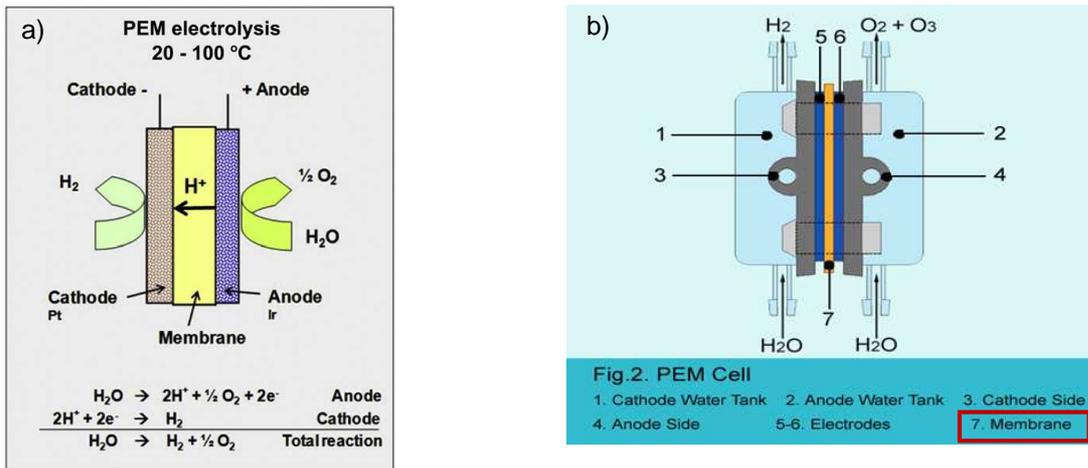


Figura 1: a) Esquema de un electrolizador PEM mostrando las reacciones redox que se producen en cada uno de los electrodos [3]; b) Esquema de un electrolizador PEM mostrando la localización de cada uno de sus componentes [4]

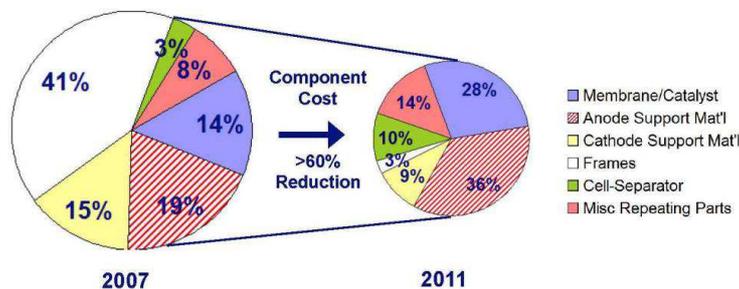


Figura 2: del coste de los componentes del stack del electrolizador PEM de 2007 a 2011

Como materiales alternativos al Nafion® en el electrolizador PEM se han propuesto diferentes tipos de membranas hidrocarbonadas sulfonadas basadas en polímeros parcialmente fluorinados o no-fluorinados (alifáticos y aromáticos) tales como: poli(benzimidazoles) (PBI), poliéter-éter cetonas (PEEK), poliéter sulfona (PES) y polifenil quinaxolinas (SPPQ) [5]. Los estudios que se han realizado hasta el momento, muestran menores densidades de corriente y menor durabilidad que las membranas de Nafion®. Otro inconveniente que presentan algunas de estas membranas es la pérdida de agua, hecho que afecta directamente a la conductividad iónica cuando se alcanzan temperaturas superiores a 100°C.

Hasta el momento, la investigación en membranas para electrolizador PEM ha sido escasa. Actualmente, el objetivo se centra en la obtención de una membrana con un coste menor al de las membranas de Nafion® actuales, manteniendo un efectivo transporte de protones, bajo crossover y buena resistencia mecánica, química y térmica para soportar las condiciones de trabajo en un electrolizador PEM.

- SPEEK como alternativa al Nafion®

La **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** muestra la estructura química del polímero SPEEK, pudiéndose observar los grupos sulfonados SO₃H que permiten el paso de protones a través de la membrana. Ha sido reportada una conductividad protónica del SPEEK de unos 0.9 S/cm a 20°C [6].

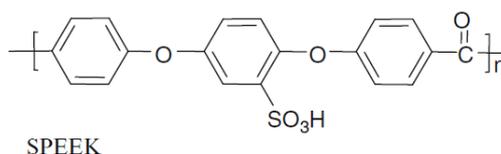


Figura 3: Estructura química del SPEEK [6]

Helmer-Metzman et al. [7] propusieron en su patente a las membranas de **SPEEK** como membranas conductoras de protones y, por tanto, con posible uso en PEMFCs. Éstas poseían una **buena estabilidad química**, además de un **precio inferior al del Nafion®**.

El SPEEK está formado por canales estrechos altamente ramificados (ver **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**) que permiten la conducción de protones; además posee más componentes terminales que el Nafion®, el cual tiene canales más anchos y menos ramificados. El hecho de que el SPEEK tenga una región interfásica hidrofóbica-hidrofílica más extensa da lugar a una mayor separación entre los grupos funcionales del ácido sulfónico. En los polímeros sulfonados hidrocarbonados, las cadenas hidrocarbonadas son menos hidrofóbicas y los grupos funcionales del ácido sulfónico son menos ácidos y polares. Debido a

esto, las moléculas de agua que hidratan la membrana pueden estar completamente dispersas en la nanoestructura de los polímeros hidrocarbonados sulfonados.

Fontananova et al. [8] sintetizaron membranas de SPEEK con grados de sulfonación del 15-40% para su uso en celdas de combustible PEM, obteniendo **rendimientos electroquímicos comparables a los de la membrana de Nafion®**.

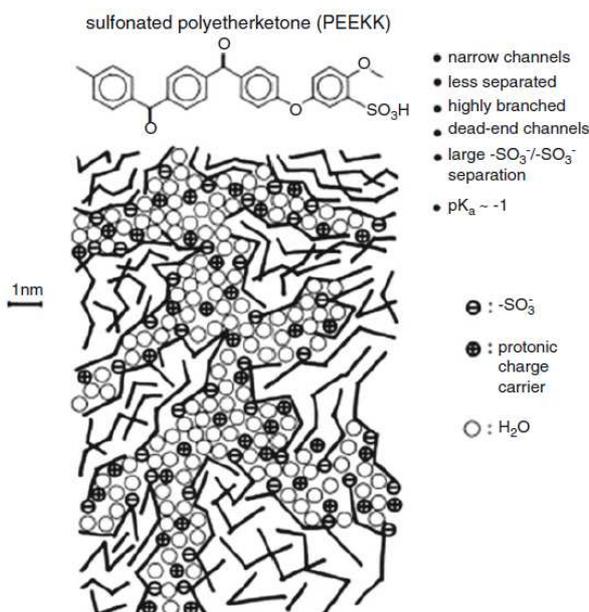


Figura 4: Estructura esquemática del SPEEK [6]

La conductividad protónica de las membranas de SPEEK no es tan buena como la del Nafion®. Para mejorar tanto la conductividad de la membrana como sus propiedades mecánicas, algunos autores han empleado varios materiales inorgánicos como el SiO_2 , ZrO_2 , heteropoliácidos (ej. el ácido tungstofosfórico hidratado, HPA) y los fosfatos, han realizado mezclas con otros polímeros o dopado con líquidos iónicos [7], [8].

Por todo lo comentado, el SPEEK se posiciona como alternativa competitiva frente al Nafion desde la perspectiva económica, siendo necesario mejorar algunas propiedades.

Por otro lado, el buen funcionamiento de una membrana en el electrolizador PEM, va a depender mucho de su resistencia y buen funcionamiento a elevadas presiones.

Con todo ello, durante la primera anualidad se ha llevado a cabo:

○ Síntesis y caracterización de membranas de SPEEK compactas

Se han estudiado diferentes disoluciones poliméricas con diferentes disolventes y porcentajes de polímero para desarrollar membranas de SPEEK homogéneas y del espesor deseado. Las mejores membranas obtenidas se han analizado por espectroscopia de impedancia para determinar la conductividad protónica, absorción de agua, estabilidad en ácidos y propiedades térmicas.

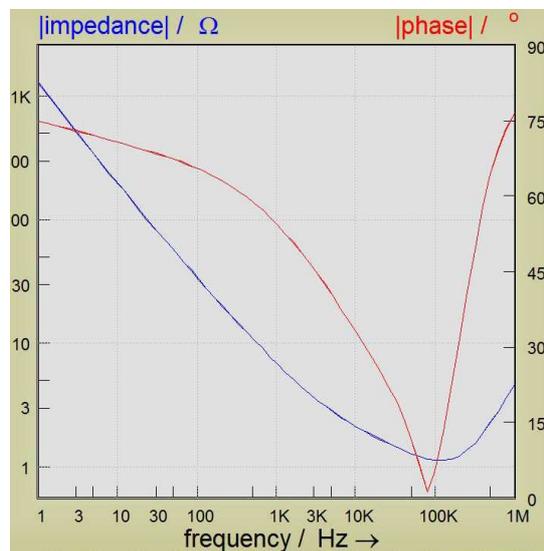


Figura 5: Espectroscopia de impedancia de membrana compacta de SPEEK

○ Desarrollo de nanofibras de SPEEK obtenidas por electrospinning

El procedimiento de electrohilado no es un proceso sencillo, ya que la correcta obtención de la malla depende de diferentes parámetros, parámetros que variarán con el tipo de polímero y disolvente empleados. Por ello, se han estudiado diferentes parámetros del electrohilado para ajustar las condiciones al polímero a estudiar:

- ✓ Concentración de la disolución polimérica
- ✓ Velocidad de flujo
- ✓ Distancia al colector
- ✓ Diferencia de potencial aplicada (voltaje positivo y negativo)

- ✓ Condiciones ambientales: temperatura y humedad ambiental
- Desarrollo de membranas microporosas

Se han sintetizado membranas porosas para su inclusión en la membrana compuesta. Sus componentes principales son el polímero (basados en dos polímeros, PVC y PCL), el disolvente y el surfactante. Este último actúa como agente porógeno, además de otorgarle a la membrana unas buenas propiedades mecánicas para que pueda ser empleada como separador.

Tras la síntesis de estas membranas con PVC y PCL se decide seleccionarse CA143 basada en PVC como membrana para su inclusión en la membrana compuesta ya que es homogénea y con buenas propiedades mecánicas.



Figura 6: Fotografías de la membrana tipo CA143 sin lavar (izquierda) y lavada (derecha)

- Membranas compuestas

Se ha estudiado la compatibilidad de las membranas porosas con el SPEEK necesarias. Se han realizado pruebas para evaluar y seleccionar que combinaciones de membrana porosa/ SPEEK.

A continuación se muestra un resumen de las propiedades requeridas y las obtenidas en las membranas sintetizadas:

De los resultados obtenidos, se observa que las propiedades de la membrana de SPEEK lo hacen un buen candidato para ser empleada como membrana en el electrolizador PEM. La conductividad protónica obtenida es inferior a la del Nafion. La membrana de PVC muestra buena resistencia a ácidos, pero no muy buena resistencia térmica. Por ello, es necesario mejorar esta propiedad. Por otra parte, se han desarrollado membranas de electrospinning de SPEEK, y se ha estudiado la influencia de cada uno de los parámetros en

el proceso de electrohilado. A la vista de los resultados obtenidos, se tiene que las membranas fabricadas mediante electrospinning, son una opción muy interesante para ser empleadas como membranas de refuerzo debido a su configuración.

AIJU

Las placas bipolares son uno de los puntos clave en la construcción de los electrolizadores, pudiendo suponer el 51% del coste del stack [9]. Los principales requisitos que deben cumplir son: alta resistencia a la corrosión, baja resistencia de contacto y alta conductividad eléctrica.

Todo esto hace que el titanio sea el material más adecuado en dichas placas debido a su tenacidad, baja resistencia y alta conductividad térmica inicial y baja permeabilidad [10]. Sin embargo, el titanio tiene altos costes asociados, dificultad en los procesos de maquinabilidad, cuando se corroe genera una capa pasiva muy adherente que aumenta la resistencia al contacto y la conductividad térmica y eléctrica, disminuyendo la vida útil de la celda, por lo que se hace imprescindible recubrirlo para evitar dicho proceso [11-13].

Actualmente se están estudiando otros sustratos más económicos con altas prestaciones anti-corrosivas y mecánicas con recubrimientos para poder aumentar su protección sin disminuir su conductividad. Por otra parte los recubrimientos que más se suelen estudiar son metales nobles, nitruros metálicos o carburos metálicos [14], siendo las técnicas más estudiadas para llevar a cabo el recubrimiento el sputtering magnetrón, cladding, spray-evaporación térmica y la electrodeposición.

Por otro lado, el diseño del stack es un aspecto decisivo en el diseño del electrolizador puesto que el mismo está directamente relacionado con su eficiencia y seguridad. El tipo de reactor más ampliamente utilizado es el reactor filtro prensa, en este tipo de stacks las placas bipolares separan dos celdas contiguas, actuando de manera simultánea como ánodo de una celda y como cátodo de la adyacente.

El correcto funcionamiento del electrolizador está íntimamente ligado a la velocidad de flujo del agua que circula por las celdas. Por ello, es imprescindible que circule aproximadamente la misma cantidad de agua por cada una de las celdas que componen el electrolizador ya que la homogénea distribución de agua evita tanto la acumulación de gases dentro del reactor como la formación de puntos calientes que pueden dañar las MEAs.

Respecto a las placas bipolares que forman el stack, la mayoría de éstas se diseñan con estructuras internas como por ejemplo diseño multicanal o serpentines sobre el área activa de la celda con el objetivo de formar un campo de flujo que facilite el suministro de agua y favorezca la evacuación de los gases en las celdas.

Durante la primera anualidad se ha llevado a cabo:

- La optimización del diseño de la monocelda mediante un software de diseño 3D. Para ello, se han realizado diferentes simulaciones fluidodinámicas y estructurales de la monocelda.

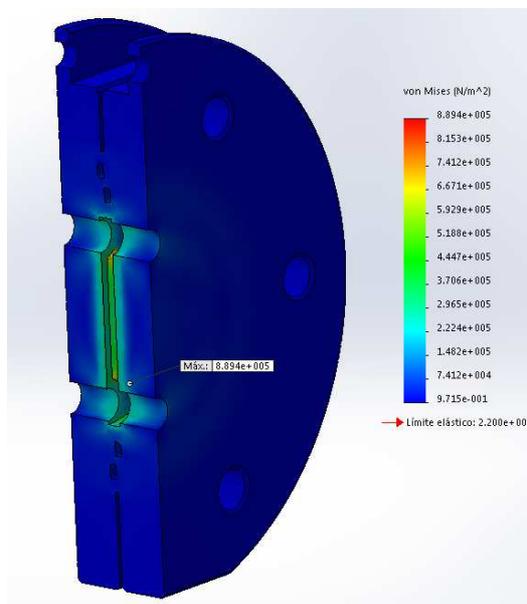


Figura 7: Simulación estructural de la monocelda



Figura 8: Ensamblado 3D monocelda redonda

- Se ha diseñado y construido un banco de pruebas de electrolizador PEM. Para ello se han diseñado los elementos que componen el banco de pruebas y para su optimización se han realizado simulaciones estructurales y térmicas.

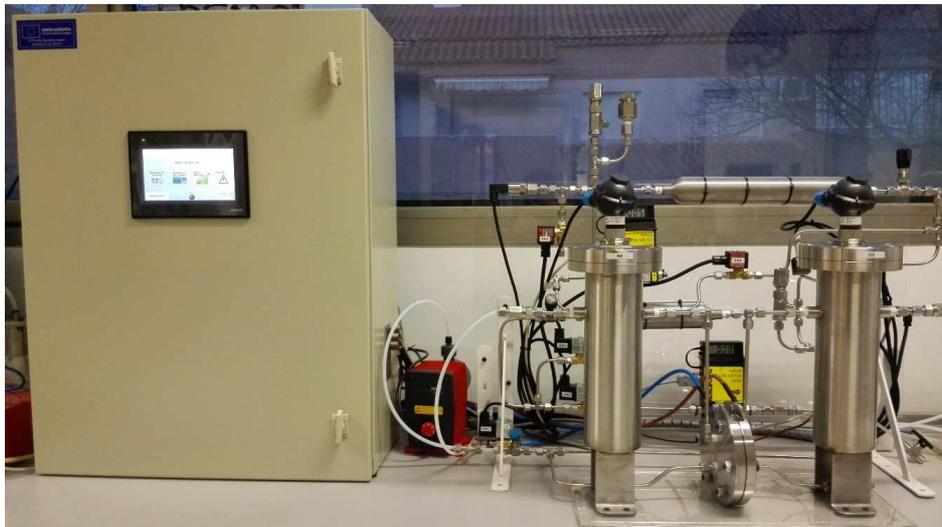


Figura 9: Banco de pruebas electrolizador PEM

- Se han realizado pruebas de funcionamiento de la monocelda en el banco de pruebas.
- Se ha realizado la caracterización de los diferentes elementos que integran la monocelda (electrodos y membrana). Se han llevado a cabo caracterizaciones con elementos comerciales para que sirvan como referencia y posteriormente se han caracterizado electrodos y membranas desarrollados por ADIMME e ITE respectivamente.

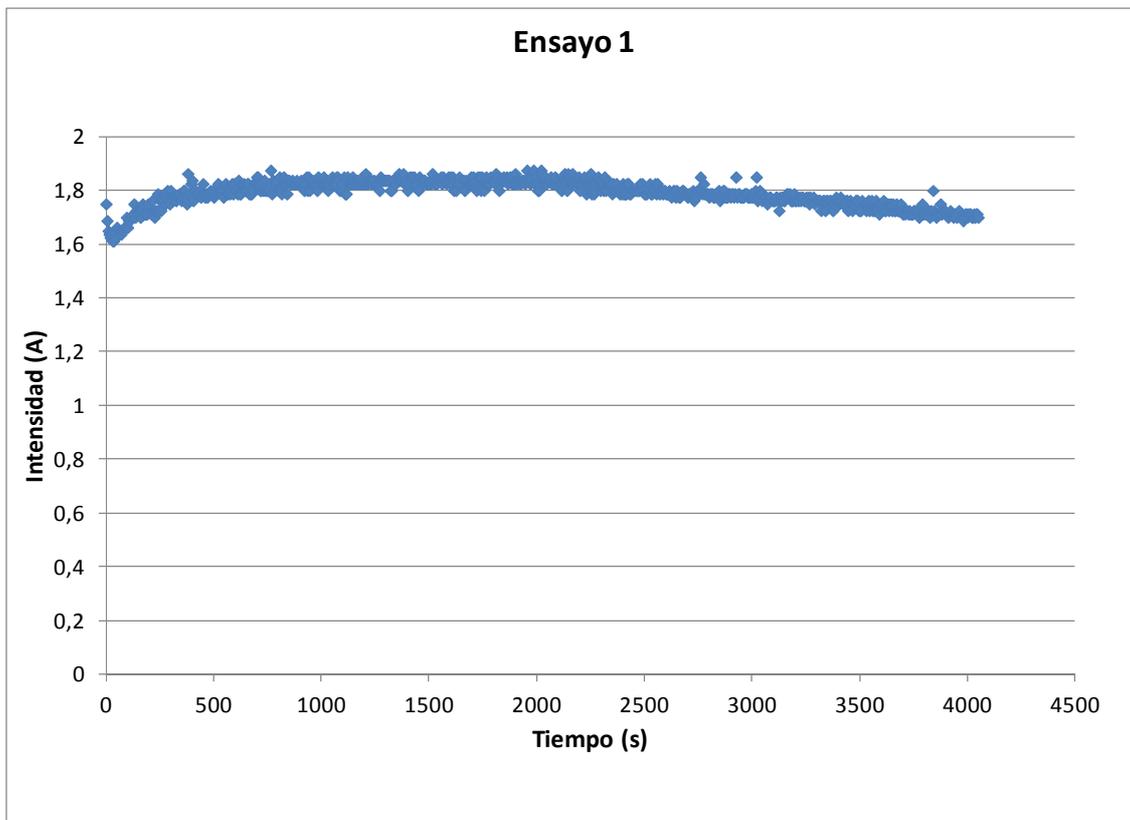


Figura 10: Resultado ensayo 1 a tensión constante de 2.2 V

AIDIMME

El proyecto se ha realizado en dos etapas. En la primera etapa se obtienen las condiciones óptimas de síntesis sobre electrodos más pequeños (3 cm^2). Posteriormente, en la segunda etapa (o escalado), se fabrican los electrodos de mayor tamaño (50 cm^2).

OBTENCIÓN DE CONDICIONES ÓPTIMAS

En esta primera etapa se estudia el efecto de los diferentes parámetros y técnicas de deposición. Para ello se han controlado parámetros como la concentración del metal en disolución, el electrolito utilizado, el potencial, el tiempo de los pulsos, número de pulsos, etc.

SÍNTESIS DEL CÁTODO

Para el **cátodo**, se emplea como soporte un papel de carbono que se recubre electroquímicamente con nanopartículas de Pt. El Pt actúa como catalizador en la reacción de evolución de hidrógeno y es ampliamente empleado para tal fin [1]. Para determinar el potencial más adecuado para sintetizar las nanopartículas de Pt, se realizó un experimento de caracterización del electrodo de papel de carbono mediante voltametría cíclica en la disolución de síntesis. Con respecto a la concentración del precursor en la disolución de síntesis, se realizaron síntesis mediante voltametría cíclica con concentraciones de H_2PtCl_6 mayores (1 mM) y se obtuvieron resultados ligeramente peores, por lo que se decidió emplear la menor concentración de H_2PtCl_6 (0.5 mM). Las menores concentraciones del precursor también favorecen un menor tamaño de nanopartícula y por tanto una mayor área activa.

La Fig. 11 muestra los voltagramas obtenidos durante la síntesis de nanopartículas de Pt sobre electrodos de papel de carbono en una disolución 0.5 mM de H_2PtCl_6 . En el primer barrido se puede observar que a potenciales mayores de 0.5 V, no se observan procesos electroquímicos destacables (excepto la doble capa eléctrica del material). Por debajo de 0.5 V empieza a aumentar la corriente hacia valores negativos, debido a que se está produciendo la reducción del H_2PtCl_6 a Pt sobre la superficie del electrodo (en forma de nanopartículas de Pt) [2]. Con el aumento del número de barrido, se produce un aumento progresivo de la intensidad de corriente como se puede observar los voltagramas de la Fig. 11. A partir de estos voltagramas se seleccionaron diferentes potenciales de síntesis para realizar el crecimiento de las nanopartículas mediante cronoamperometría (con esta técnica se fija el potencial y se registra la intensidad de corriente con el tiempo). Se seleccionaron los potenciales de -0.17 V (donde se estabiliza la intensidad de reducción), -0.11

V (donde se observa la máxima intensidad de corriente de reducción del H_2PtCl_6 a Pt) y dos potenciales intermedios con menor intensidad de corriente (0 V, y 0.1 V).

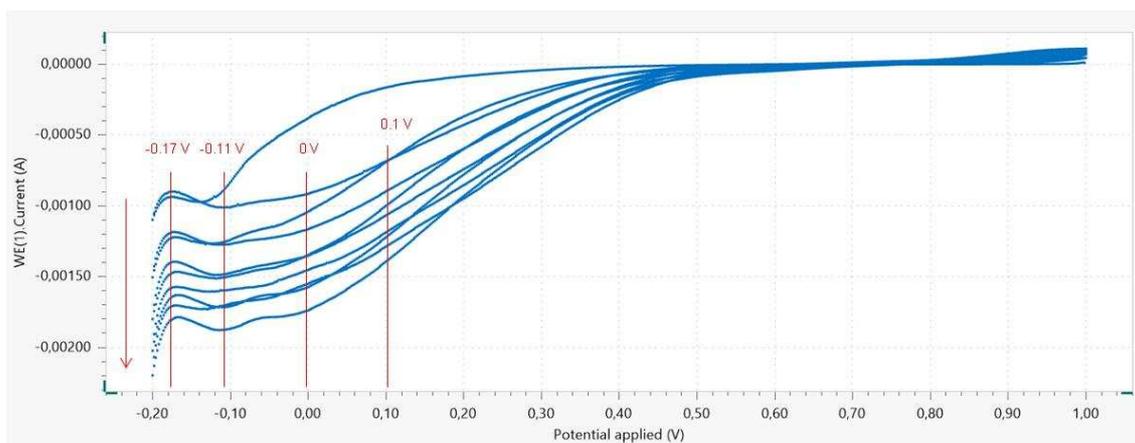


Figura 11: Síntesis de nanopartículas de Pt sobre un electrodo de papel de carbón Toray 060

Dependiendo del potencial aplicado en la técnica de cronoamperometría, cada electrodo tarda un tiempo en alcanzar la carga de Pt deseada, debido a que la intensidad de corriente obtenida es diferente a cada potencial. Inicialmente se fijó una carga teórica de $100 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ de Pt para poder estudiar la morfología de los recubrimientos y evitar así un crecimiento excesivo del mismo que impediría observar la primeras fases de crecimiento de las nanopartículas mediante microscopía electrónica.

Posteriormente, se aplicó la técnica de pulsos para la síntesis de nanopartículas de Pt. Con esta técnica se alterna el potencial entre un potencial en el que no hay síntesis (0.55 V) y un potencial en el que hay síntesis de nanopartículas de Pt. Inicialmente se eligió el potencial de -0.11 V, ya que se obtuvo la mejor respuesta electroquímica. El tiempo de pulso o de permanencia a cada potencial se varió; empleando tiempos de pulso de 1 s, 0.1 s, y 0.01 s. Variando el tiempo de pulso, se persigue aumentar el número de nucleaciones que tienen lugar durante la síntesis y disminuir el tamaño de las nanopartículas, aumentando por consiguiente el área activa del catalizador [2]. Los mejores resultados se obtuvieron con pulsos de 0.01 s, ya que se observó una cobertura total de la fibra mediante técnicas de microscopía electrónica. Respecto al potencial de síntesis, las técnicas microscópicas mostraron que el menor tamaño de nanopartícula se obtuvo a un potencial de síntesis de 0 V. A partir de esos resultados, se repitió la síntesis por pulsos a 0 V y los pulsos de diferente duración (0.01 s, 0.1 s y 1 s).

SÍNTESIS DEL ÁNODO

Como material **anódico** se emplea una malla de Ti platinizado que se recubre con IrO_2 empleando técnicas electroquímicas. El IrO_2 es ampliamente empleado como catalizador para producir la reacción de desprendimiento de oxígeno [1]. Inicialmente se realizó un experimento para determinar los potenciales más adecuados de síntesis (Fig. 12). A partir de 0.6 V se observa un aumento de la intensidad de corriente, debido a que se produce la oxidación del complejo que contiene el Ir para formar el depósito de IrO_2 . Además, se puede observar un aumento de la intensidad de corriente con el número de barrido, debido al crecimiento de las nanopartículas de IrO_2 . A partir de los voltagramas de síntesis, se seleccionaron los potenciales de 0.65 V, 0.75 V y 0.85 V como posibles potenciales de síntesis. A estos potenciales, se realizó la síntesis mediante cronoamperometría, hasta obtener una carga teórica de $1 \text{ mg IrO}_2 \cdot \text{cm}^{-2}$. A medida que aumenta el potencial, disminuye el tiempo de síntesis, debido a que la intensidad de corriente conseguida es mayor. Estos electrodos se evaluaron posteriormente electroquímicamente y con técnicas microscópicas. Los mejores resultados se observaron a un potencial de síntesis de 0.65 V.

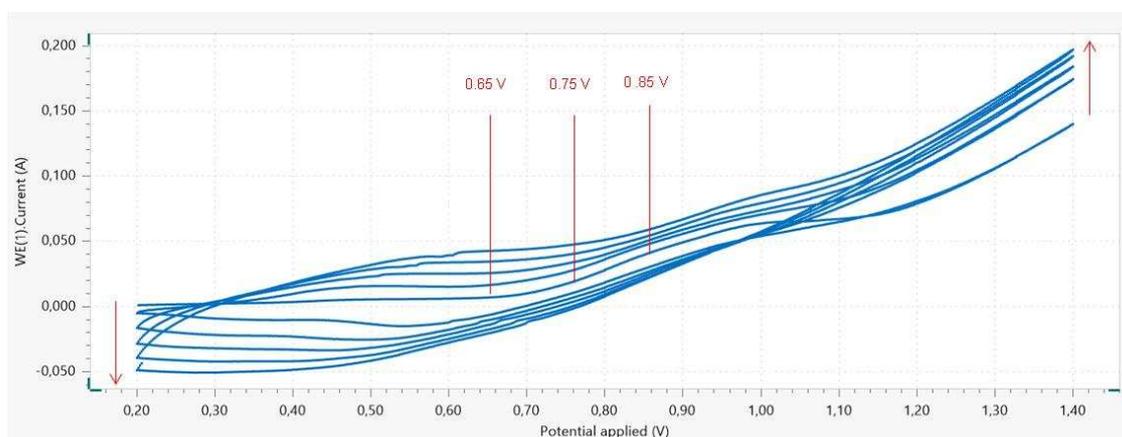


Figura 12: Síntesis de nanopartículas de IrO_2 sobre un electrodo de Ti platinizado

Se observó la formación de zonas de rotura en el film con la caracterización llevada a cabo mediante técnicas microscópicas, por lo que se decidió emplear la técnica de voltametría cíclica como alternativa para realizar la síntesis de los depósitos. Para disminuir la posible formación de estas zonas de rotura, se disminuyó también la concentración del precursor (IrCl_4) en la disolución de síntesis hasta una concentración de 4.5 mM.

CARACTERIZACIÓN VOLTAMÉTRICA DEL CÁTODO

Posteriormente, se realizó una **caracterización voltamétrica** de los electrodos (cátodos y ánodos) para evaluar su actividad catalítica. La Fig. 13 muestra la caracterización voltamétrica de los **cátodos** de papel de carbón recubiertos con nanopartículas de Pt obtenidos mediante la aplicación de pulsos de diferente duración (0.01 s, 0.1 s y 1 s). La caracterización se realizó en medio H_2SO_4 0.5 M para ver la reacción de evolución de hidrógeno. En los voltagramas se puede observar una parte capacitativa entre 0.1 y 1 V correspondiente al papel de carbón. Entre 0.1 y -0.2 V se observan los procesos de adsorción de hidrógeno sobre la superficie de Pt. Por debajo de -0.2 V y hasta -0.5 V se observa el proceso de evolución de hidrógeno [2]. Este proceso se observa en forma de una recta con una determinada pendiente. Cuanto mayor sea la pendiente, mayor densidad de corriente se obtendrá a un mismo potencial y por tanto más hidrógeno se producirá. En los voltagramas de comparación se observa que a medida que disminuye el tiempo de pulso empleado en la síntesis, aumenta la pendiente de la recta correspondiente a la reacción de desprendimiento de hidrógeno y por tanto la densidad de corriente. Por ello el mejor tiempo de pulso para llevar a cabo la síntesis de nanopartículas de Pt es de 0.01 s, seguido de 0.1 y 1 s. Como se verá en la caracterización mediante microscopía, el tiempo de pulso afecta también al grado de cubrición de la fibra. Cuanto menor es el tiempo de pulso, mayor es el grado de recubrimiento de las fibras.

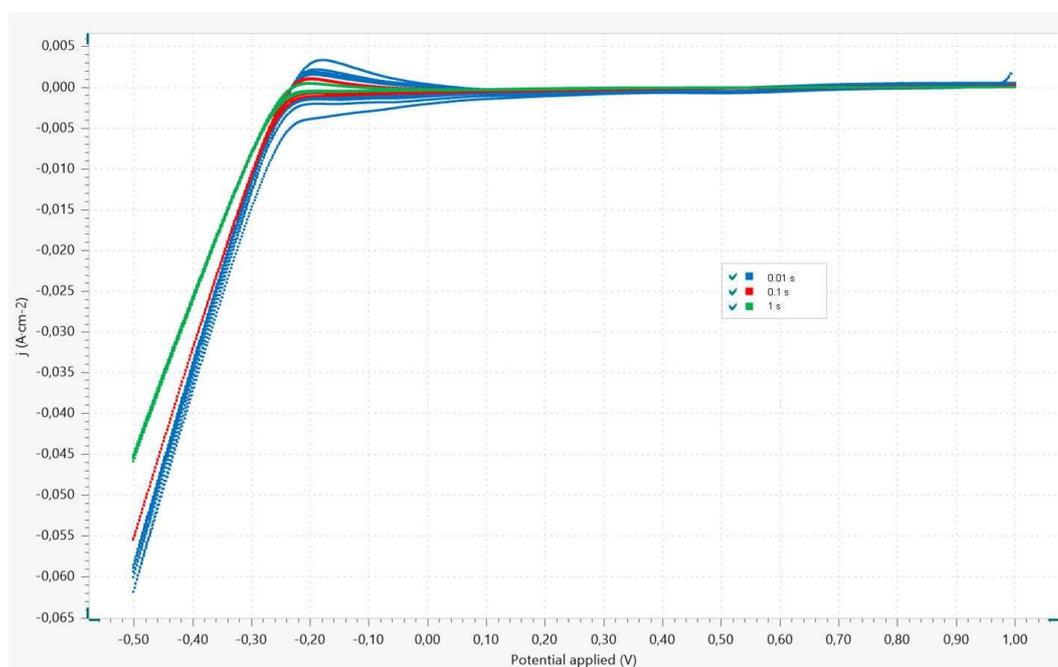


Figura 13: Voltagramas de caracterización de electrodos de papel de carbono recubiertos con nanopartículas de Pt mediante la técnica de pulsos potencioestáticos de diferente duración (0.01 s, 0.1 s y 1 s)

Por lo que respecta al potencial de síntesis, en la Fig. 14 se muestra una comparación de los resultados obtenidos cuando se emplean potenciales de síntesis de 0 V y -0.11 V. Inicialmente se obtuvieron los recubrimientos a un potencial de síntesis de -0.11 V. Sin embargo, mediante microscopía se observó una mejor distribución y menor tamaño de las nanopartículas cuando la síntesis se realiza a 0 V. Por lo que se decidió cambiar el potencial de síntesis a 0 V y comparar los resultados con los obtenidos a -0.11 V. Como se puede observar, los resultados obtenidos a 0 V son mejores que los resultados obtenidos con un potencial de síntesis de -0.11 V.

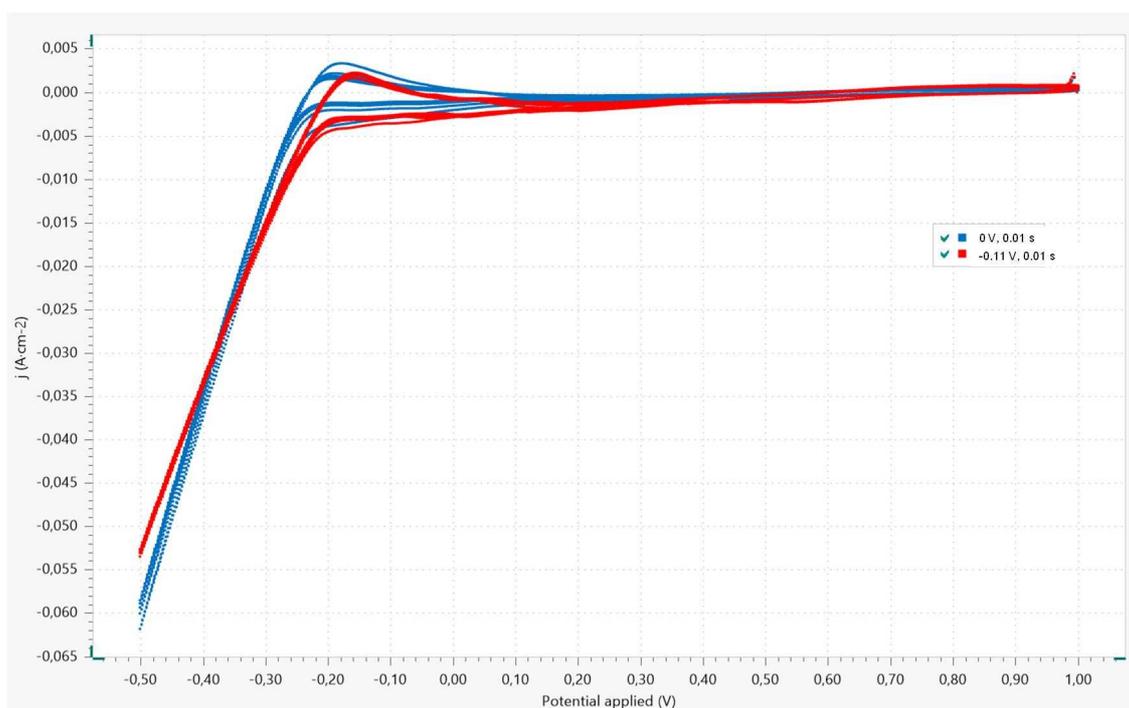


Figura 14: Voltagramas de caracterización de electrodos de papel de carbono recubiertos con nanopartículas de Pt mediante la técnica de pulsos potencioestáticos de 0.01 s a potenciales de síntesis de 0 V y -0.11 V

CARACTERIZACIÓN VOLTAMÉTRICA DEL ÁNODO

Por lo que respecta a los **ánodos** de Ti platinizado recubiertos con nanopartículas de IrO₂ mediante diferentes métodos, la Fig. 15 muestra la comparación voltamétrica en medio HClO₄ 0.1 M de los diferentes electrodos. En los voltagramas se puede observar la evolución de hidrógeno a potenciales menores de -0.3 V. Entre -0.3 y 0.2 V se observa un proceso capacitativo y finalmente, entre 0.3 y 1.55 V se observan los procesos de oxidación y reducción de la capa de IrO₂ [3]. En este caso se puede observar que los mejores

resultados se obtuvieron con la síntesis mediante voltametría cíclica durante 20 barridos entre 0.2 y 1.1 V. Se pueden observar tanto una mayor densidad de corriente como área voltamétrica. Respecto a las síntesis mediante cronoamperometría, para una misma carga teórica de IrO_2 ($1 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$), se observó que los mejores resultados se obtenían a un potencial de síntesis de 0.65 V, seguido de 0.75 V y 0.85 V. En este caso cuanto menor es el potencial de síntesis, mejor.

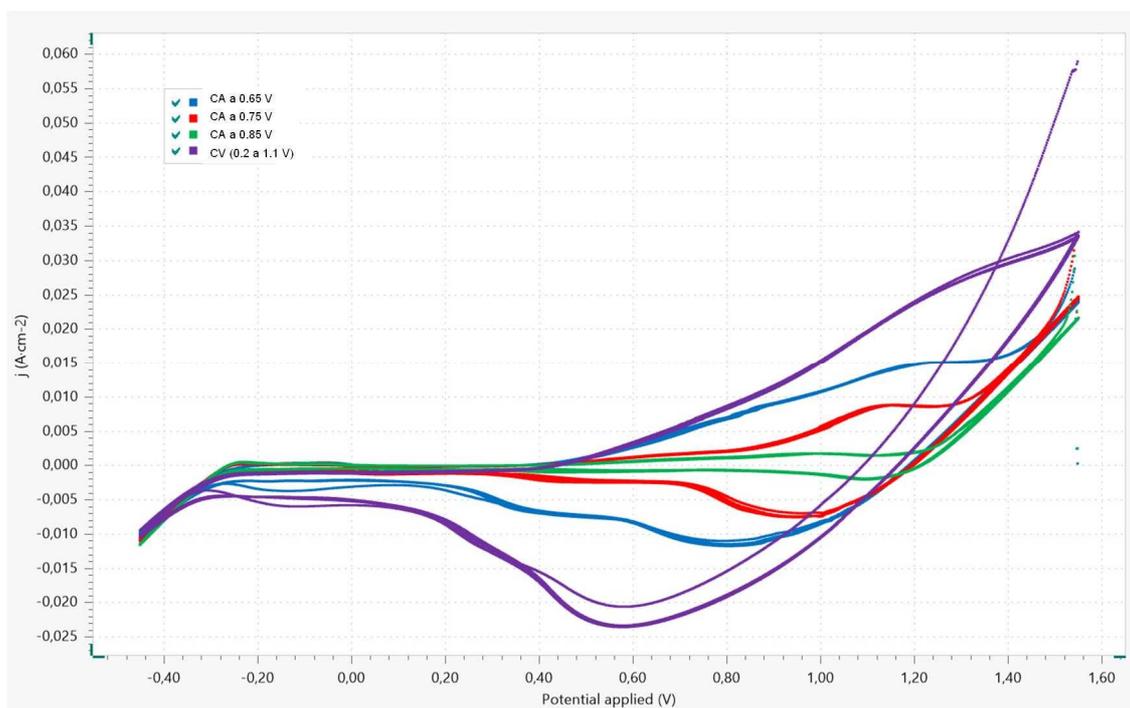


Figura 15: Voltagramas de caracterización de electrodos de Ti platinizado recubiertos con nanopartículas de IrO_2 mediante síntesis por cronoamperometría (CA) a diferentes potenciales (0.65 V, 0.75 V y 0.85 V) y mediante voltametría cíclica (CV)

CARACTERIZACIÓN MICROSCÓPICA DEL CÁTODO

Se realizó la caracterización morfológica de los recubrimientos mediante técnicas microscópicas con un microscopía electrónico de efecto campo (FESEM). A partir de las micrografías se observó el tamaño, número y dispersión de nanopartículas depositadas sobre los materiales soporte (papel de carbono o malla de Ti platinizado).

Las Figuras 16 y 17 muestran la caracterización micrográfica de los **cátodos** obtenidos anteriormente. Las micrografías 16-a,b muestran el papel de carbón original sin recubrir, el cual está compuesto por muchas nanofibras de carbono superpuestas. En la figura 16-a se puede observar la superficie de una fibra de carbono. En la parte inferior se puede observar la presencia de Teflón. Sobre estos electrodos se realizó el crecimiento electroquímico de nanopartículas de Pt mediante la técnica de cronoamperometría. La síntesis se realizó a diferentes potenciales de síntesis (-0.17 V, -0.11 V, 0 V, 0.1 V). Las micrografías 16-c,d muestran el depósito obtenido a -0.17 V. Se puede observar un crecimiento dendrítico de partículas de gran tamaño. Esto se debe a que el crecimiento a -0.17 V es muy rápido. Cuando el crecimiento se realiza a -0.11 V (máximo del pico catódico) se observa un resultado parecido (Fig. 16-e,f), aunque con dendritas de menor tamaño. El mejor resultado se obtuvo a 0 V (Fig. 16-g,h), donde se observan las nanopartículas de menor tamaño (alrededor de 50 nm). Si se aumenta el potencial de deposición hasta 0.1 V, se observa un aumento del tamaño de las nanopartículas (Fig. 16-i,j). La morfología del depósito es globular como se puede observar en la Fig. 16-j. Posteriormente se estudió el efecto del tiempo de pulso en la morfología y cubrición de las fibras por parte de las nanopartículas de Pt (Fig. 17). Con la aplicación de pulsos de 1 s (Fig. 17-a,b) y 0.1 s (Fig. 17-c,d) se observa que la fibra no está totalmente recubierta con las nanopartículas de Pt. Cuando se disminuye el tiempo de pulso a 0.01 s, se observa que la cubrición de las fibras por parte de las nanopartículas es total (Fig. 17-e,f). Aquellas zonas recubiertas con Teflón no llegan a recubrirse debido a su carácter hidrofóbico.

De las observaciones con microscopía electrónica, las **mejores condiciones de síntesis** observadas corresponden a un **potencial de deposición de 0 V (se consigue el menor tamaño de nanopartícula) y la aplicación de pulsos de 0.01 s (se consigue una mejor cubrición de las fibras)**.

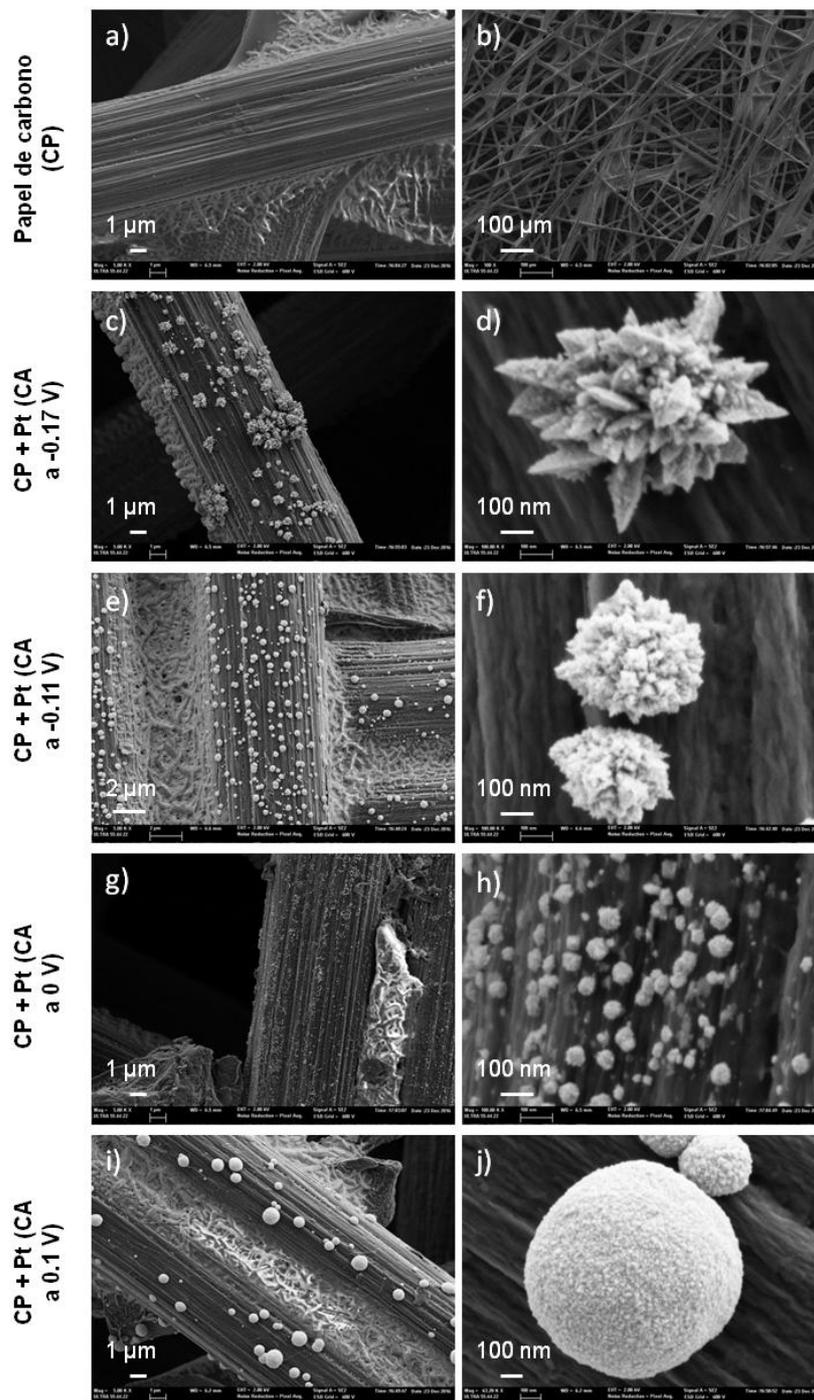


Figura 16: Micrografías FESEM obtenidas mediante un voltaje de aceleración de 2 kV y electrones secundarios de: (a, b) Papel de carbono (CP); (c, d) CP + Pt (síntesis mediante cronoamperometría (CA) a -0.17 V); (e, f) síntesis mediante CA a -0.11 V; (g, h) síntesis mediante CA a 0 V; (i, j) síntesis mediante CA a 0.1 V

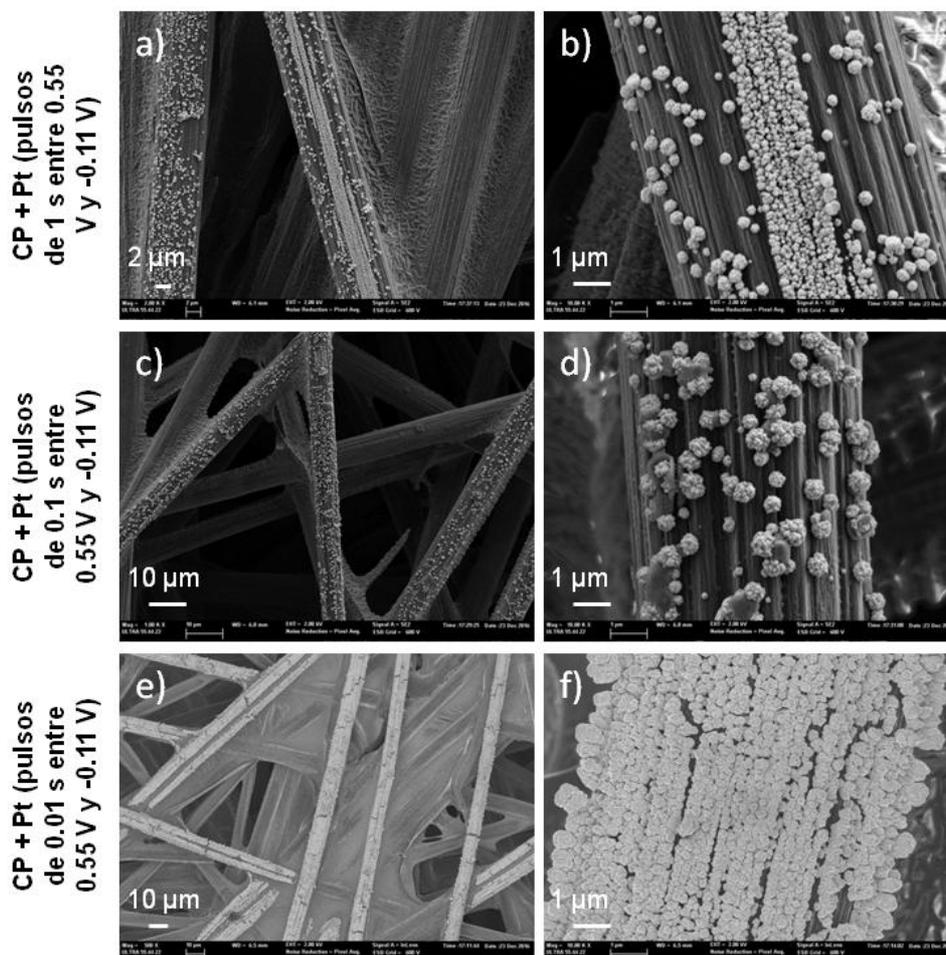


Figura 17: Micrografías FESEM obtenidas mediante un voltaje de aceleración de 2 kV y electrones secundarios de: (a, b) Papel de carbono (CP) + Pt (síntesis mediante pulsos de duración de 1 s); (c, d) Papel de carbono (CP) + Pt (síntesis mediante pulsos de duración de 0.1 s); Papel de carbono (CP) + Pt (síntesis mediante pulsos de duración de 0.01 s)

CARACTERIZACIÓN MICROSCÓPICA DEL ÁNODO

La Figura 18 muestra la caracterización micrográfica de los diferentes **ánodos** obtenidos. La micrografías 18-a,b muestran la malla de Ti platinizado sin recubrir. Cuando se recubre con IrO_2 se puede observar una total cubrición de la superficie de la malla de Ti platinizado (Fig. 18-c). Sin embargo se puede observar la formación de roturas, probablemente debido al crecimiento excesivo del film y la formación de tensiones

superficiales (Fig. 18-d,e). Sobre la superficie metálica se pudo observar la formación de nanopartículas de muy pequeño tamaño (alrededor de 20 nm) (Fig. 18-f). Posteriormente se produce el crecimiento 3-D que da lugar a la formación del film. Estas condiciones de síntesis no parecen las óptimas (debido a la formación de zonas de rotura en el recubrimiento), por lo que se empleó la técnica de voltametría cíclica para realizar la síntesis del recubrimiento de IrO₂ en la etapa de fabricación del electrodo. Mediante la síntesis por voltametría cíclica, se obtuvieron mayores densidades de corriente en la caracterización como se observó anteriormente.

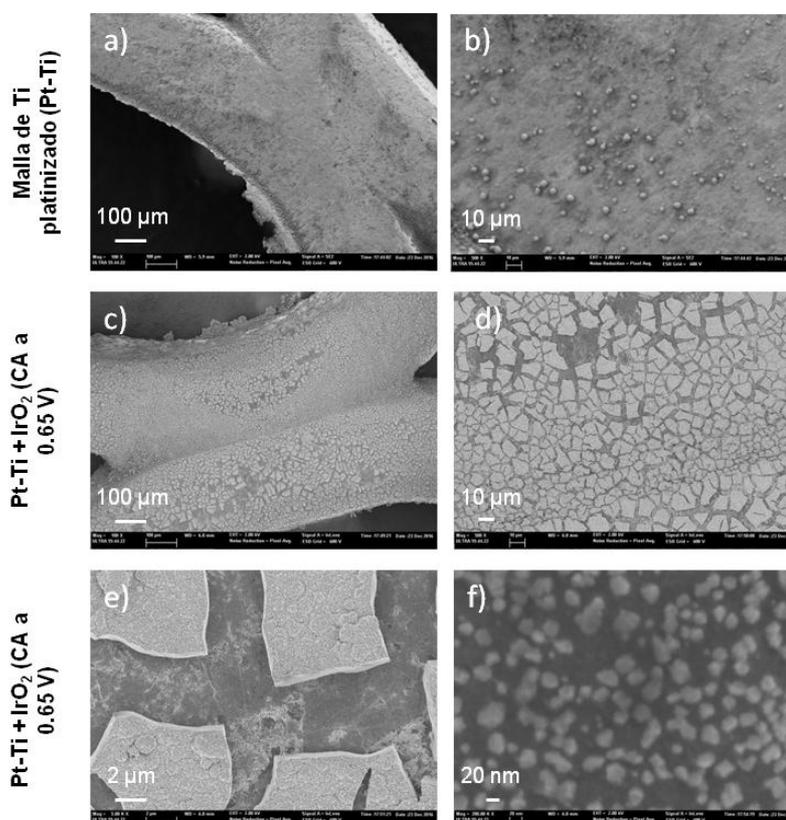


Figura 18: Micrografías FESEM obtenidas mediante un voltaje de aceleración de 2 kV y electrones secundarios de: (a, b) Malla de Ti platinizado, (c, d, e, f) Malla de Ti platinizado + IrO₂ (síntesis mediante cronoamperometría a 0.65 V)

ETAPA DE ESCALADO: FABRICACIÓN DE ELECTRODOS

Tras la obtención de los diferentes sustratos modificados, se seleccionaron las condiciones más adecuadas de síntesis, según los resultados de caracterización, para la fabricación de dos electrodos (un ánodo y un cátodo) con unas dimensiones aproximadas de 50 cm² (lo que supone un aumento en la escala del electrodo

de unas 17 veces). El cátodo es de papel de carbono recubierto con nanopartículas de Pt. El ánodo es de malla de Ti platinizado recubierto con nanopartículas de IrO_2 . La síntesis electroquímica de los recubrimientos del ánodo y el cátodo se obtuvo con una celda electroquímica de flujo.

Las condiciones óptimas de síntesis fueron:

Síntesis del cátodo: Papel de carbón (material base), 0.5 mM H_2PtCl_6 + 0.5 M H_2SO_4 (disolución de síntesis). Síntesis mediante pulsos de 0.01 s.

Síntesis del ánodo: Malla de Ti platinizado (material base), 4.5 mM IrCl_4 . Síntesis mediante voltametría cíclica.

La figura 19 muestra una comparación de los electrodos recubiertos y sin recubrir. Los recubrimientos pueden ser observados a simple vista en la parte central de los electrodos.

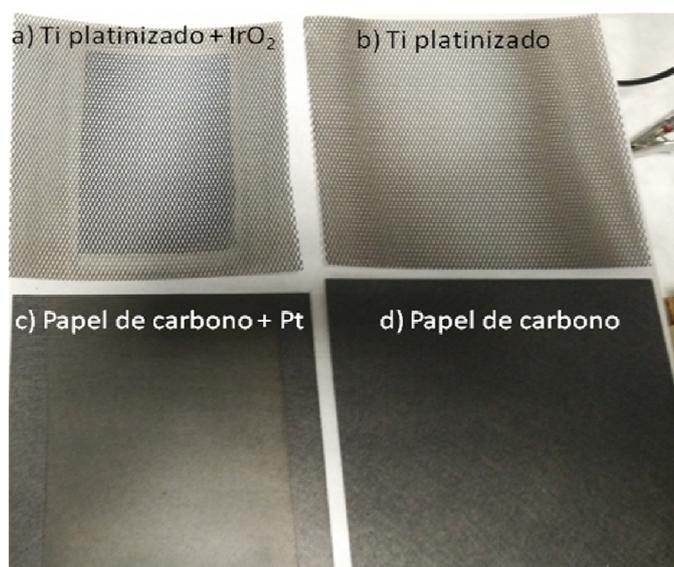


Figura 19: Imágenes de los electrodos modificados y sin modificar. A) Electrodo de Ti platinizado recubierto con nanopartículas de IrO_2 ; B) Electrodo original de Ti platinizado; C) Electrodo de papel de carbono recubierto con nanopartículas de Pt; D) Electrodo original de papel de carbono

Bibliografía

ITE

- [1] D. Bessarov, H. Wang, H. Li, and N. Zhao, *PEM electrolysis for hydrogen production: principles and applications*. CRC Press, Taylor&Francis Group, LLC, 2016.
- [2] S. A. Grigoriev, V. I. Porembskiy, S. V. Korobtsev, V. N. Fateev, F. Auprêtre, and P. Millet, “High-pressure PEM water electrolysis and corresponding safety issues,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 36, no. 3, pp. 2721–2728, Feb. 2011.
- [3] M. Carmo, D. L. Fritz, J. Mergel, and D. Stolten, “A comprehensive review on PEM water electrolysis,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 38, no. 12, pp. 4901–4934, Apr. 2013.
- [4] “Polymer-Electrolyte-Membrane (PEM).” [Online]. Available: [http://www.ozonegenerator.in/Ozone-Library/polymer_electrlyte_membrane_\(pem\).html](http://www.ozonegenerator.in/Ozone-Library/polymer_electrlyte_membrane_(pem).html).
- [5] I.-Y. Jang, O.-H. Kweon, K.-E. Kim, G.-J. Hwang, S.-B. Moon, and A.-S. Kang, “Application of polysulfone (PSf)– and polyether ether ketone (PEEK)–tungstophosphoric acid (TPA) composite membranes for water electrolysis,” *J. Memb. Sci.*, vol. 322, no. 1, pp. 154–161, Sep. 2008.
- [6] Amir-Al-Ahmed, A. S. Sultan, and S. M. J. Zaidi, “Sulfonated Poly(Ether Ether Ketone) (SPEEK): A Promising Membrane Material for Polymer Electrolyte Fuel Cell,” in *Ion Exchange Technology I*, Dordrecht: Springer Netherlands, 2012, pp. 437–451.
- [7] S. Sonpingkam and D. Pattavarakorn, “Mechanical Properties of Sulfonated Poly (Ether Ether Ketone) Nanocomposite Membranes,” *Int. J. Chem. Eng. Appl.*, vol. 5, no. 2, pp. 181–185, Apr. 2014.
- [8] J. Chen, Q. Guo, D. Li, J. Tong, and X. Li, “Properties improvement of SPEEK based proton exchange membranes by doping of ionic liquids and Y2O3,” *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.*, vol. 22, no. 1, pp. 26–30, 2012.

AIJU

- [9] L. Bertuccioli, A. Chan, D. Hart, F. Lehner, B. Madden, E. Standen, Study on Development of Water Electrolysis in the EU by E4tech Sarl with ElementEnergy Ltd for the Fuel Cells and Hydrogen Joint Undertaking, 2014.
- [10] A.S. Gago et al. Protective coatings on stainless steel bipolar plates for proton exchange membrane (PEM) electrolyzers Journal of Power Sources 307 (2016) p. 815-825.
- [11] A.S. Gago et al, Low Cost Bipolar Plates for Large Scale PEM Electrolyzers. ECS Trans. 2014 volume 64, issue 3, 1039-1048
- [12] S.S. Dhrab, K. Sopian, M.A. Alghoul, M.Y. Sulaiman, Renew. Sustain. Energy Rev. 13 (2009) 1663.
- [13] D.R. Hodgson, B. May, P.L. Adcock, D.P. Davies, J. Power Sources 96 (2001) 233.
- [14] Z.D. Wei, Electrodepositing Pt on a Nafion-bonded carbon electrode as a catalyzed electrode for oxygen reduction reaction. Electrochimica Acta 50 (2005) 2279–2287

AIDIMME

- [1] M. Carmo, D.L. Fritz, J. Mergel, D. Stolten, A comprehensive review on PEM water electrolysis. *Int. J. Hydrogen Energy* 38 (2013) 4901-4934.
- [2] J. Molina, J. Fernández, A.I. del Río, J. Bonastre, F. Cases. Synthesis of Pt nanoparticles on electrochemically reduced graphene oxide by potentiostatic and alternate current methods” *Mater. Charact.* 89 (2012) 56-68.
- [3] B.-S- Lee, S.H. Ahn, H.Y. Park, I. Choi, S.J. Yoo, H.-J. Kim, D. Henkesmeier, J.Y. Kim, S. Park, S.W. Nam, K.-Y. Lee, J.H. Jang. *Appl. Catal. B-Environ.* 179 (2015) 285-291.