
INFORME

RESUMEN EJECUTIVO



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

ANUALIDAD 3

Este informe se compone de 46 páginas.



UNIÓN EUROPEA
Fondo Europeo de
Desarrollo Regional

Una manera de hacer Europa

“Proyecto cofinanciado por los Fondos FEDER,
dentro del Programa Operativo FEDER
de la Comunitat Valenciana 2014 - 2020”



**GENERALITAT
VALENCIANA**

iVACE
INSTITUT VALENCIÀ DE
COMPETITIVITAT EMPRESARIAL

ÍNDICE

1.	Características generales.....	6
•	Garantías	6
•	Observaciones importantes.....	6
2.	Objeto del documento y alcances.	7
3.	Descripción	9
4.	Bibliografía.....	45

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Ensayos de caracterización del material de refuerzo polimérico	9
Tabla 2. Ensayos caracterización grafeno	10
Tabla 3 Características de operación del electrolizador PEM.	22

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Imágenes de TEM para GO-01 y GO-02	11
Figura 2. Imagen de altura obtenida por AFM para GO-02. El gráfico inferior representa el perfil de altura de la sección transversal de la lámina marcada en la imagen de AFM (línea azul).	11
Figura 3. Perfil termogravimétrico para diferentes grafenos estudiados.....	12
Figura 4. MEA ensamblada con componentes comerciales	13
Figura 5. MEA con componentes desarrollados en el proyecto.....	13
Figura 6 Efecto de la modificación superficial de PC y DF sobre las curvas V-I características. Las líneas delimitan el área en la que se encuentran las curvas V-I publicadas en bibliografía para electrolizadores PEM (Ánodo Ir, Cátodo Pt, Nafion®, 80°C) [Carmo et al., 2013].	16
Figura 7 Efecto de la modificación superficial de PC y DF sobre (izquierda) el trabajo específico y (derecha) el rendimiento de la monocelda.	16
Figura 8. Imágenes de los prototipos de stacks de 0.5 kW (izquierda) y 1 kW (derecha) fabricados en el proyecto.	17
Figura 9. Banco de pruebas de electrolizadores PEM.	19
Figura 10. Curva de polarización del prototipo de electrolizador de 1 kW (izquierda) y evolución del caudal másico de hidrógeno producido con la corriente consumida (derecha).	20
Figura 11. Curvas de funcionamiento del prototipo de electrolizador de 1 kW.....	20
Figura 12. EIS del prototipo del proyecto comparado con la de un electrolizador comercial de 1.5 kW.	21
Figura 13 Micrografías FESEM de CP + Pt escalado. Sintetizado mediante cronoamperometría (carga de síntesis de $1 \text{ C}\cdot\text{cm}^{-2}$, equivalente a $0.5 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$). a) x 100, b) x 200, c) x 5000, d) x 20000, e) x 50000, f) x 20000.	26
Figura 14 Micrografías de un tejido de carbón después de aplicar tratamiento de plasma. a) x 200, b) x 1000, c) x 5000, d) x 10000, e) x 20000, f) x 50000.	27
Figura 15. Micrografías FESEM de papel de carbón tratado con plasma y recubierto con nanopartículas de Pt. Síntesis mediante cronoamperometría (carga de síntesis de $1 \text{ C}\cdot\text{cm}^{-2}$, equivalente a $0.5 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$). a) x 100, b) x 500, c) x 1000, d) x 20000, e) x 30000, f) x 100000.	28
Figura 16. Micrografías FESEM de papel de carbón recubierto con H_2PtCl_6 y tratado térmicamente. a) x 50, b) x 1000, c) x 20000, d) x 50000, e) x 100000, f) 200000.	29
Figura 17. Micrografías FESEM (de electrones retrodispersados) de papel de carbón recubierto con H_2PtCl_6 y tratado térmicamente. a) x 500, b) x 1000, c) x 10000, d) x 20000, e) x 100000, f) 200000.	30
Figura 18. Micrografías FESEM de papel de carbón recubierto con H_2PtCl_6 y tratado térmicamente (3 recubrimientos aplicados). a) x 500, b) x 1000, c) x 10000, d) x 20000, e) x 50000, f) 100000.	31

Figura 19. Micrografías FESEM (de electrones retrodispersados) de papel de carbón recubierto con H_2PtCl_6 y tratado térmicamente (3 recubrimientos aplicados). a) x 500, b) x 1000, c) x 10000, d) x 20000, e) x 50000, f) 100000.	32
Figura 20. Micrografías FESEM (de electrones retrodispersados) de papel de carbón recubierto con H_2PtCl_6 y tratado térmicamente (4 recubrimientos aplicados). a) x 500, b) x 2000, c) x 10000, d) x 20000, e) x 50000, f) 100000.	33
Figura 21. Voltagramas de caracterización de diferentes cátodos ($0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$).	34
Figura 22. Voltagramas de caracterización de diferentes cátodos ($0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$).	35
Figura 23. Voltagramas de caracterización de diferentes cátodos frente a la oxidación del metanol ($0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, 0.5 M metanol , $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$).	36
Figura 24. Micrografías FESEM de $\text{Ti felt} + \text{IrO}_2$. Sintetizado mediante voltametría cíclica durante 5 barridos. a) x 50, b) x 100, c) x 2000, d) x 5000, e) x 20000, f) x 50000.	38
Figura 25. Micrografías FESEM de $\text{Ti felt} + \text{IrO}_2$. Sintetizado mediante voltametría cíclica durante 2 barridos. a) x 50, b) x 100, c) x 2000, d) x 5000, e) x 20000, f) x 50000.	39
Figura 26. Micrografías FESEM de $\text{Ti felt/Pt} + \text{IrO}_2$. Sintetizado mediante síntesis térmica con una carga de $0.74 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ de IrO_2 . a) x 50, b) x 500, c) x 5000, d) x 20000, e) x 50000, f) x 100000.	40
Figura 27. Micrografías FESEM de $\text{Ti felt/Pt} + \text{IrO}_2$. Sintetizado mediante síntesis térmica con una carga de $2.08 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ de IrO_2 . a) x 2000, b) x 5000, c) x 10000, d) x 20000, e) x 50000, f) x 100000.	41
Figura 28. Voltagramas de caracterización de los electrodos de fibra de titanio recubiertos con IrO_2 obtenidos mediante síntesis térmica. Medio de caracterización: 0.1 M HClO_4 , velocidad de barrido: $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$	42
Figura 29. Voltagramas de caracterización de los electrodos de fibra de titanio recubiertos con IrO_2 obtenidos mediante síntesis térmica. Medio de caracterización: 0.1 M HClO_4 , velocidad de barrido: $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$	43

1. Características generales

- **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.

- **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 improcedente tal utilización.
6. La fidelidad de los datos que explícitamente aparezcan en este informe, como exhibidos por el petionario, 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 tercera anualidad del proyecto SMARTH2PEM.

ITE

Durante la anualidad de 2018 se ha continuado trabajando en la optimización de membranas poliméricas de intercambio protónico con propiedades adaptadas al funcionamiento en electrolizadores PEM a alta presión. El objetivo es que las membranas desarrolladas permitan un mayor rendimiento en las celdas PEM para generación de hidrógeno, a través de la mejora de las propiedades mecánicas para poder trabajar a alta presión y químicas para la disminución del crossover.

Para ello se han abordado los siguientes objetivos:

- 1) Optimizar los desarrollos en cuanto a síntesis de membranas compuestas desarrollados en anualidades anteriores
- 2) Caracterización de las membranas obtenidas y evaluación de los resultados de acuerdo con los requerimientos establecidos para poder emplear la membrana en el electrolizador.

AIJU

El trabajo desarrollado por AIJU durante la última anualidad del proyecto se ha centrado en la optimización de componentes a pequeña escala y en el posterior diseño, fabricación y validación del prototipo de electrolizador PEM de 1 kW buscado en el proyecto SMARTH2PEM. Así, los objetivos parciales abordados durante la anualidad 2018 han sido:

- Caracterización en monocelda de las MEAs desarrolladas.
- Modificación de componentes metálicos de la celda electroquímica aplicando recubrimientos superficiales con metales nobles.
- Caracterización del comportamiento de un reactor de 0.5 kW para conocer posibles desviaciones de funcionamiento respecto a los resultados obtenidos en monocelda debidas al escalado de componentes.
- Extrapolación de las conclusiones obtenidas en las acciones anteriores al diseño del stack de 1 kW para conseguir un prototipo optimizado.
- Validación estructural del diseño del prototipo de 1 kW con objetivos de seguridad del reactor a elevada presión.
- Fabricación del prototipo de electrolizador PEM de 1 kW y caracterización de su comportamiento bajo condiciones de operación óptimas.

- Validación del prototipo y determinación de parámetros y/o condiciones de funcionamiento nominales y máximos, realizando la comparativa con las de un electrolizador comercial.

AIDIMME

La tarea de AIDIMME durante la anualidad 2018 se ha centrado en la continuación de la preparación de los electrodos (ánodo y cátodo) del electrolizador PEM. El ánodo debe tener una elevada actividad catalítica para la producción de oxígeno y el cátodo para la producción de hidrógeno. Durante esta anualidad, se han empleado soportes anódicos y catódicos con alta área superficial con el fin de maximizar la cantidad de catalizador depositado. Se ha perseguido también conseguir el menor tamaño de nanopartícula posible y la máxima cubrición de los electrodos con tal de maximizar el área activa de los catalizadores. Por ello, durante esta anualidad se han usado técnicas térmicas de deposición de los depósitos de IrO_2 y Pt. Por ejemplo, en el caso de la deposición de nanopartículas de Pt se han conseguido nanopartículas con un tamaño de 5-10 nm, mucho menor que el conseguido mediante técnicas electroquímicas.

3. Descripción

ITE

Desarrollo de membranas

Se han abordado **dos estrategias para la síntesis de las membranas compuestas**:

- **Desarrollo de membranas multicapa compuestas por un polímero de intercambio protónico (Nafion) y otro polímero que otorgue las propiedades de refuerzo y barrera.**

Se caracteriza el polímero que actúa como refuerzo para comprobar si posee las propiedades adecuadas para trabajar en las condiciones de trabajo del electrolizador y posteriormente se estudia la adhesión de ambos materiales comprobándose que sí la presentan.

- **Desarrollo de membranas compuestas de Nafion y óxido de grafeno.** Para ello, se puso a punto el procedimiento para la obtención de membranas homogéneas estudiándose diferentes métodos de dispersión del grafeno en nafion, además de la adición de distintas proporciones de grafeno.

Se caracterizaron también diferentes tipos de grafenos a fin de seleccionar aquel que proporciona las propiedades óptimas a las membranas.

Caracterización de membranas

Una vez se han sintetizado las membranas éstas son caracterizadas a fin de conocer las propiedades de cada una de ellas.

1. Membranas multicapa

Se caracteriza el polímero de refuerzo para estudiar su idoneidad para trabajar en las condiciones de funcionamiento del electrolizador y se realizan los siguientes ensayos:

Tabla 1. Ensayos de caracterización del material de refuerzo polimérico

Ensayo	Información obtenida
FTIR	Determinación de los grupos funcionales presentes en el polímero estudiado
Ángulo de contacto de gota	Determinación de la naturaleza de la superficie
TGA	Estudio de la estabilidad térmica de la muestra
DSC	Temperatura de fusión y grado de cristalinidad
Resistencia a ácidos	Estabilidad frente a diferentes ácidos

2. Membranas Nafion- grafeno

Caracterización de diferentes tipos de grafeno a fin de seleccionar el óptimo para la síntesis de las membranas, y posterior caracterización de las membranas finalmente desarrolladas.

a. Grafeno

Se han llevado a cabo **diferentes ensayos para conocer propiedades como la morfología, la estabilidad térmica, la estructura y la composición química de los distintos tipos de grafeno** estudiados a fin de seleccionar el que proporcione las propiedades deseadas a la membrana.

Tabla 2. Ensayos caracterización grafeno

Propiedad	Método Caracterización	Información obtenida
Morfología y tamaño	TEM	Morfología del grafeno (presencia de arrugas) y presencia de monoláminas
	AFM	Tamaño lateral y espesor de las láminas de grafeno
Estabilidad térmica	TGA	Estabilidad térmica del grafeno
Estructura química	XPS	Análisis cuantitativo de la composición química
	Análisis Elemental	Composición elemental C,H,O,N y S del grafeno
	Espectroscopia Raman	Análisis de la estructura química del grafeno en combinación con XPS, FTIR y A.E.
Propiedades electroquímicas	Potencial Zeta	Carga del grafeno a un determinado pH

Las siguientes figuras muestran los resultados de algunos de los ensayos contenidos en la tabla anterior.

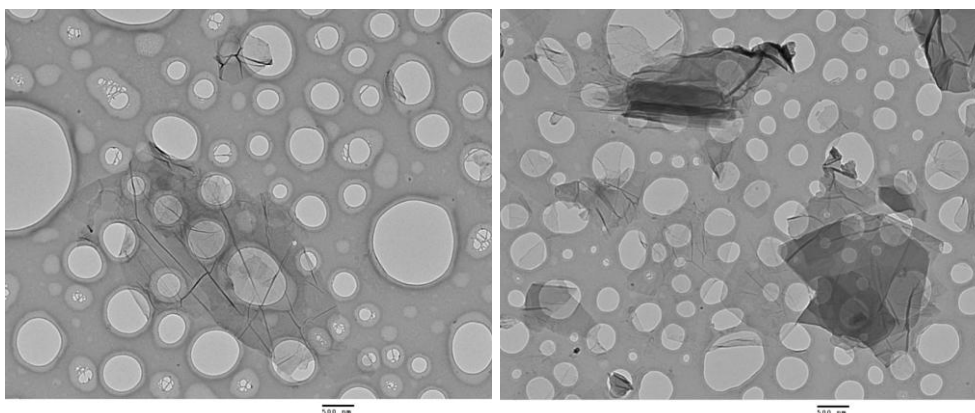


Figura 1. Imágenes de TEM para GO-01 y GO-02

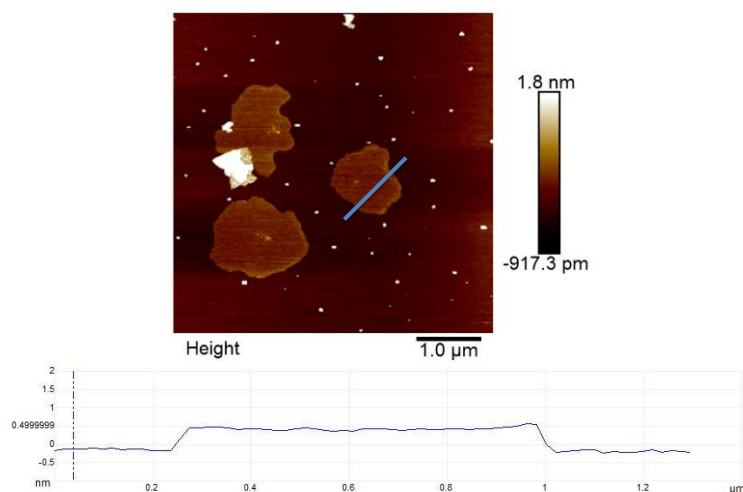


Figura 2. Imagen de altura obtenida por AFM para GO-02. El gráfico inferior representa el perfil de altura de la sección transversal de la lámina marcada en la imagen de AFM (línea azul).

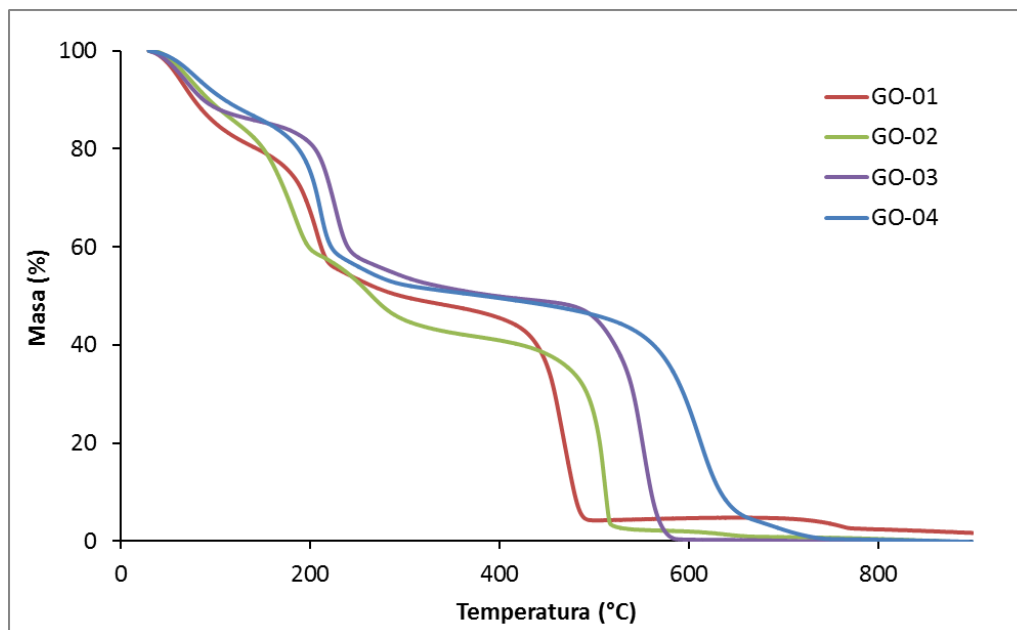


Figura 3. Perfil termogravimétrico para diferentes grafenos estudiados.

b. Membranas Nafion- grafeno

Se **caracterizan las membranas finales sintetizadas** a fin de conocer las propiedades de cada una de ellas. Se han realizado **ensayos destinados a evaluar propiedades características de las membranas de intercambio como son la absorción de agua y la conductividad protónica**. En ambos casos se observa que la membrana compuesta presenta valores muy similares a los de la membrana de Nafion.

Por otra parte, cabe destacar que **las propiedades barrera y mecánicas mejoran al añadir grafeno**. La permeabilidad al metanol, relacionada directamente con las propiedades barrera, disminuye ligeramente en estas membranas al aumentar la proporción de grafeno de grafeno y, por otra parte, la tensión soportada por las membranas con grafeno es superior a las de las membranas que únicamente contienen Nafion.

Ensamblaje membrana- electrocatalizador

Se pone a punto el ensamblaje membrana-electrocatalizador por prensado en caliente.

Durante el desarrollo del proyecto se fabrican diferentes tipos de MEAs para su caracterización en monocelda.

Por una parte, se desarrollan MEAs de referencia con componentes comerciales a fin de estudiar la efectividad del método de ensamblaje y para poder compararlas posteriormente con las MEAs con componentes desarrollados en el proyecto.

Por otra parte, se fabrican también MEAs con los componentes desarrollados en el proyecto (membrana y electrodos) para su posterior testeo.

La Figura 4 y Figura 5 muestran las fotografías de dos de las MEAs desarrolladas.

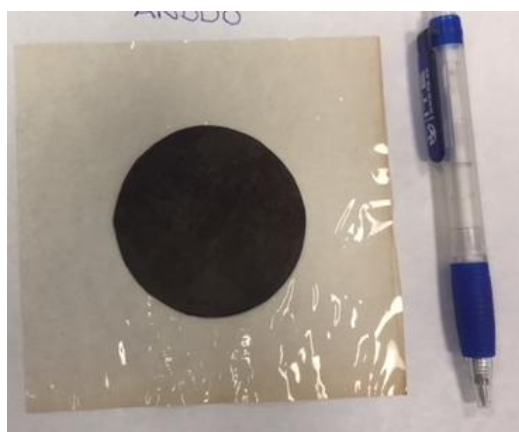


Figura 4. MEA ensamblada con componentes comerciales



Figura 5. MEA con componentes desarrollados en el proyecto

Conclusiones

Durante esta anualidad se han sintetizado y caracterizado dos tipos distintos de membranas poliméricas.

- Síntesis de dos tipos de membranas compuestas, por una parte, las membranas compuestas por Nafion y una membrana polimérica de refuerzo y, por otra, las membranas de Nafion y óxido de grafeno.
- El Nafion y el polímero de refuerzo empleado presentan adhesión
- El polímero de refuerzo empleado posee las propiedades adecuadas para trabajar en las condiciones de trabajo del electrolizador
- Optimización de las membranas de Nafion y grafeno empleando tanto diferentes métodos de dispersión como diferentes proporciones de óxido de grafeno.
- La membrana compuesta Nafion-grafeno presenta valores de absorción de agua y conductividad protónica muy similares a los de la membrana de Nafion
- Las propiedades barrera y mecánicas de las membranas de Nafion- grafeno mejoran al añadir grafeno
- Selección de grafeno óptimo tras el análisis de los resultados de los diferentes ensayos de caracterización
- Puesta a punto del ensamblaje membrana- electrolizador por prensado en caliente ajustando las condiciones de presión y temperatura para llevar a cabo el ensamblado óptimo

AIJU

Las labores de AIJU se desarrollan principalmente dentro de los paquetes de trabajo 5 (Tarea 5.4) y 6. En el primero se probaron los distintos componentes del electrolizador PEM desarrollados en el proyecto a nivel monocelda. En el segundo, los resultados obtenidos se extrapolaron para diseñar, fabricar y validar electrolizadores PEM de 0.5 y 1 kW que cumplieran con las expectativas del proyecto.

i) Caracterización en monocelda de componentes del electrolizador PEM

Los componentes del electrolizador PEM se han clasificado en componentes electroquímicos, haciendo alusión al conjunto membrana electrodos (MEA) preparados por ITE y AIDIMME, y componentes mecánicos, englobando en este caso el resto de componentes que conforman el electrolizador PEM.

En total se probaron 13 MEAs distintas, en las que se varió el ánodo y cátodo con el objetivo de comprobar cuál era la combinación más adecuada. Tras varios intentos, se consiguió optimizar el proceso de ensamblado de MEAs, así como electrodos estables que mantenían su actividad en el tiempo.

En cuanto a los componentes mecánicos, se realizaron modificaciones sobre los discos distribuidores de flujo (DF) y en las placas colectoras (PC). Las modificaciones consistieron en modificar la superficie de estos componentes con metales nobles.

El siguiente paso fue validar los componentes modificados en monocelda. La Figura 6 muestra las curvas V-I características en cada caso. En ella se comparan los siguientes ensamblajes: componentes originales (O); sólo placas colectoras modificadas (PCM); placas colectoras y discos distribuidores de flujo modificados (PCM/DFM); placas colectoras modificadas y discos distribuidores de flujo modificados de otro modo (PCM/DFM2).

A la vista de los resultados, se pudo concluir que la modificación superficial con metales nobles de las placas colectoras de corriente no produce variación sustancial sobre el espectro de impedancia de la monocelda, obteniéndose valores de resistencia óhmica y de polarización muy similares en ambos casos. Por su parte, tampoco se observaron diferencias al modificar superficialmente los distribuidores de flujo por una o dos caras. No obstante, se observó que los resultados son significativamente mejores a los obtenidos con DF originales, indicando que la modificación superficial con metales nobles de estos componentes permite solventar algunos procesos en la interfase entre los electrodos y los discos distribuidores de flujo que limitan el funcionamiento del reactor. Estas mejoras, resultan por tanto en una disminución del trabajo específico necesario y en un aumento en el rendimiento energético del electrolizador (Figura 7). En el escalado de celdas para conseguir la potencia de prototipo deseada, estos resultados implican la modificación superficial de las placas bipolares, cuyo papel a nivel stack entre celdas es homólogo al de las placas colectoras.

Este resultado ha sido crucial en el proyecto, ya que ha permitido disminuir el número de celdas del stack prototipo de 1 kW respecto a las que habían previsto inicialmente a la vista de los resultados anteriores, y por tanto, los costes que se asociarían a los materiales y fabricación del mismo.

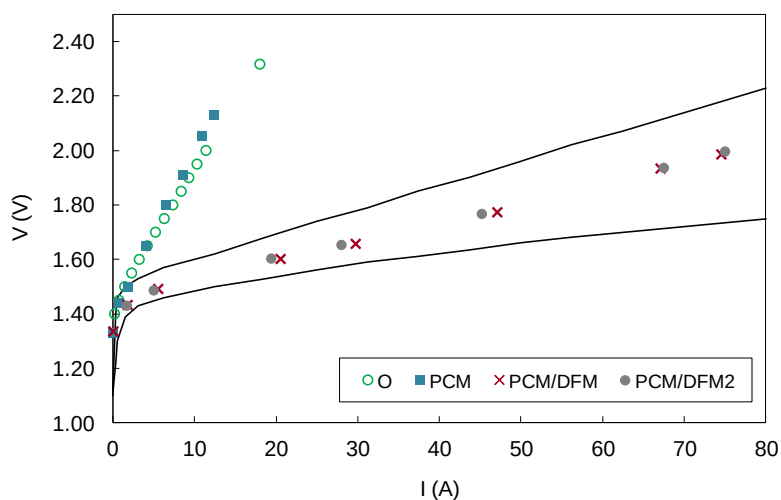


Figura 6 Efecto de la modificación superficial de PC y DF sobre las curvas V-I características. Las líneas delimitan el área en la que se encuentran las curvas V-I publicadas en bibliografía para electrolizadores PEM (Ánodo Ir, Cátodo Pt, Nafion®, 80°C) [Carmo et al., 2013].

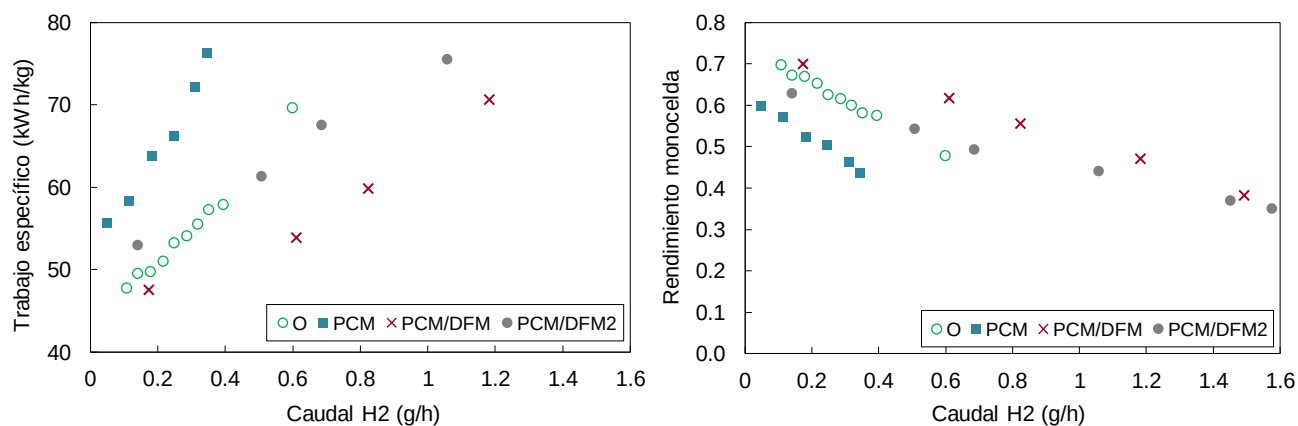


Figura 7 Efecto de la modificación superficial de PC y DF sobre el trabajo específico (izquierda) y el rendimiento de la monocelda (derecha).

ii) Diseño, fabricación y validación de electrolizadores PEM de 0.5 kW

Los resultados conseguidos en monocelda eran inmediatamente transferidos al diseño de los prototipos. Los resultados encontrados durante la anualidad se trasladaron al diseño del stack de 0.5 kW, mientras que los resultados obtenidos en el PT5 en la anualidad 2018 se trasladaron al stack prototipo de 1 kW.

El diseño de los reactores de 0.5 y 1 kW ha sido modular con los objetivos de abaratar costes de fabricación y facilitar el montaje de los respectivos stacks. A partir de los primeros resultados, el stack del electrolizador de 0.5 kW se componía de 12 celdas electroquímicas y contaba con los siguientes elementos:

- 110 piezas mecanizadas: 2 placas terminales, 2 placas aislantes, 2 placas colectoras de corriente, 11 placas bipolares, 24 marcos de celda (2 por celda) y 24 distribuidores de flujo de titanio (2 por celda).
- 48 juntas planas de teflón (4 por celda).
- 8 juntas tóricas (situadas en una de las placas aislantes).
- 8 uniones atornilladas aseguradas con arandelas Belleville DIN 6796.
- 12 CCMs

Por su parte, el stack del electrolizador de 1 kW, considerando las mejoras conseguidas al modificar las placas colectoras y los discos distribuidores de flujo, se compone de 8 celdas electroquímicas y de los siguientes elementos:

- 45 piezas mecanizadas: 2 placas terminales, 2 placas aislantes, 2 placas colectoras de corriente, 7 placas bipolares, 16 marcos de celda (2 por celda) y 16 distribuidores de flujo de titanio (2 por celda).
- 32 juntas planas de teflón (4 por celda).
- 8 juntas tóricas (situadas en una de las placas aislantes).
- 8 uniones atornilladas aseguradas con arandelas Belleville DIN 6796.
- 8 CCMs

Las Figura 8 muestra las fotografías de los stacks de 0.5 y 1 kW fabricados.



Figura 8. Imágenes de los prototipos de stacks de 0.5 kW (izquierda) y 1 kW (derecha) fabricados en el proyecto.

Se realizaron simulaciones fluidodinámicas, térmicas y estructurales, empleando un software de cálculo por elementos finitos (CAE), para comprobar si al modificar el número de celdas el comportamiento de los componentes seguía siendo el adecuado en las condiciones de trabajo. Los resultados mostraron que la porosidad de los discos distribuidores de flujo permiten la distribución uniforme del agua en el interior de la celda en ambos casos, lo que asegura que la superficie de la MEA estará humectada uniformemente. Además, gracias a la correcta disposición de los canales de los marcos, no se crean turbulencias ni a la entrada ni a la salida del stack. Por otra parte, la simulación fluidodinámica permitió determinar que las pérdidas de carga en los stacks serían aproximadamente 1.2 bar. Las simulaciones estructurales sobre los canales de los marcos (3 canales, 1 mm profundidad), permitió comprobar que en ambos casos la distribución de presiones de contacto bajo estos es uniforme y similar a la del resto de la superficie, indicando que en la zona inferior de los canales se ejercerá presión suficiente para que las juntas de teflón sellen correctamente. Por otra parte, también se verificó que la presión ejercida era uniforme en toda el área de la junta, evitando así la aparición de puntos de concentración o escasez de presiones que provoquen fugas, deformaciones o incluso roturas de los diversos componentes en las condiciones de presión de trabajo.

Los stacks ensamblados se caracterizaron en el banco de pruebas de AIJU, bajo condiciones óptimas de operación, y mediante medidas de impedancia electroquímica para determinar la resistencia óhmica, asociada a los materiales del mismo, y la resistencia de polarización, asociada a la transferencia de carga o difusión de iones a través de la interfase. La Figura 9 muestra el electrolizador conectado al banco de pruebas.



Figura 9. Banco de pruebas de electrolizadores PEM.

La densidad de corriente máxima conseguida inicialmente en monocelda (anualidad 2017), se mantuvo en el stack de 0.5 kW al operarlo bajo condiciones de operación óptimas (T_{stack} 80°C, caudal recirculación agua 43 mL/min por celda). A 2V/celda y 80 °C, la densidad de corriente máxima conseguida se mantuvo en 600 mA/cm², la producción máxima de hidrógeno conseguida fue 1.8 NL/min, y ello supuso un rendimiento energético promedio del electrolizador en torno al 63 %.

Por su parte, el prototipo de electrolizador de 1 kW también consiguió mantener la densidad de corriente obtenida en monocelda al utilizar los componentes metálicos modificados superficialmente. En este caso, a 2V/celda y 80 °C, la densidad de corriente máxima conseguida se mantuvo en 2.3 A/cm², la producción

máxima de hidrógeno conseguida fue 3.8 NL/min, y ello supuso un rendimiento energético promedio del electrolizador, de nuevo, en torno al 63 %.

La Figura 10 (izquierda) muestra la curva de polarización obtenida para el prototipo de electrolizador de 1 kW en el rango de tensión comprendido entre 1.4 - 2 V por celda bajo condiciones de operación óptimas (T_{stack} 80°C, Caudal recirculación agua 43 mL/min por celda). Asimismo, la Figura 10 (izquierda) muestra la potencia consumida por el electrolizador correspondiente a cada par de valores V-I. Por su lado, la Figura 10 (derecha) muestra la correlación entre la corriente y el caudal de hidrógeno producido, que como puede observarse es lineal. Finalmente, la Figura 11 muestra, respectivamente, el trabajo específico necesario para producir 1 kg de hidrógeno y el rendimiento del prototipo de electrolizador en función del voltaje aplicado.

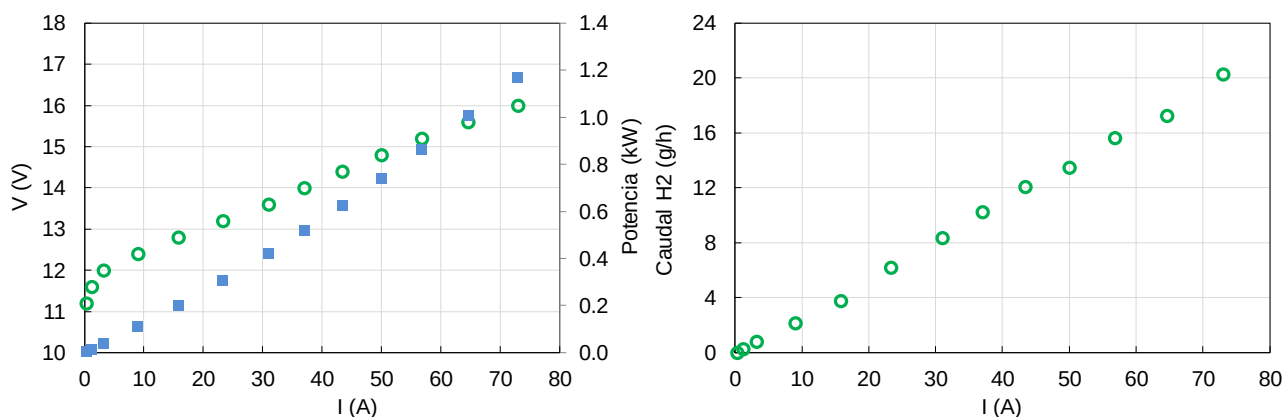


Figura 10. Curva de polarización del prototipo de electrolizador de 1 kW (izquierda) y evolución del caudal másico de hidrógeno producido con la corriente consumida (derecha).

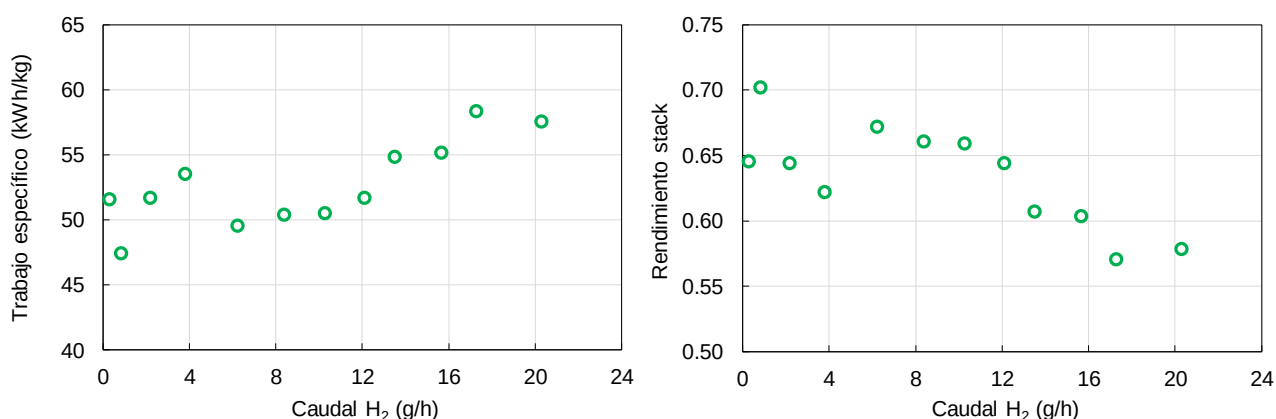


Figura 11. Curvas de funcionamiento del prototipo de electrolizador de 1 kW.

La Figura 12 compara el espectro de impedancia electroquímica del prototipo con la de un electrolizador comercial de 1.5 kW compuesto por 5 celdas cuya capacidad de producción de hidrógeno es 1.04 NL/min por celda (corriente nominal 150 A). Se observa que los espectros de impedancia de ambos electrolizadores son similares y que por tanto, las resistencias óhmica y de polarización del prototipo son del orden de las de un electrolizador comercial de potencia similar. En detalle, se observa que las resistencias óhmica y de polarización del prototipo son, incluso, ligeramente inferiores a las del electrolizador comercial.

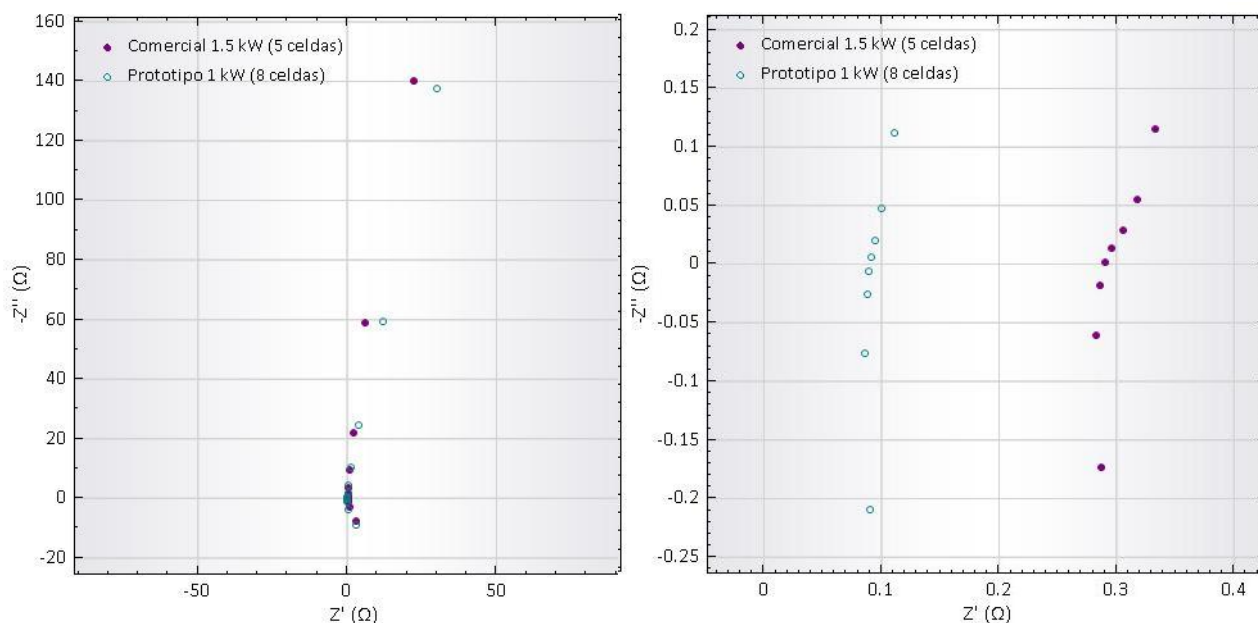


Figura 12. EIS del prototipo del proyecto comparado con la de un electrolizador comercial de 1.5 kW.

Finalmente, la Tabla 3 compara las características de operación del electrolizador prototipo con las de un electrolizador comercial de 1.5 kW, compuesto por 5 celdas electroquímicas. En términos de resistencia eléctrica y funcionamiento electroquímico se ha conseguido obtener un prototipo comparable a los existentes en el mercado.

Tabla 3 Características de operación del electrolizador PEM.

Dato	Comercial 1.5 kW	Prototipo SMARTH2PEM
Temperatura máx. (°C)	80	80
Presión ánodo máx. (barg)	21	8
Presión cátodo máx. (barg)	21	8
Caudal agua (L/min)	1.5-5	0.35
%vol. H ₂ en O ₂ máx.	n.d.	6.9
%vol. O ₂ en H ₂ máx.	n.d.	7.3
Producción H ₂ máx. (NL/min)	5.0	3.8
Corriente a producción máx. (A)	150	73
Voltaje a producción máx. (V/celda)	2.3	2.0
Potencia a producción máx. (kW)	1.7	1.2
Nº celdas	5	8
Corriente recomendada (operación continua) (A)	150	64
Voltaje a corriente recomendada (V/celda)	1.95	1.95
Producción H ₂ a corriente recomendada (NL/min)	5.0	3.3
Rendimiento electrolizador en condiciones recomendadas (%)*	61	63
Densidad H ₂ = 0.0899 kg/m ³ PCI H ₂ = 120 MJ/kg		

Conclusiones

A la vista de los resultados se extrajeron las siguientes conclusiones:

- La modificación superficial de los discos distribuidores de flujo con metales nobles por la cara en contacto con los electrodos mejora el funcionamiento de la celda. Por ello, se ha optado por emplear esta configuración para el stack prototipo. Además, aunque no producen un efecto significativo, también se emplearán placas colectoras modificadas superficialmente, y, asimismo, placas bipolares modificadas del mismo modo en el stack prototipo.
- Los resultados conseguidos en monocelda demostraron ser reproducibles a escala stack. Con los primeros resultados que se obtuvieron en monocelda, fue posible desarrollar un stack de 0.5 kW escalando el número de celdas al adecuado. Así, considerando una densidad de corriente máxima conseguida en monocelda de 600 mA/cm^2 , se ensambló un prototipo de electrolizador con 12 celdas que cumplió con las primeras expectativas.
- A partir de los resultados obtenidos con los componentes optimizados, ha sido posible desarrollar un electrolizador de 1 kW con un menor número de celdas al previsto a partir de los resultados obtenidos para el stack de 0.5 kW.
- Se ha conseguido desarrollar un prototipo de electrolizador PEM con prestaciones similares a los electrolizadores presenten en el mercado. Los resultados conseguidos en monocelda con componentes optimizados de nuevo han demostrado ser reproducibles a escala stack, de modo que ha sido posible obtener un stack de 1 kW escalando el número de celdas al adecuado. Así, gracias al diseño modular, sería posible ensamblar electrolizadores de distintas potencias simplemente modificando el número de celdas electroquímicas.
- Se ha conseguido desarrollar un prototipo de 1 kW, ensamblado con 8 celdas, que alcanza densidades de corriente superiores a 2 A/cm^2 (2 V/celda) y cuya capacidad de producción de hidrógeno máxima es 4 NL/min (20 g/h), suponiendo un rendimiento promedio del 63 %, en concordancia con los datos bibliográficos y prototipos comerciales. De este modo, el diseño mecánico realizado por AIJU de un electrolizador PEM ha sido satisfactorio, cumpliendo con los requisitos de resistencia mecánica y funcionamiento.

AIDIMME

Las labores de AIDIMME se enmarcan principalmente dentro del paquete de trabajo 5 (optimización de componentes del electrolizador) y en concreto en las tareas 5.1 (optimización de electrodos) y 5.3 (ensamblaje de membrana-electrocatalizador óptimos). En la tarea 5.1 se realizan labores de síntesis de los catalizadores sobre los soportes anódicos y catódicos para obtener los ánodos y cátodos que serán empleados para ensamblarlos con la membrana y producir las MEA en la tarea 5.3.

Optimización de electrodos

Durante el desarrollo de este paquete de trabajo se ha continuado con la síntesis de ánodos y cátodos para optimizar el proceso de síntesis, así como la carga de catalizador. A continuación se detalla el trabajo realizado en la síntesis del cátodo y en la síntesis del ánodo.

Cátodo:

De entre los diferentes sustratos seleccionados, los mejores resultados se obtuvieron para el papel de carbón hidrofílico. Su estructura hidrofílica permite una buena mojabilidad del sustrato por parte de la sal precursora de Pt, lo que permite que se forme una distribución de nanopartículas sobre toda la superficie. Durante la anualidad 2017 se constató que podía haber problemas de adhesión entre el sustrato de carbón y el recubrimiento de Pt. Ello puede ser debido a la poca rugosidad de las fibras de carbón y por tanto hay una falta de anclaje mecánico. Ello se ve acrecentado si la carga de Pt es excesiva, lo que puede producir un crecimiento del Pt de forma másica, lo que a su vez puede provocar tensiones en el recubrimiento y su posterior delaminación. Posteriormente, para ensamblar el ánodo y el cátodo con la membrana para formar la MEA, se aplica temperatura y presión. Cuando se deja de aplicar temperatura, la membrana contrae y se generan tensiones en la MEA. Estas tensiones pueden producir la delaminación del depósito de Pt. Por ello durante la anualidad 2018 se han seguido varias estrategias para intentar aumentar la fijación del depósito de Pt, las estrategias seguidas se muestran a continuación:

- Disminución de la carga de Pt aplicada mediante métodos electroquímicos hasta $0.5 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$. De esta manera se intenta disminuir el crecimiento de la capa de Pt y la generación de tensiones en el mismo, ya que al final solo va a actuar la capa de Pt más externa que tiene acceso al electrolito.
- Aumento de la rugosidad de las fibras de carbono mediante la aplicación de un tratamiento de plasma. Con el aumento de la rugosidad de la superficie de la fibra se facilitaría el anclaje mecánico del recubrimiento aplicado mediante métodos electroquímicos.
- Se han aplicado métodos de síntesis térmicos para la generación de nanopartículas de Pt. Con los métodos de síntesis térmicos se ha conseguido disminuir el tamaño de nanopartícula, con lo que se

favorecería un aumento del área superficial de las nanopartículas. Con el sustrato de fibra de carbono y el sustrato de fibra de carbono tratado mediante plasma se ha observado también un depósito superficial de las nanopartículas, lo que no favorecería su adhesión.

- En la misma línea del tratamiento mediante plasma y con tal de maximizar el área superficial, se ha conseguido producir un sustrato más poroso mediante el tratamiento térmico. Además las nanopartículas han quedado fijadas en los intersticios de la fibra de carbón, lo que favorecerá su adhesión.

A continuación se muestran algunas de las micrografías obtenidas para cada uno de los casos explicados:

La Figura 13 muestra el efecto de disminuir la carga de Pt aplicada mediante métodos electroquímicos, se puede ver que con una carga de $0.5 \text{ mg Pt-cm}^{-2}$ se obtiene un buen recubrimiento sobre toda la superficie del papel de carbón. La morfología que se obtiene en las nanopartículas es globular, morfología observada en otros trabajo donde se sintetizan las nanopartículas de Pt electroquímicamente [1].

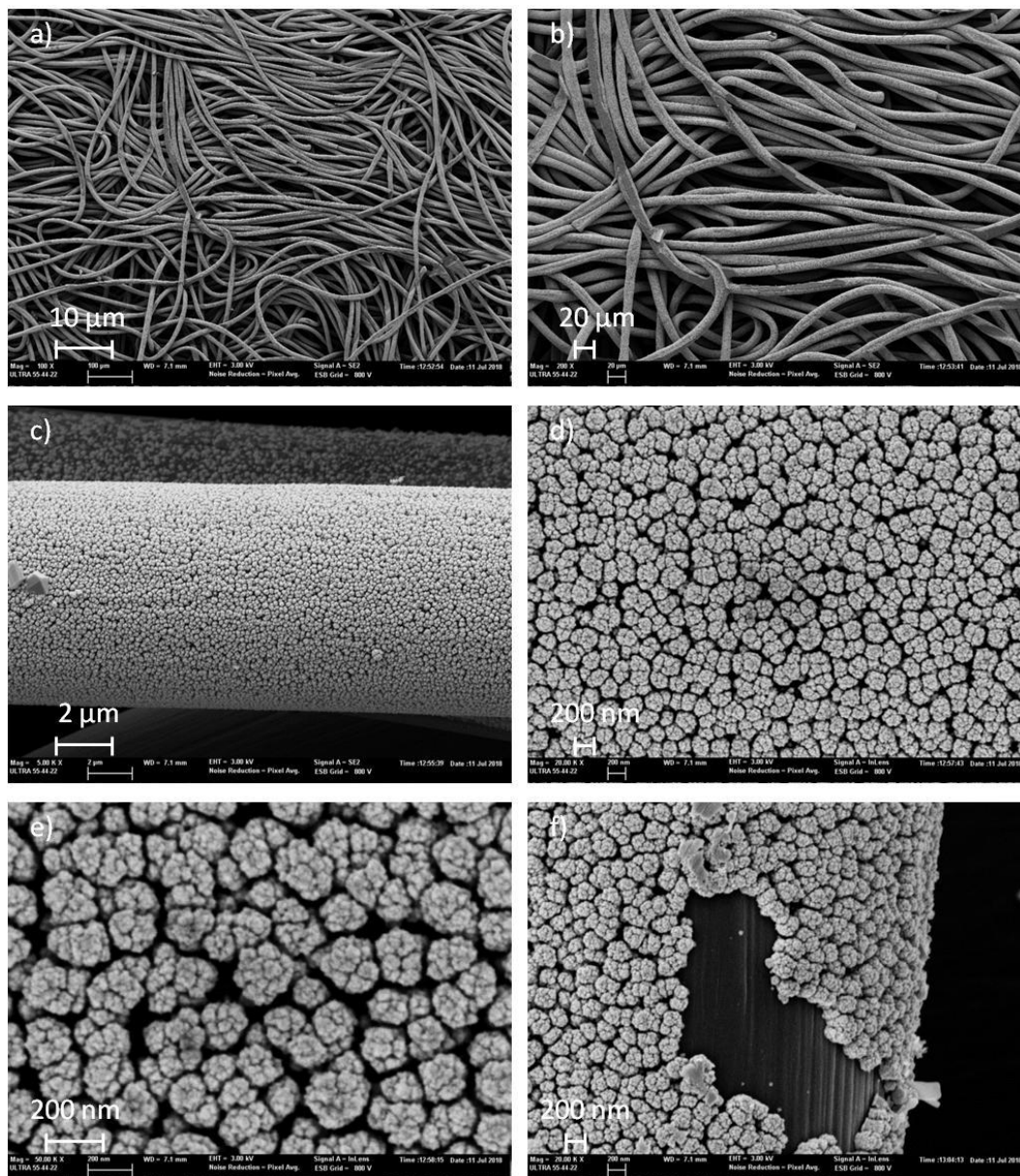


Figura 13 Micrografías FESEM de CP + Pt escalado. Sintetizado mediante cronoamperometría (carga de síntesis de $1 \text{ C}\cdot\text{cm}^{-2}$, equivalente a $0.5 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$). a) x 100, b) x 200, c) x 5000, d) x 20000, e) x 50000, f) x 20000.

La Figura 14 muestra las micrografías de las fibras de carbón después de aplicar el tratamiento mediante plasma. Se puede observar un aumento de la rugosidad superficial de las fibras debido a la eliminación de parte del material [2]. Sobre esta muestra se realizó la síntesis de nanopartículas de Pt mediante salto potencioestático. El aumento de la rugosidad que se produce es de nivel nanométrico y tampoco fue suficiente para aumentar la adhesión del recubrimiento de Pt como se verá posteriormente.

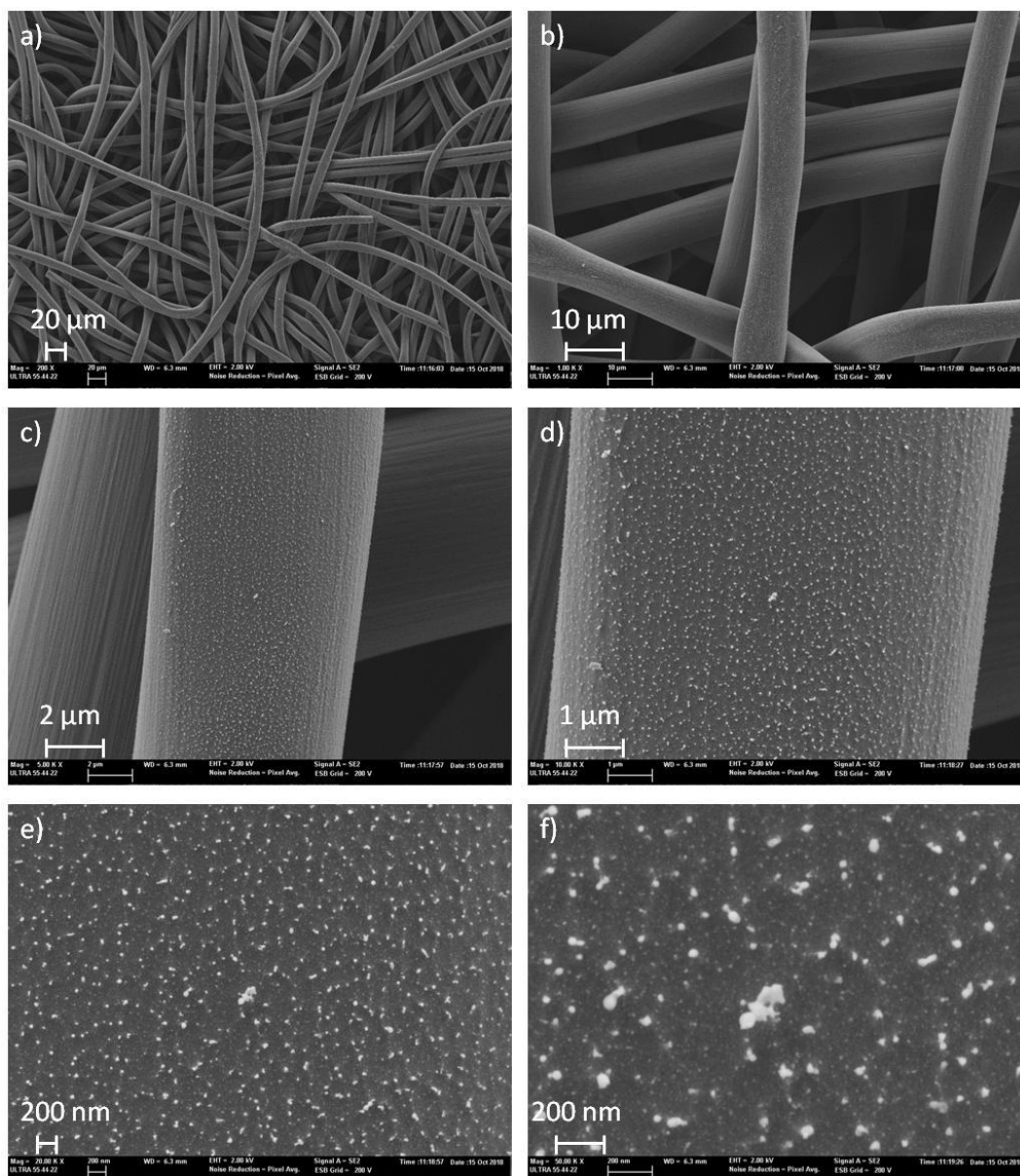


Figura 14 Micrografías de un tejido de carbón después de aplicar tratamiento de plasma. a) x 200, b) x 1000, c) x 5000, d) x 10000, e) x 20000, f) x 50000.

La Figura 15 muestra las micrografías del electrodo de papel de carbón tratado con plasma y recubierto con nanopartículas de Pt mediante cronoamperometría con una carga de $0.5 \text{ mg Pt} \cdot \text{cm}^{-2}$. Se puede observar una total cubrición de las fibras, sin embargo la morfología que se observa es en forma de agujas en lugar de la globular que se obtuvo sin aplicar el tratamiento de plasma. Este tipo de morfología tampoco va a favorecer una buena adhesión del recubrimiento, ya que minimiza la superficie de contacto entre las nanopartículas de Pt y la superficie de la fibra.

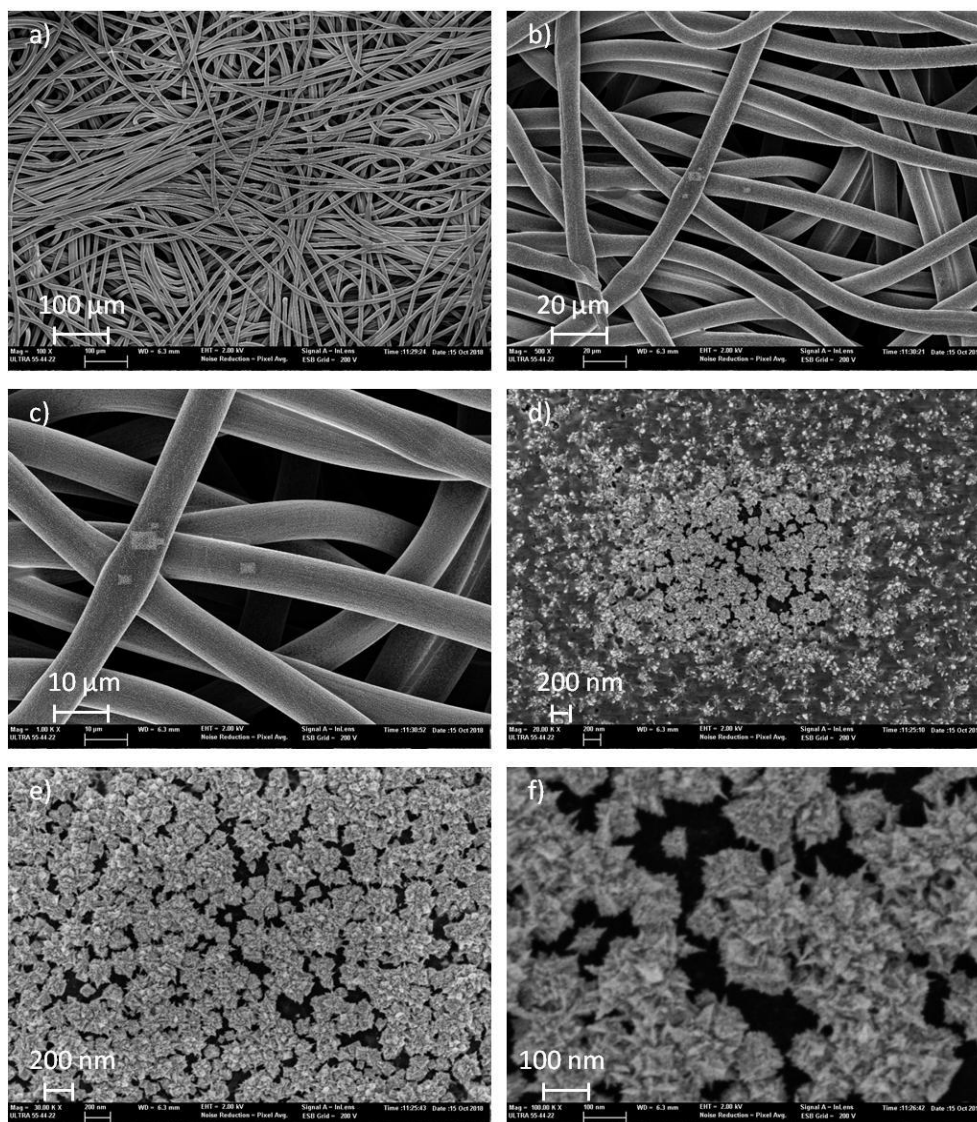


Figura 15. Micrografías FESEM de papel de carbón tratado con plasma y recubierto con nanopartículas de Pt. Síntesis mediante cronoamperometría (carga de síntesis de $1 \text{ C}\cdot\text{cm}^{-2}$, equivalente a $0.5 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$). a) x 100, b) x 500, c) x 1000, d) x 20000, e) x 30000, f) x 100000.

A la vista de los resultados anteriores, se emplearon métodos térmicos de síntesis. Con estas modificaciones se han obtenido resultados satisfactorios. La Figura 16 muestra las micrografías de un electrodo de papel de carbón recubierto con nanopartículas de Pt obtenidas tras la aplicación de dos ciclos de recubrimiento (con un ciclo se observaba una cubrición parcial). Esta zona se corresponde con la zona en la que se observa menor cantidad de recubrimiento. Se puede observar la formación de nanopartículas de Pt con tamaños comprendidos entre 5 y 10 nm. Además las nanopartículas están fijadas en los intersticios de las fibras de

carbón, lo que favorecería su adhesión. Sin embargo, la cubrición de la superficie todavía no es completa, por lo que se decidió aumentar la carga de Pt aumentando el número de procesos de recubrimiento aplicados.

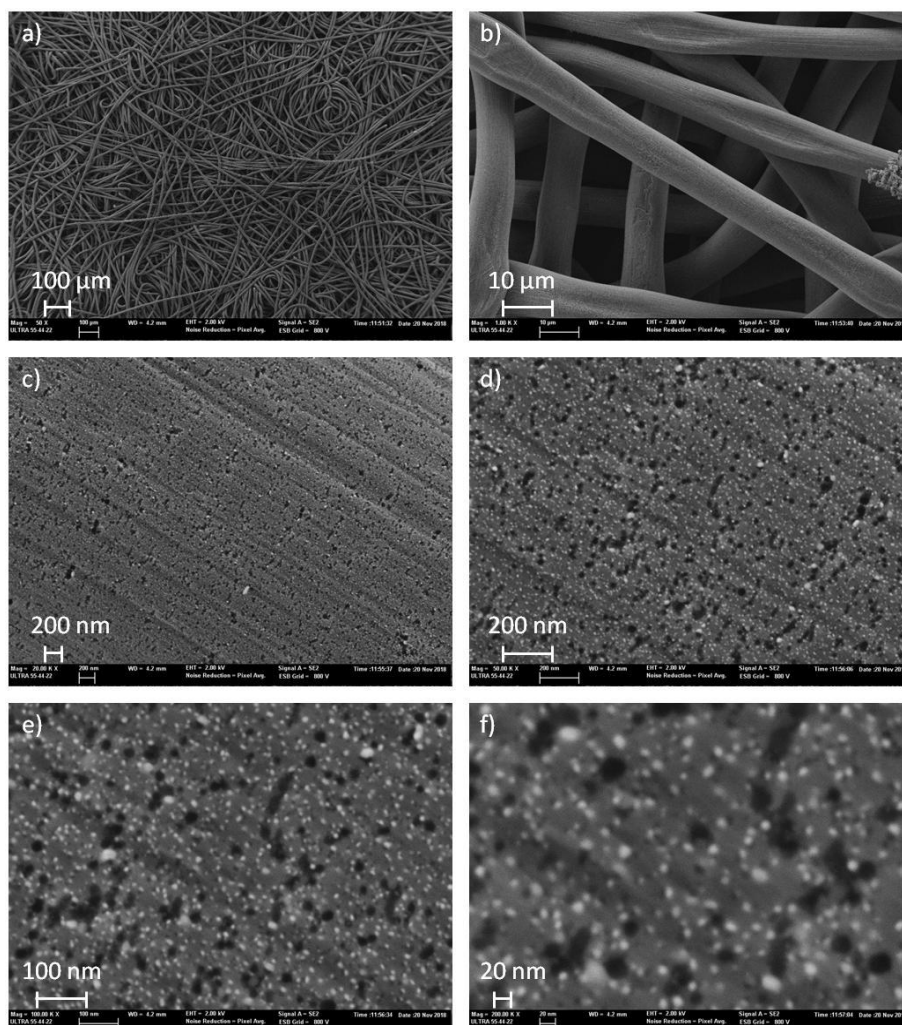


Figura 16. Micrografías FESEM de papel de carbón recubierto con H_2PtCl_6 y tratado térmicamente. a) x 50, b) x 1000, c) x 20000, d) x 50000, e) x 100000, f) 200000.

La Figura 17 muestra las micrografías (obtenidas mediante electrones retrodispersados) de un electrodo de papel de carbón recubierto con nanopartículas de Pt obtenidas tras aplicar dos ciclos de recubrimiento mediante métodos térmicos. Las zonas blancas indican la presencia de un elemento con alto peso atómico (Pt), los elementos con alto peso atómico retrodispersan más electrones y aparecen en las micrografías como zonas blancas [3]. Se puede observar como la cubrición de las fibras es casi total, ya que prácticamente todas las fibras aparecen blancas. Sin embargo con un mayor número de aumentos se observa (como en las

micrografías anteriores) que todavía se puede aumentar la cantidad de nanopartículas de Pt, por lo que se decidió aumentar el número de procesos de recubrimiento aplicados.

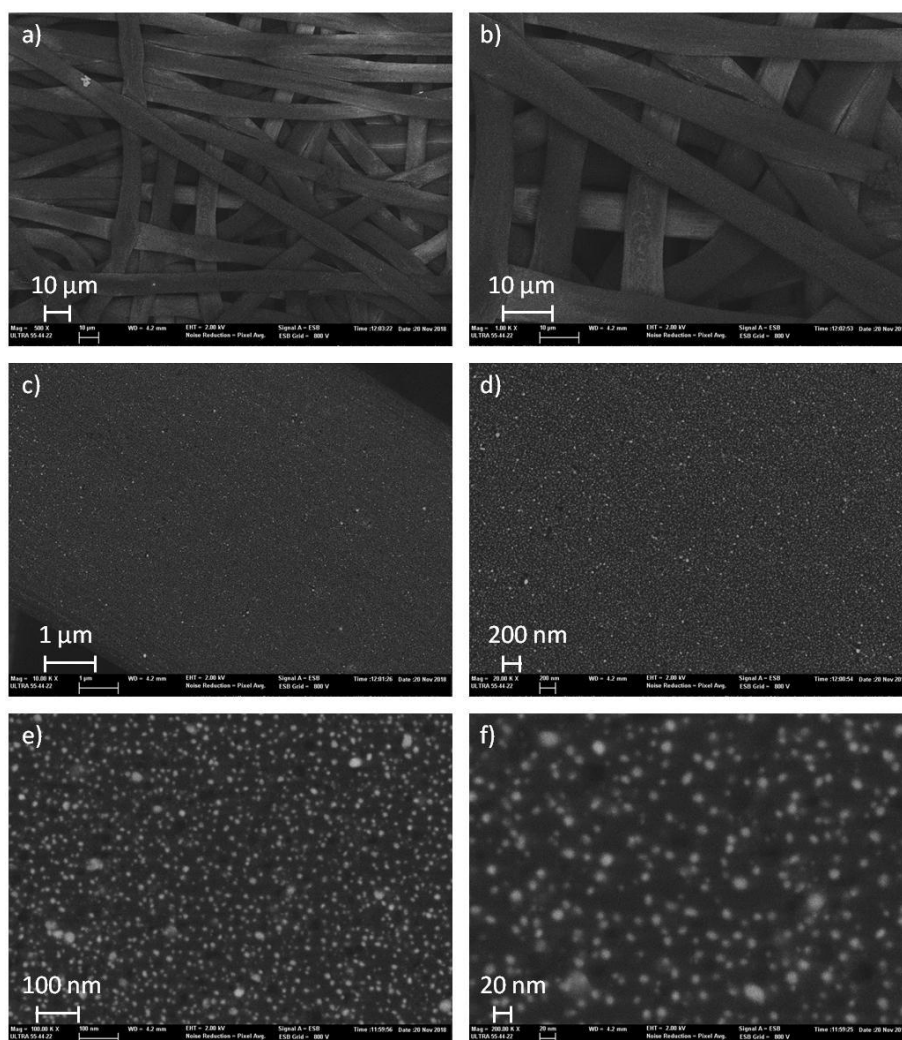


Figura 17. Micrografías FESEM (de electrones retrodispersados) de papel de carbón recubierto con H_2PtCl_6 y tratado térmicamente. a) x 500, b) x 1000, c) x 10000, d) x 20000, e) x 100000, f) 200000.

La Figura 18 muestra las micrografías de un electrodo de papel de carbón poroso recubierto con nanopartículas de Pt sintetizadas térmicamente, después de aplicar 3 ciclos de síntesis. En ellas se puede observar una total cubrición de las fibras con las nanopartículas de Pt. Además los tamaños de nanopartícula que se obtienen son muy pequeños (5-10 nm). Las nanopartículas están fijadas sobre la superficie de la rugosidad del carbón.

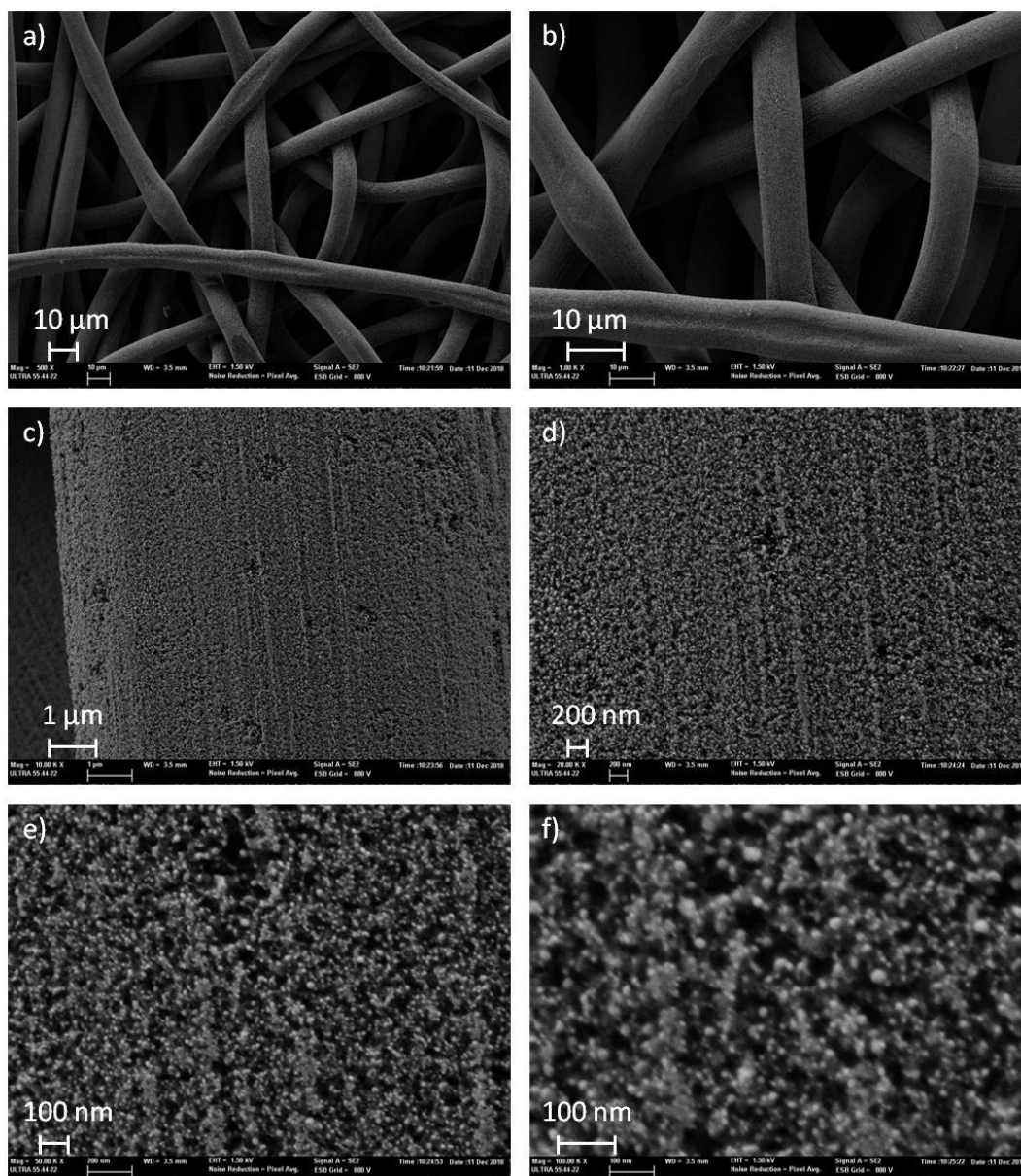


Figura 18. Micrografías FESEM de papel de carbón recubierto con H_2PtCl_6 y tratado térmicamente (3 recubrimientos aplicados). a) x 500, b) x 1000, c) x 10000, d) x 20000, e) x 50000, f) 100000.

La distribución de las nanopartículas de Pt se puede observar mejor mediante la obtención de micrografías con electrones retrodispersados. El Pt, al tener un mayor número atómico, retrodispersa más electrones y aparece en las micrografías como zonas blancas. La Figura 19 muestra las micrografías de un papel de carbón poroso recubierto con nanopartículas mediante métodos térmicos. Se puede observar que todas las fibras aparecen blancas, lo que indica una buena distribución de las nanopartículas de Pt. Por tanto, en estas

condiciones de síntesis y con el nuevo sustrato más poroso, se ha conseguido mejorar dos aspectos muy importantes del recubrimiento de catalizador: aumentar su anclaje al papel de carbón y disminuir el tamaño de nanopartícula. Además el recubrimiento obtenido es muy homogéneo.

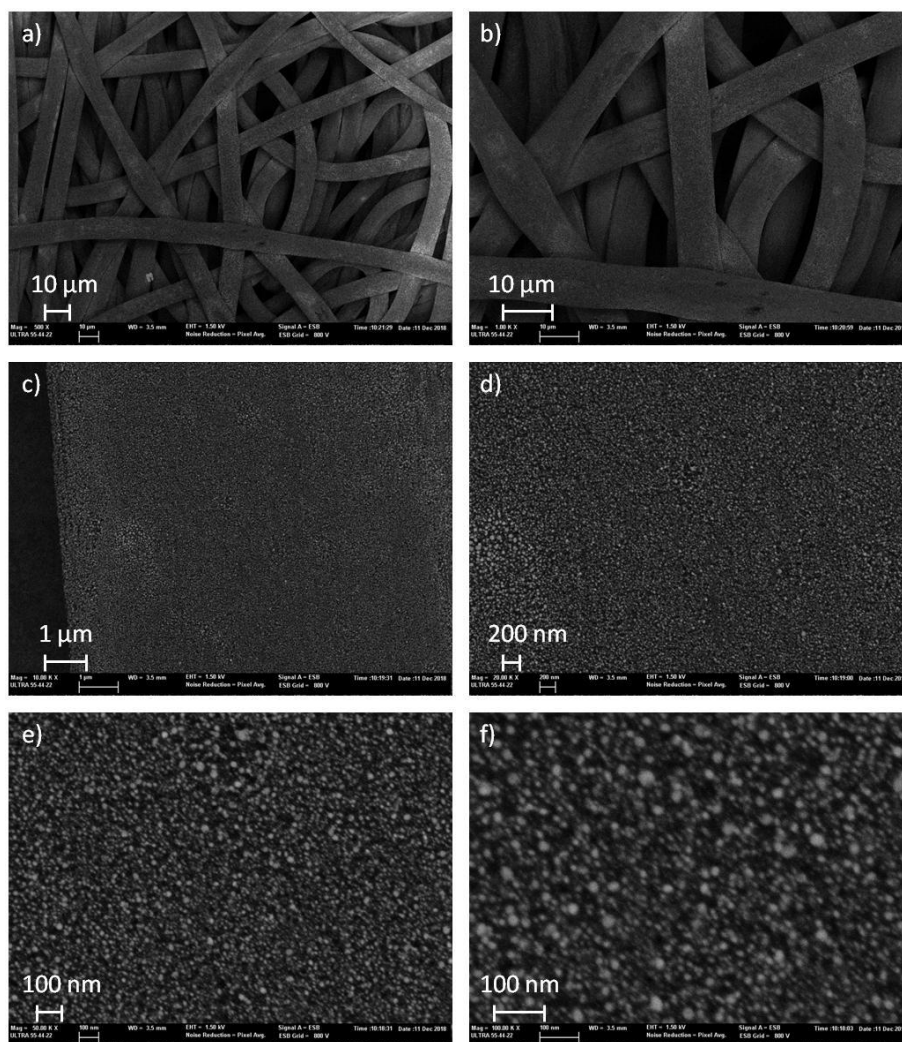


Figura 19. Micrografías FESEM (de electrones retrodispersados) de papel de carbón recubierto con H_2PtCl_6 y tratado térmicamente (3 recubrimientos aplicados). a) x 500, b) x 1000, c) x 10000, d) x 20000, e) x 50000, f) 100000.

Tras aplicar 4 ciclos de síntesis térmica (Figura 20), se puede observar como el tamaño de las nanopartículas aumenta si se compara con la aplicación de tres ciclos. El aumento del tamaño de nanopartícula es perjudicial, ya que disminuye el área superficial de las nanopartículas y por tanto su actividad catalítica disminuye también.

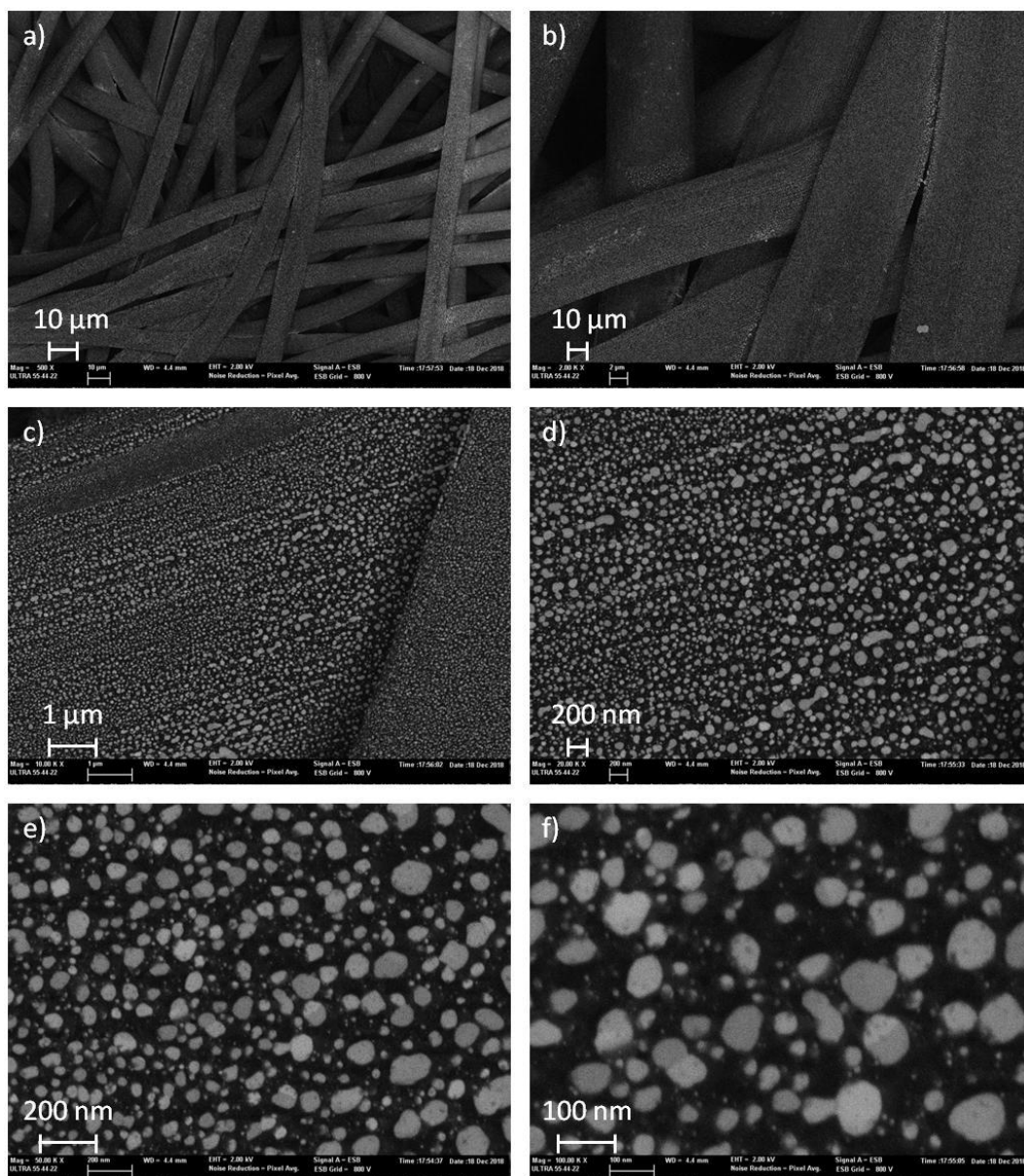


Figura 20. Micrografías FESEM (de electrones retrodispersados) de papel de carbón recubierto con H_2PtCl_6 y tratado térmicamente (4 recubrimientos aplicados). a) x 500, b) x 2000, c) x 10000, d) x 20000, e) x 50000, f) 100000.

Posteriormente se realizó una caracterización voltamétrica de los recubrimientos obtenidos para observar sus propiedades electrocatalíticas. La Figura 21 muestra la caracterización voltamétrica de los diferentes electrodos obtenidos mediante síntesis térmica. Se puede observar como la carga de los procesos de adsorción-desorción de hidrógeno (estos procesos se dan entre 0.1 y -0.2 V) [4] es mayor para el electrodo

recubierto con 3 procesos de recubrimiento térmico. Se puede observar además un aumento de la carga de estos procesos con el número de proceso de cubrición. El número óptimo de procesos de recubrimiento aplicados parece ser 3, ya que con 4 se produce una disminución de la carga coulombica asociada a estos procesos, como se puede observar en el voltagrama comparativo. Además si se compara el resultado con los electrodos obtenidos electroquímicamente, se puede observar un mejor resultado para los electrodos obtenidos térmicamente.

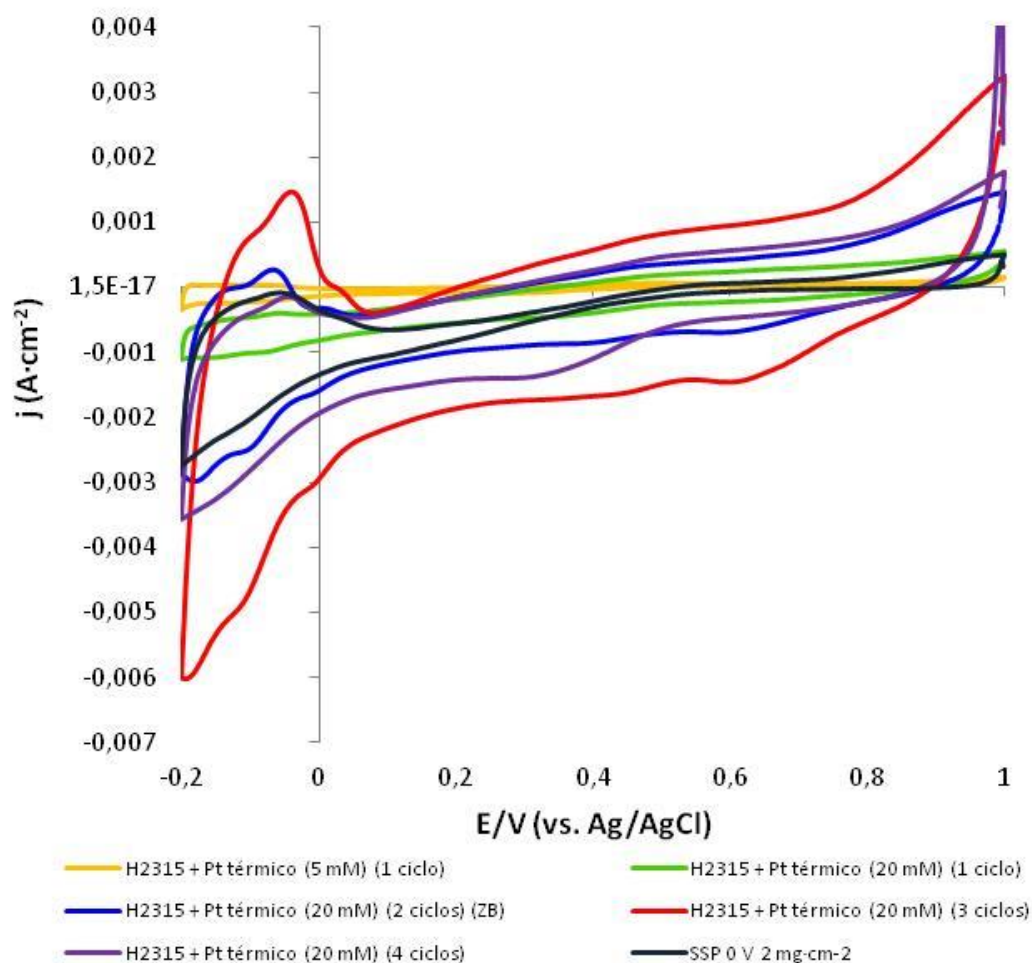


Figura 21. Voltagramas de caracterización de diferentes cátodos ($0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$).

La carga estimada para los electrodos térmicos es de $0.1 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ por proceso de recubrimiento aplicado ($0.1 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$, $0.2 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$, $0.3 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ y $0.4 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ para 1, 2, 3 y 4 procesos de recubrimiento térmico, respectivamente). Los electrodos térmicos, a pesar de tener menor carga de Pt que los obtenidos electroquímicamente, muestran mayores cargas coulombicas en los procesos de adsorción/desorción del hidrógeno. Ello es debido a que mediante síntesis térmica se obtiene una deposición de nanopartículas de

tamaño muy pequeño (5-10 nm) lo que maximiza el área superficial del Pt. Así pues, con una menor carga, se pueden obtener mejores resultados que con los electrodos obtenidos electroquímicamente.

La Figura 22 muestra la caracterización voltamétrica ampliada, donde se llega hasta -0.5 V en la ventana de potencial, se pueden observar para todos los electrodos unos resultados parecidos, con ligeras variaciones en la pendiente de la recta que indica el proceso de evolución de hidrógeno.

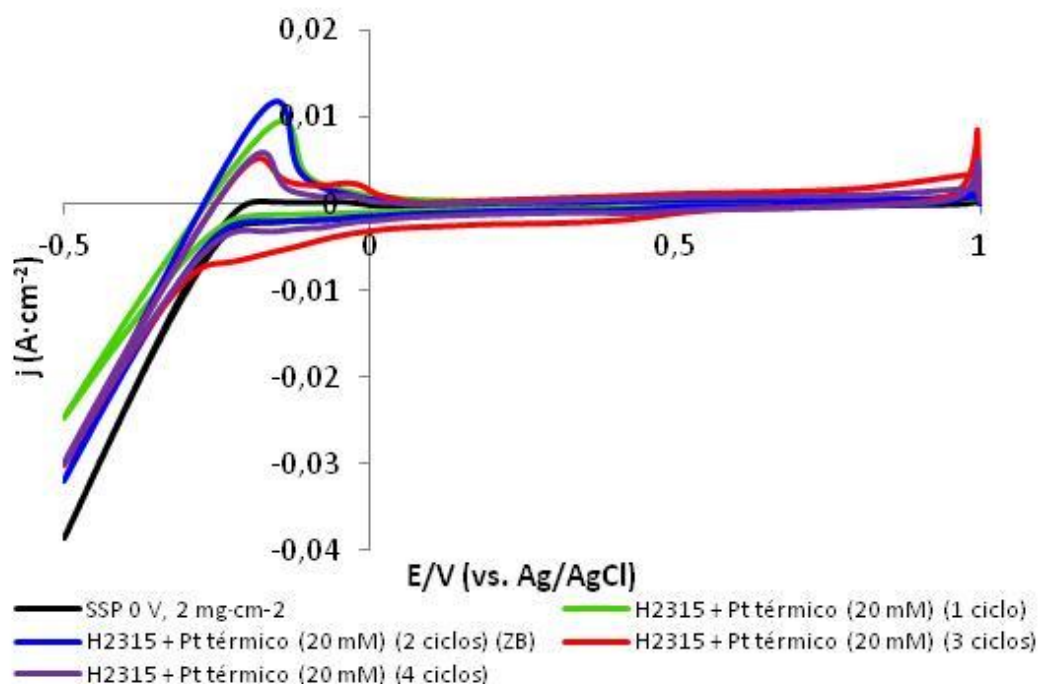


Figura 22. Voltagramas de caracterización de diferentes cátodos (0.5 M H₂SO₄, 50 mV·s⁻¹).

Posteriormente se realizó una caracterización de las propiedades catalíticas de los recubrimientos mediante voltametría. Para ello se estudió la electrooxidación de una disolución de metanol [5] con los diferentes electrodos obtenidos. En los voltagramas de la Figura 23 se pueden observar dos picos principales, el de mayor potencial se corresponde con la oxidación primaria y el de menor potencial se corresponde con la oxidación de productos de la oxidación primaria que quedan sobre la superficie de los electrodos. Las corrientes más altas de oxidación (del pico primario que es el que interesa) se obtienen para las muestras con 3 recubrimientos, seguidos de la muestra con 2 recubrimientos, la muestra con 4 recubrimientos y la muestra con 1 recubrimiento. En la Figura se muestra también la caracterización del papel de carbón, donde no se observa ningún pico de oxidación, debido a que el papel de carbón no es capaz de oxidar al metanol. Por tanto, los experimentos de electrocatálisis realizados parecen indicar también que los mejores resultados se obtienen aplicando tres procesos de recubrimiento con nanopartículas de Pt.

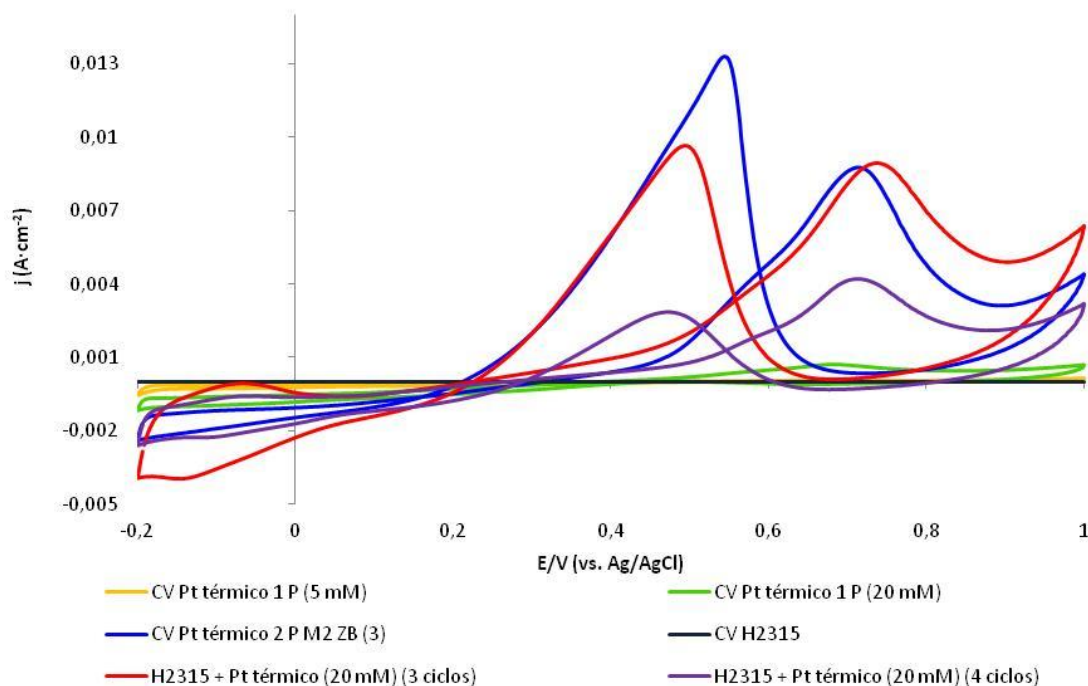


Figura 23. Voltagramas de caracterización de diferentes cátodos frente a la oxidación del metanol (0.5 M H_2SO_4 , 0.5 M metanol, $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$).

Ánodo:

En el caso del ánodo se eligió un sustrato de fieltro de fibras de Ti platinizadas. Sobre estos electrodos se depositó el IrO_2 mediante métodos electroquímicos (voltametría cíclica). En la anterior anualidad se realizó la síntesis de los electrodos escalados mediante 37 barridos de síntesis. Como en el caso del cátodo, se observó también una falta de adhesión del recubrimiento sobre el sustrato. Inicialmente se pensó que era debido a un crecimiento excesivo del recubrimiento, además se observó la formación de grietas en el recubrimiento. Por ello durante la anualidad 2018 se han realizado los siguientes experimentos con la finalidad de aumentar la adhesión de los recubrimientos:

- Disminuir el número de barridos de síntesis hasta 1 barrido. Se realizaron experimentos de síntesis donde se probó el efecto del número de barrido de síntesis (50, 25, 10, 5, 2 y 1) en la morfología del recubrimiento. Se pudo observar que para 1 y 2 barridos de síntesis no se observaba la formación de grietas en la estructura del recubrimiento. Además se observó una cubrición total de las fibras de Ti platinizadas. Sin embargo, las pruebas realizadas posteriormente en monocelda después de ensamblar los componentes no mostraron buenos resultados. Parece ser que el método de síntesis electroquímico no produce unos recubrimientos con la suficiente adhesión. Además el depósito

parecía desaparecer después de realizar los ensayos en monocelda, lo que indicaría una solubilidad del recubrimiento.

- Dado que con los métodos electroquímicos no se obtuvieron resultados satisfactorios, se emplearon métodos térmicos para la síntesis de los ánodos. Con estos métodos ya se observó una buena fijación del catalizador sobre las fibras de Ti platinizadas. Además la nanoestructura obtenida maximiza el área superficial del recubrimiento como se verá posteriormente.

Se realizaron pruebas de síntesis mediante métodos térmicos con dos tipos de sustrato:

- Filtro de fibras de Ti decapado.
- Filtro de fibras de Ti platinizadas.

En el caso del filtro de fibras de Ti se ha aplicado un decapado para favorecer la adhesión de la capa de IrO_2 . El decapado elimina los óxidos superficiales y además aumenta la rugosidad superficial del material. Para ello se emplea una disolución al 10 % de ácido oxálico [6].

En el caso del filtro de fibras de Ti platinizadas, se realiza directamente un pintado, si se realizara un decapado se eliminaría la capa de platino. La capa de platino evita la pasivación del electrodo debido a la formación de TiO_2 .

Sobre los dos sustratos se observó una buena adhesión del recubrimiento de IrO_2 y la formación de la misma nanoestructura. Dado que el electrodo que contiene Pt evitaría la pasivación del ánodo, se decidió emplear este tipo de sustrato en las pruebas finales de escalado.

Se realizaron pruebas de síntesis con cargas entre 0.5 y $2 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$. Eligiendo al final el electrodo con mayor carga.

A continuación se muestran las micrografías de dos electrodos recubiertos con IrO_2 mediante voltametría cíclica, uno con 5 barridos de síntesis y otro con 2 barridos de síntesis.

La Figura 24 muestra las micrografías de un electrodo de fibra de titanio cuando se realiza la síntesis de IrO_2 durante 5 barridos. Se puede observar que con 5 barridos de síntesis todavía se observan zonas de rotura, por lo que el número de barridos de síntesis se disminuyó hasta 2 barridos. Estas zonas de rotura han sido observadas también por otros autores [7].

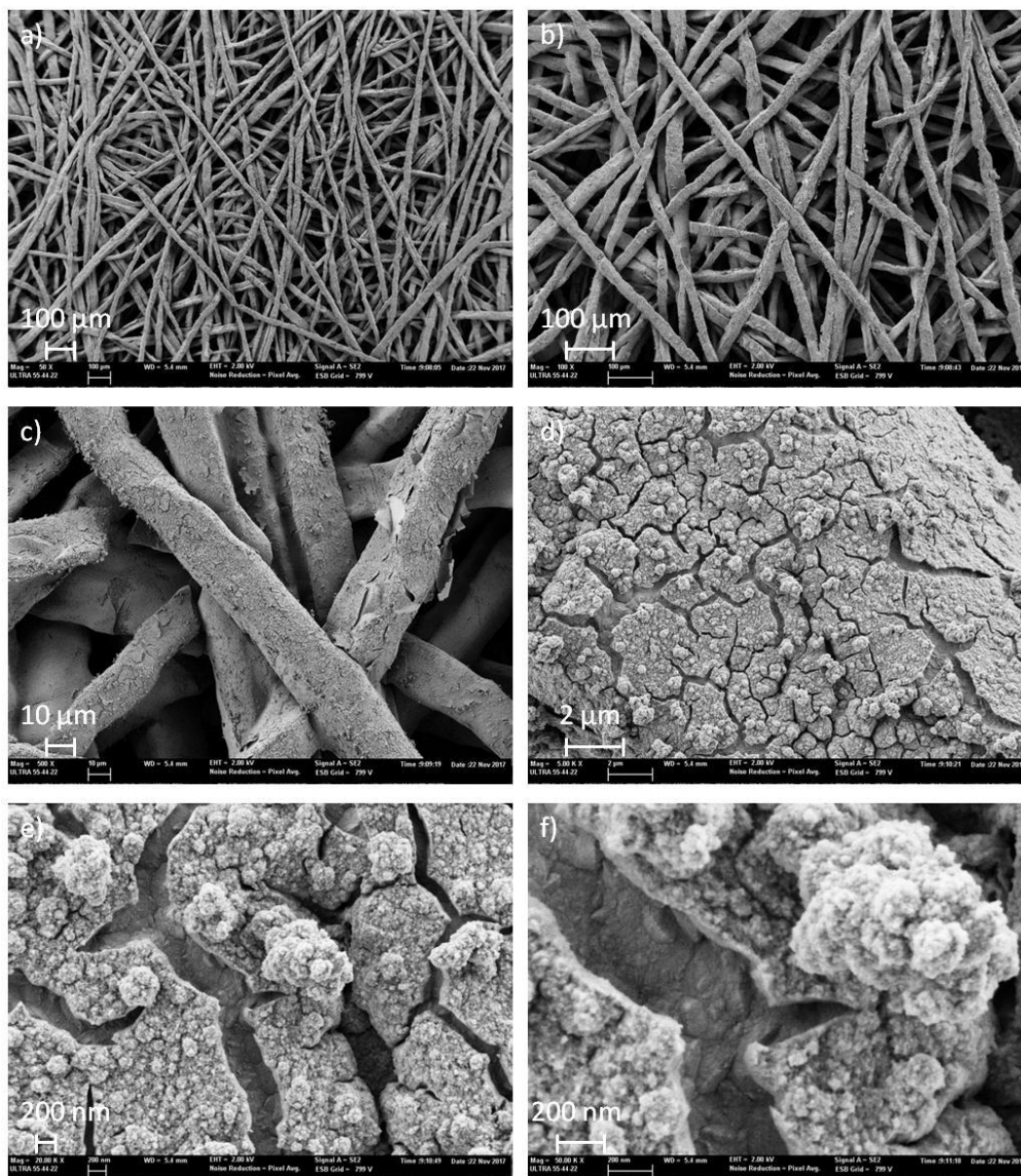


Figura 24. Micrografías FESEM de Ti felt + IrO_2 . Sintetizado mediante voltametría cíclica durante 5 barridos. a) x 50, b) x 100, c) x 2000, d) x 5000, e) x 20000, f) x 50000.

La Figura 25 muestra las micrografías de un electrodo de fibra de titanio cuando se sintetiza IrO_2 empleando 2 barridos de síntesis. Se observó un recubrimiento total de la superficie de las fibras y no se observaron zonas de rotura. El recubrimiento está formado por nanopartículas de unos 50 nm. En la micrografía 13-f se puede observar una nanopartícula de Pt recubierta totalmente con nanopartículas de IrO_2 . A pesar de obtener un buen recubrimiento de la superficie del ánodo, en monocelda no se obtuvieron buenos resultados. Por lo que se decidió cambiar el método de síntesis electroquímico por el método de síntesis térmico.

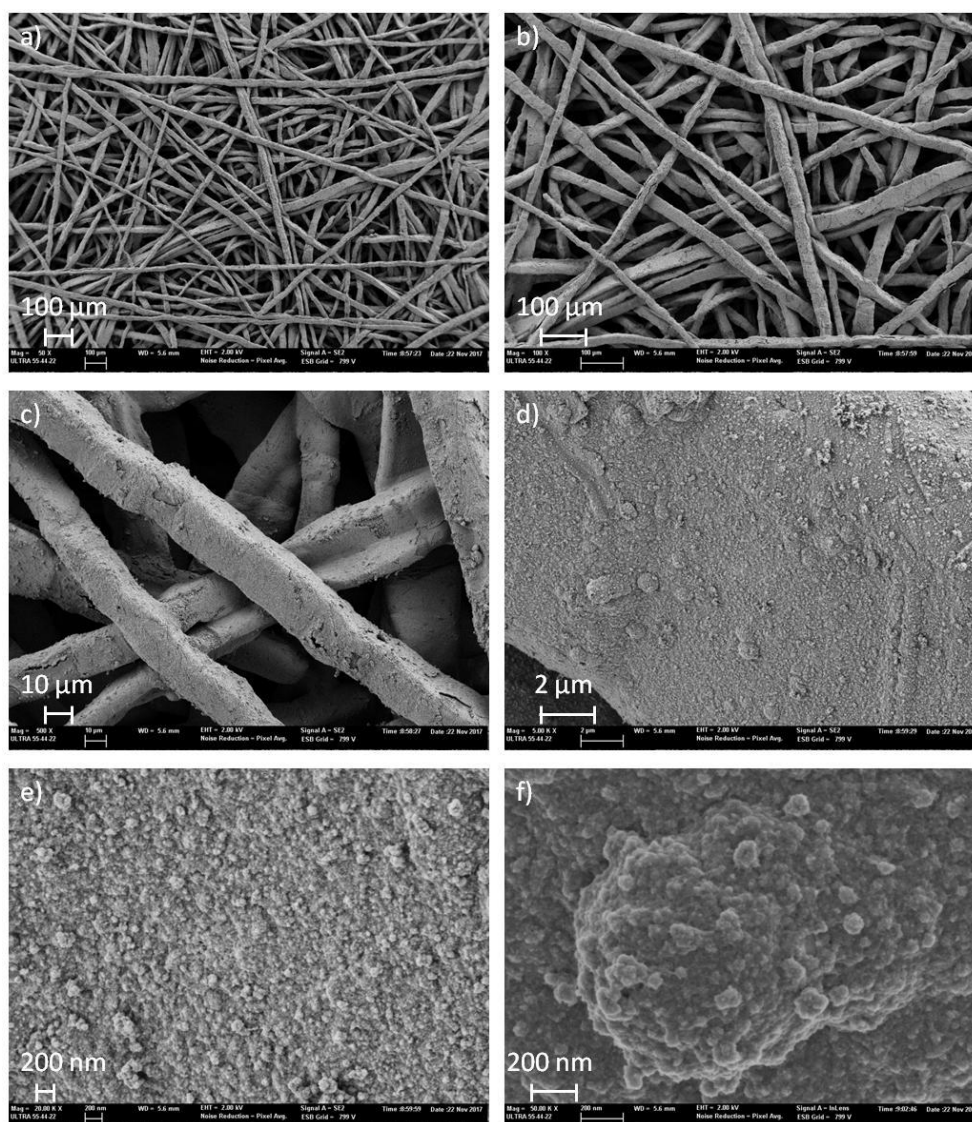


Figura 25. Micrografías FESEM de Ti felt + IrO_2 . Sintetizado mediante voltametría cíclica durante 2 barridos. a) x 50, b) x 100, c) x 2000, d) x 5000, e) x 20000, f) x 50000.

Las Figura 26 muestra las micrografías de un electrodo de Pt-Ti recubierto con IrO_2 sintetizado térmicamente y con una carga de $0.74 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$. Se puede observar como todas las fibras están recubiertas con IrO_2 . Además se puede apreciar que el IrO_2 crece en forma de agujas de tamaño nanométrico.

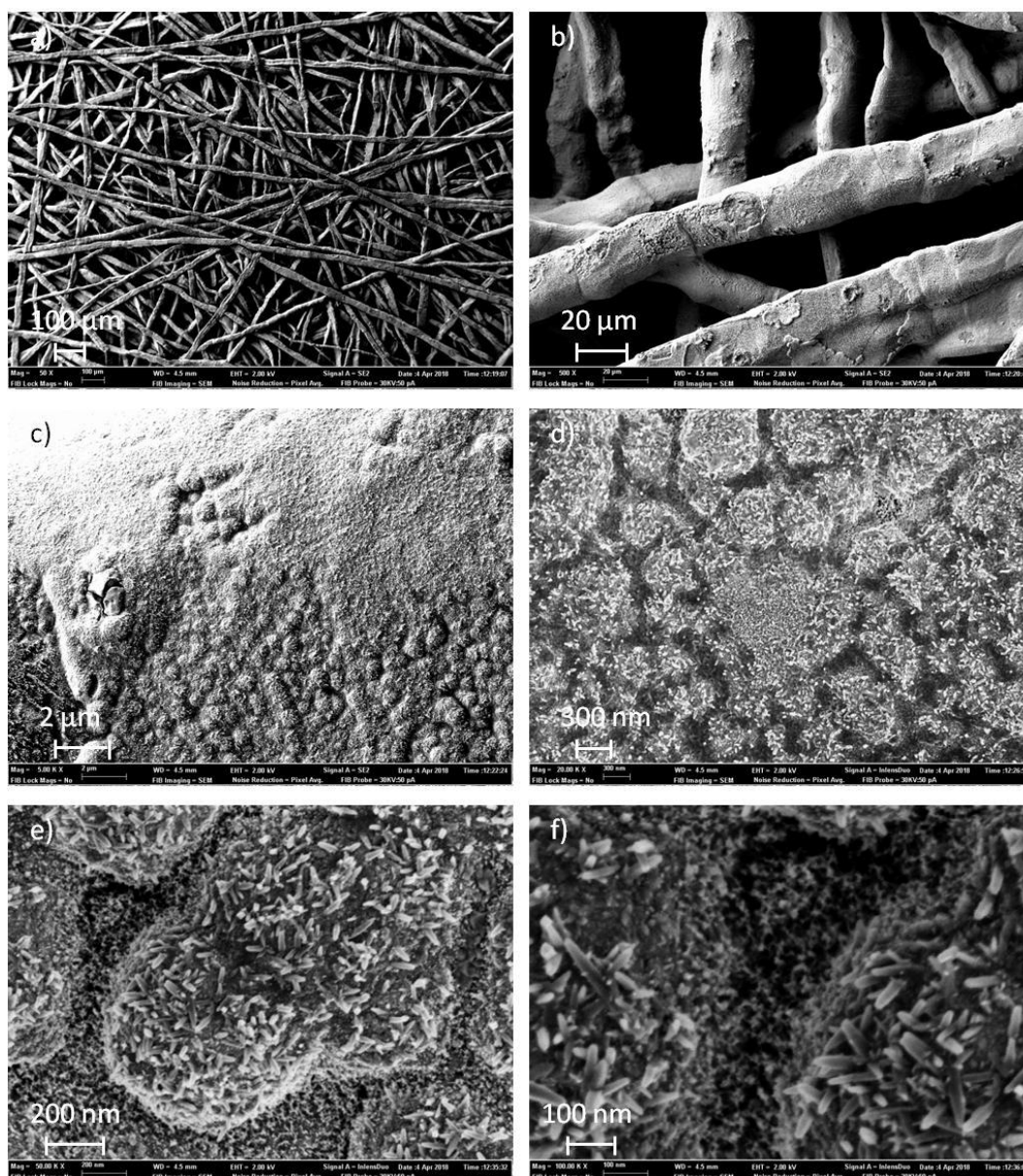


Figura 26. Micrografías FESEM de Ti felt/Pt + IrO_2 . Sintetizado mediante síntesis térmica con una carga de $0.74 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ de IrO_2 . a) x 50, b) x 500, c) x 5000, d) x 20000, e) x 50000, f) x 100000.

En la Figura 27 se muestran las micrografías de un electrodo de Ti-Pt recubierto con una carga de $2.08 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ de IrO_2 . En este caso todavía se observan las agujas pero hay un crecimiento de IrO_2 entre las mismas, lo que les confiere una morfología más globular. Por tanto, con este método de síntesis se han obtenido buenos resultados por lo que respecta a la fijación del catalizador y el tamaño de nanopartícula. Las pruebas realizadas en monocelda mostraron que el catalizador permanece sobre la superficie de los electrodos después ensamblar la MEA y realizar las pruebas en monocelda.

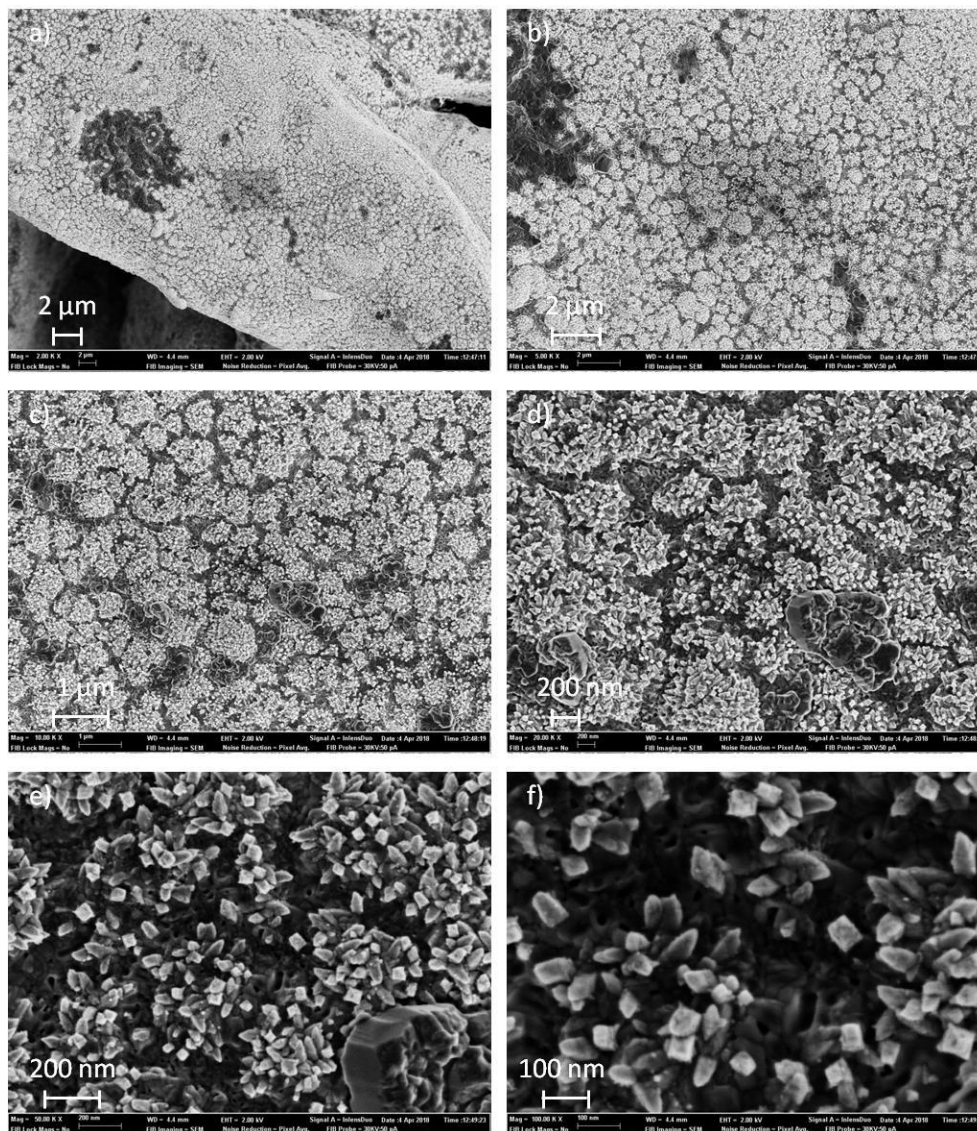


Figura 27. Micrografías FESEM de Ti felt/Pt + IrO_2 . Sintetizado mediante síntesis térmica con una carga de $2.08 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ de IrO_2 . a) x 2000, b) x 5000, c) x 10000, d) x 20000, e) x 50000, f) x 100000.

Para la elección de la carga óptima de síntesis, se realizó una caracterización voltamétrica [8] para ver el efecto de la carga de IrO_2 en la producción de O_2 . La Figura 28 muestra la caracterización voltamétrica de los electrodos con diferente carga de IrO_2 . A medida que aumenta la carga de IrO_2 , se puede observar un aumento de la reacción de desprendimiento de oxígeno. El proceso de desprendimiento de oxígeno se da a partir de potenciales de 1.2 V.

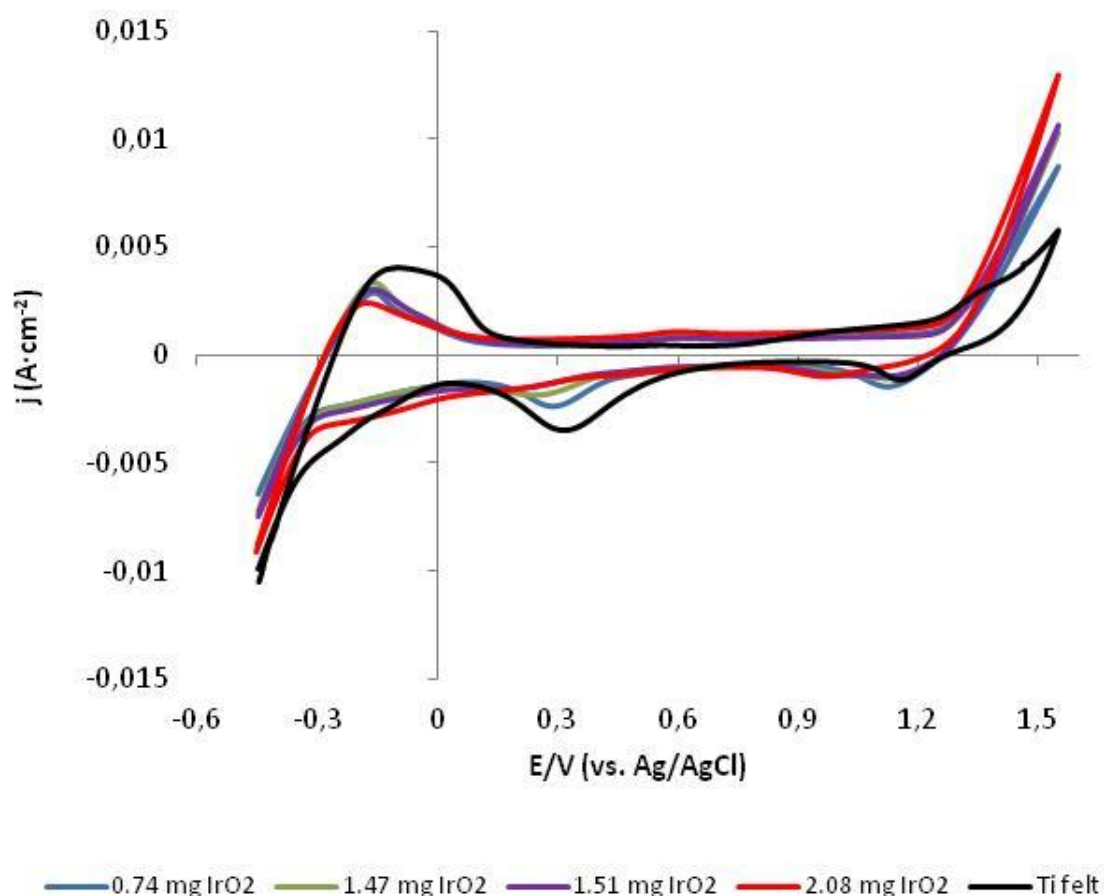


Figura 28. Voltagramas de caracterización de los electrodos de fibra de titanio recubiertos con IrO_2 obtenidos mediante síntesis térmica. Medio de caracterización: 0.1 M HClO_4 , velocidad de barrido: $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

Para la fase de escalado se empleó una carga de IrO_2 de $2 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$, ya que se obtiene la mejor actividad catalítica. La Figura 29 muestra los voltagramas de caracterización de 2 electrodos escalados. Además, de cada electrodo escalado, se han caracterizado dos zonas del mismo para ver la si la distribución del catalizador es homogénea. Se puede observar que la actividad catalítica es parecida para ambos electrodos

escalados. Además la distribución del catalizador es homogénea, al observar una actividad catalítica similar para muestras de dos zonas diferentes.

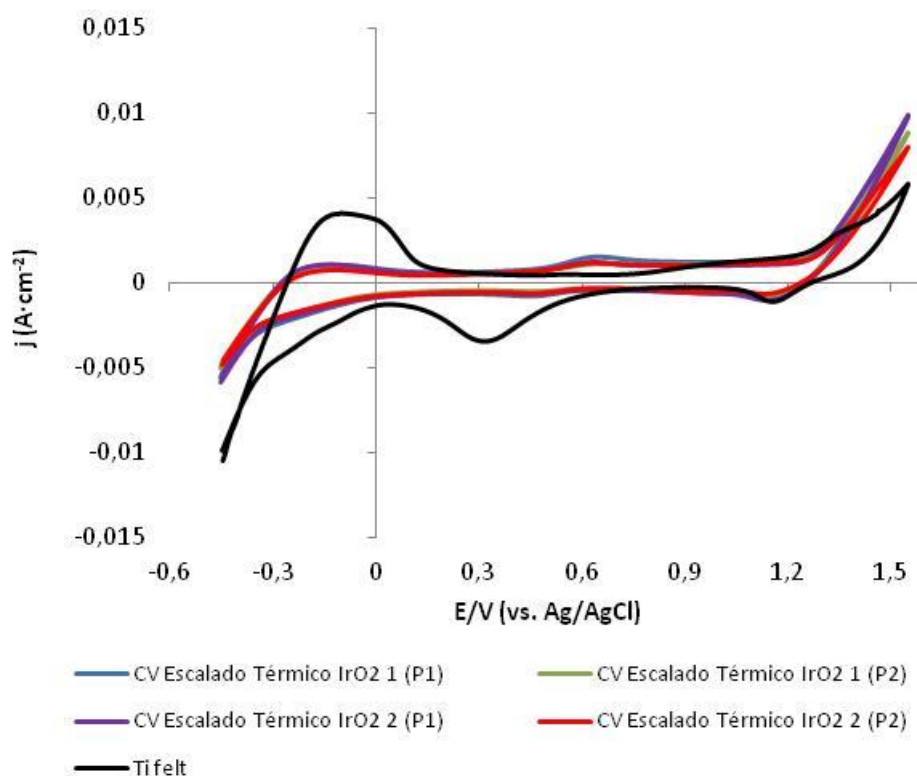


Figura 29. Voltagramas de caracterización de los electrodos de fibra de titanio recubiertos con IrO₂ obtenidos mediante síntesis térmica. Medio de caracterización: 0.1 M HClO₄, velocidad de barrido: 50 mV·s⁻¹.

CONCLUSIONES

- Con los métodos electroquímicos se observaron problemas de fijación de los catalizadores debido a una baja interacción entre los sustratos y las nanopartículas de los catalizadores. Finalmente se han adoptado los métodos térmicos de síntesis de nanopartículas de IrO_2 y Pt por favorecer una disminución del tamaño de las nanopartículas obtenidas, así como favorecer la adhesión del recubrimiento.
- Síntesis del cátodo: Mediante los métodos térmicos se han obtenido cargas de Pt menores de $0.3 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$. Esta carga es mucho menor que la que se presenta en un cátodo comercial ($2 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$). Ello es debido a que se ha conseguido una buena distribución del catalizador sobre la superficie del papel de carbón y además se ha reducido sustancialmente el tamaño de las nanopartículas de Pt hasta unos 5-10 nm. Al reducir el tamaño de nanopartícula, se maximiza el área superficial de Pt, con lo que es posible disminuir la carga de Pt sin comprometer el rendimiento.
- Síntesis del ánodo: En el ánodo se ha mantenido la carga de IrO_2 que se suele emplear en un electrodo comercial $2\text{-}3 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ para no comprometer el funcionamiento de la MEA, dado que el proyecto se ha centrado más en la disminución de la carga de Pt. Aunque en un futuro se podría bajar la carga, aplicando un menor número de procesos de recubrimiento térmicos.
- Se ha evaluado la actividad catalítica de los electrodos fabricados mediante la técnica de voltametría cíclica. Para los ánodos se ha estudiado la reacción de evolución de oxígeno, que es la reacción que tendrá lugar en el ánodo. En el cátodo se ha estudiado la reacción de evolución de hidrógeno, que es la que tendrá lugar en el cátodo. Además la actividad catalítica del cátodo se ha estudiado también frente a la oxidación del metanol, lo que puede ser usado para determinar el área útil de Pt.

4. Bibliografía

- [1] J. Molina, J. Fernández, A.I. del Río, J. Bonastre, F. Cases. *Materials Characterization* 89 (2012) 56-68.
- [2] J. Molina, J. Fernández, M. Fernandes, A.P. Souto, M.F. Esteves, J. Bonastre, F. Cases. *Synthetic Metals* 202 (2015) 110–122.
- [3] J. Molina, F.R. Oliveira, A.P. Souto, M.F. Esteves, J. Bonastre, F. Cases. *Journal of Applied Polymer Science* 2013 (129) 422–433.
- [4] J.M. Doña Rodríguez, J.A. Herrera, J. Pérez. *Journal of Chemical Education* 77 (2000) 1195-1197.
- [5] G. Arteaga, L.M. Rivera-Gavidia, S.J. Martínez, R. Rizo, E. Pastor, G. García. *Surfaces* 2 (2019) 2.
- [6] A.I. del Río, J. Fernández, J. Molina, J. Bonastre, F. Cases. *Electrochimica Acta* 55 (2010) 7282–7289.
- [7] M. Battaglia, R. Inguanta, S. Piazza, C. Sunseri. *International Journal of Hydrogen Energy* 39 (2014) 16797-16805.
- [8] N.-T. Suen, S.-F. Hung, Q. Quan, N. Zhang, Y.-J. Xu, H.M. Chen. *Chemical Society Reviews* 46 (2017) 337-365.

