
INFORME

RESUMEN EJECUTIVO



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

ANUALIDAD 2

Este informe se compone de 55 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	55

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Composición de las disoluciones poliméricas	14
Tabla 2. Composición de las disoluciones poliméricas	15
Tabla 3. Propiedades disoluciones y membranas polímero clorado.....	15
Tabla 4. Propiedades disoluciones y membranas de poliéster.....	17
Tabla 5. Variación de las dimensiones de la membrana de SPEEK tras el tratamiento térmico a 90, 125 y 150°C.....	25
Tabla 6. Variación de las dimensiones de la membrana tipo CA143 lavada tras someterla durante 1 hora a temperaturas de 60, 70 y 80°C.....	26
Tabla 7. Variación de las dimensiones de la membrana tipo CA143 lavada tras someterla durante 1 hora a temperaturas de 90, 125 y 150°C.....	26

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. En la figura de la izquierda se muestra el esquema de un electrolizador PEM con las reacciones redox que se producen en cada uno de los electrodos, mientras que en la figura de la derecha se muestra el esquema de un electrolizador PEM que en este caso indica la localización de cada uno de sus componentes	10
Figura 2. Reducción del coste de los componentes del stack del electrolizador PEM de 2007 a 2011.	11
Figura 3. Estructura química del SPEEK.....	12
Figura 4. Membranas de SPEEK compacta.	13
Figura 5. Membrana de nanofibras de SPEEK.	14
Figura 6. De izquierda a derecha membranas CA141, CA142, CA143 y CA144.....	16
Figura 7. Fotografías de la membrana tipo CA143 sin lavar (izquierda) y lavada (derecha).	16
Figura 8. Membranas sintetizadas: (a)CA062, (b)CA063, (c)CA065, (d)CA066, (e)CA068, (f)CA069 y (g)CA070.....	17
Figura 9. Membrana compuesta desarrollada en SMARTH2PEM.	18
Figura 10. Equipo utilizado para medir los espesores de las membranas.	19
Figura 11. Gráfica obtenida en el ensayo de conductividad protónica para la membrana de SPEEK.	20
Figura 12. Degradación térmica del SPEEK (TGA). %Peso vs temperatura.....	21
Figura 13. Termograma del polímero clorado.	22
Figura 14. Segundo calentamiento del SPEEK mostrando el escalón al que se produce la transición vítrea del polímero.....	23
Figura 15. DSC del polímero clorado.	23
Figura 16. Membrana de SPEEK tras 3 días en ácido sulfúrico 2M.....	24
Figura 17. Membranas tipo CA143 tras inmersión en H ₂ SO ₄ 2M y lavado con agua (a) 24 horas en inmersión (b) 72 horas en inmersión.....	25
Figura 18. Aspecto de las membranas tipo CA143 lavadas tras estar 1 hora en la estufa a diferentes temperaturas (a) 60°C, (b) 70°C, (c) 80 °C, (d) 90 °C, (e) 125 °C y (f) 150 °C.	27
Figura 19 Vista explosionada de la monocelda.	29
Figura 20 Placa terminal del ánodo (izquierda) y placa terminal del cátodo (derecha).	29
Figura 21 Placa aislante del ánodo con las juntas tóricas (izquierda) y placa aislante del cátodo (derecha).....	30
Figura 22 Colectora de corriente del ánodo (izquierda) y colectora de corriente del cátodo (derecha).	30
Figura 23 Discos distribuidores de flujo.....	30
Figura 24 Anverso y reverso de los marcos de la celda.....	31
Figura 25 Modelo de la monocelda sometido a estudio y distribución de presiones de contacto.	31
Figura 26. Banco de pruebas de electrolizadores PEM. Monocelda 2017.	32
Figura 27. Efecto de (a) la temperatura y (b) el caudal en la curva I-V característica de la monocelda.....	33
Figura 28. Efecto de (a) la temperatura y (b) caudal en el rendimiento global de la monocelda.	33
Figura 29 Vista explosionada del stack.	34
Figura 30 Geometría del stack sometida a la simulación fluidodinámica.	35
Figura 31 Vista de resultados de la trayectoria y presión relativa del agua en el stack.	36
Figura 32 Vista superior de resultados de la distribución de presiones en interior del stack.....	36
Figura 33 Equipo de PVD disponible en las instalaciones de AIJU.....	37

Figura 34 Menú principal.....	38
Figura 35 Diagrama esquemático de sistema.	38
Figura 36. Caracterización voltamétrica de electrodos de carbón sin capa microporosa y sin recubrimiento hidrofóbico + Pt depositado alternando el potencial entre 0.55 V y 0 V con tiempos de pulso de 1 s, 0.1 s, 0.01 s, 0.001 s, 0.0001 s, 0.00001 s. H ₂ SO ₄ 0.5 M, 50 mV·s ⁻¹ de velocidad de barrido.....	41
Figura 37. Caracterización voltamétrica de electrodos CCM, CP y CP+C recubiertos con Pt sintetizado mediante sputtering. H ₂ SO ₄ 0.5 M, 50 mV·s ⁻¹ de velocidad de barrido.....	42
Figura 38. Caracterización voltamétrica de electrodos de Ti felt recubiertos con IrO ₂ ; sintetizados entre 0.2 V y 0.85 V durante 10, 25 y 50 barridos. Medio de caracterización: 0.1 M HClO ₄ , velocidad de barrido: 50 mV·s ⁻¹	43
Figura 39. Micrografías FESEM de H2315 + Pt sintetizado con pulsos potencioestáticos de 0.01 s, durante 278 s entre un potencial de 0.55 V y 0 V en 0.5 M H ₂ SO ₄ / 0.5 mM H ₂ PtCl ₆ : a) x 100, b) x 2000, c) x 20000, d) x 50000, e) x 100000, f) x 200000.	44
Figura 40. Micrografías FESEM de CP sin recubrimiento microporoso + Pt sintetizado mediante sputtering. a) x 100, b) x 2000, c) x 20000, d) x 50000, e) x 100000, f) x 200000.	45
Figura 41. Micrografías FESEM de Ti felt recubierto con IrO ₂ mediante CV entre 0.2 V y 0.85 V durante 50 barridos. a) x 50, b) x 100, c) x 2000, d) x 5000, e) x 20000, f) x 50000.	46
Figura 42. a), b) c) Montaje experimental de la celda filtro prensa para síntesis de nanopartículas de Pt sobre diferentes soportes. d) Disolución de síntesis antes de realizar la síntesis y después. Condiciones: 0.5 M H ₂ SO ₄ + 0.5 mM H ₂ PtCl ₆	48
Figura 43. a) CP + C + Pt, b) H2315 + Pt, c) CP + Pt. Síntesis realizada mediante pulsos potencioestáticos entre 0 V y 0.55 V con una duración de 0.01 s, 100000 pulsos de síntesis aplicados, 1000 s de tiempo de síntesis equivalente. Medio de síntesis: 0.5 mM H ₂ PtCl ₆ + 0.5 M H ₂ SO ₄	49
Figura 44. Síntesis de IrO ₂ sobre un electrodo de Ti felt platinizado (prueba 1). Sintetizado mediante voltametría cíclica entre un potencial de 0.2 V y 0.85 V durante 37 barridos con una velocidad de barrido de 10 mV·s ⁻¹ . Medio de síntesis: 0.0045 M IrCl ₃	50
Figura 45. Malla de fibras de Ti platinizadas recubiertas con IrO ₂ sintetizado mediante voltametría cíclica entre un potencial de 0.2 V y 0.85 V durante 37 barridos con una velocidad de barrido de 10 mV·s ⁻¹ . Medio de síntesis: 0.0045 M IrCl ₃	51
Figura 46. Micrografías FESEM de Ti felt + IrO ₂ escalado (ensayo 1). Sintetizado mediante voltametría cíclica entre un potencial de 0.2 V y 0.85 V durante 37 barridos con una velocidad de barrido de 10 mV·s ⁻¹ . Medio de síntesis: 0.0045 M IrCl ₃ . a) x 50, b) x 100, c) x 500, d) x 5000, e) x 20000, f) x 50000.	52

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 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 segunda anualidad del proyecto SMARTH2PEM.

ITE

El principal objetivo de este paquete de trabajo era el desarrollo de membranas poliméricas de intercambio protónico con propiedades adaptadas al funcionamiento en electrolizadores PEM a alta presión y de menor coste. Estas membranas debían permitir 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 de la membrana para la mejora del intercambio protónico y disminución del crossover. Las especificaciones a cumplir por la membrana son trabajar a voltajes > 2 V, temperaturas altas entre 65-80 °C, medios ácidos (pH=0), saturados con oxígeno y presiones elevadas (> 15 Bar).

En 2017 se ha trabajado abordando los siguientes objetivos:

- 1) Descripción de las estrategias llevadas a cabo para alcanzar una membrana con las especificaciones descritas
- 2) Desarrollar el procedimiento seguido para la síntesis de la membrana con las características deseadas.
- 3) Caracterización de las membranas obtenidas y evaluación de los resultados de acuerdo con los requerimientos de resistencia química, mecánica y térmica, así como de conductividad óptima y durabilidad para poder emplear la membrana en el electrolizador.

AIJU

Durante esta tarea se ha diseñado el stack de electrolizador PEM de 0.5 kW y los componentes que lo integran para su posterior fabricación y ensamblado. El diseño de los componentes se ha realizado mediante un software de diseño 3D. Para su optimización, se han realizado simulaciones fluidodinámicas, térmicas y estructurales para evaluar el comportamiento de los componentes bajo diferentes condiciones de presión, temperatura y caudal de agua. A continuación se presentan los principales resultados.

AIDIMME

La tarea de AIDIMME durante la anualidad 2017, 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 otros soportes anódicos y catódicos con mayor 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 la cantidad de fotocatalizador. Por ello se han empleado diferentes técnicas electroquímicas y parámetros de síntesis para conseguirlo.

3. Descripción

ITE

- **Introducción**

- **Membranas poliméricas para electrolizador PEM**

La membrana es un componente esencial dentro del electrolizador PEM (ver Figura 1). La función de la misma consiste en permitir el paso de protones (y no de otras especies) entre el ánodo y el cátodo así como aislar eléctricamente estos electrodos. Este componente suele estar formado por un polímero con capacidad de intercambio protónico y aislante eléctrico. Es, junto al ánodo, de los componentes más caros del electrolizador. Sus precios se han podido reducir con el paso de los años (ver Figura 2) pero aún suponen un coste elevado. Además de las características mencionadas, la membrana de electrolizadores PEM debe cumplir esta serie de requisitos:

- 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 (H_2 y O_2).
- 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 $0.15 \Omega \text{ cm}^2$ (Nafion 117) **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia..** Sin embargo, esta membrana posee una serie de problemas para ser utilizada en electrolizadores PEM de alta presión tales como la **pérdida de conductividad protónica a altas temperaturas, necesidad de mejora de las propiedades mecánicas y problemas de crossover de especies al trabajar a alta presión y un coste elevado**. 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 otro lado, a elevadas presiones de operación el efecto de crossover de gases es crítico. La solubilidad y movilidad de gases (H_2 y O_2) en el electrolito sólido 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 **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia..** 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 **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia..**

En este contexto para el desarrollo de electrolizadores PEM de alta presión que sean competitivos es necesario el desarrollo de nuevas membranas que permitan un funcionamiento adecuado del mismo en las condiciones de trabajo y a su vez si es posible presenten un menor coste.

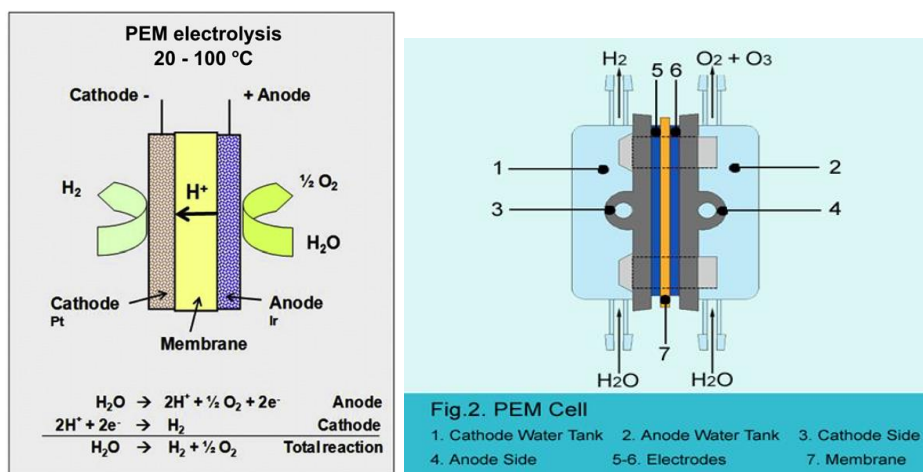


Figura 1. En la figura de la izquierda se muestra el esquema de un electrolizador PEM con las reacciones redox que se producen en cada uno de los electrodos **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia..**, mientras que en la figura de la derecha se muestra el esquema de un electrolizador PEM que en este caso indica la localización de cada uno de sus componentes **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia..**

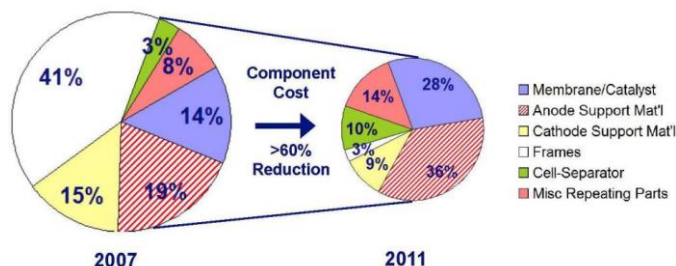


Figura 2. Reducción del coste de los componentes del stack del electrolizador PEM de 2007 a 2011.

➤ **Estrategias en SMARTH2PEM para el desarrollo de membranas poliméricas para electrolizador PEM de alta presión**

Se plantearon tres estrategias para la obtención de membranas poliméricas con propiedades mejoradas para su uso en electrolizador PEM de alta presión: 1) Utilización de polímeros alternativos para disminuir coste; 2) Utilización de técnicas novedosas para la síntesis como el electrohilado y 3) Membranas compuestas basadas en polímeros de intercambio protónico y otros polímeros de refuerzo/barrera.

Utilización de polímeros alternativos para el desarrollo de membranas poliméricas

Como materiales alternativos al Nafion 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) **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia..** Los estudios que se han realizado hasta el momento se han realizado principalmente en pilas de combustible PEM. 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. La Figura 3 muestra la estructura química de uno de los polímeros más prometedores como alternativa al Nafion, el polímero polietertercetona sulfonado, SPEEK, pudiéndose observar los grupos sulfonados SO_3H **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 **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia..**

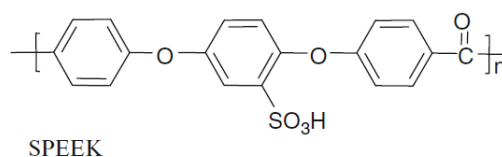


Figura 3. Estructura química del SPEEK *[Error! No se encuentra el origen de la referencia..]*

Helmer-Metzman et al. *[Error! No se encuentra el origen de la referencia.]* 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**.

Utilización de nuevas técnicas de síntesis desarrollo de membranas poliméricas

Como se ha comentado anteriormente, uno de los problemas de las membranas poliméricas para trabajar a alta presión son sus propiedades mecánicas. Es necesario, el desarrollo de estrategias que permitan reforzar la membrana que sus propiedades mecánicas no se vean alteradas por el efecto de la presión. Uno de los métodos que se plantea para alcanzar este fin es el desarrollo de fibras poliméricas mediante la utilización del método de electrohilado para la síntesis de membranas. La utilización del método de electrohilado o “electrospinning” para la fabricación de mallas poliméricas se basa en la aplicación de una diferencia de potencial elevada entre la aguja y el colector sobre el que se va a depositar la malla o membrana polimérica. Esta malla estará formada por nanofibras del polímero deseado, cuyas dimensiones y forma dependerá de las condiciones a las que se haya fabricado.

Desarrollo de membranas compuestas.

La última estrategia que se ha seguido en el proyecto SMARTH2PEM ha sido la obtención de una membrana compuesta de diferentes tipos. Por un lado, se pretendía el desarrollo de membranas compuestas multicapa donde cada una de las capas presente una función (dos intercambio protónica y la otra refuerzo y actuación como barrera para disminuir el crossover, en una configuración tipo *sándwich*).

Por otro lado, se buscaba el desarrollo de membranas compuestas basadas en un polímero de intercambio protónico con nanomateriales que actuaran como aditivos y que permitan la disminución del crossover de especies y mejoren las propiedades mecánicas de las membranas sin perjudicar otras propiedades del polímero como son su conductividad protónica y estabilidad química y electroquímica.

- **Síntesis de membranas poliméricas para electrolizador PEM**

En este apartado se detalla cómo se ha continuado con el trabajo iniciado en la anualidad anterior y se han sintetizado diferentes tipos de membranas poliméricas.

- **Membranas de SPEEK compactas**

Para la preparación de membranas de SPEEK se prepararon disoluciones de SPEEK a partir de las cuales se prepararon las membranas compactas de este polímero mediante la puesta a punto de varias variables del proceso.

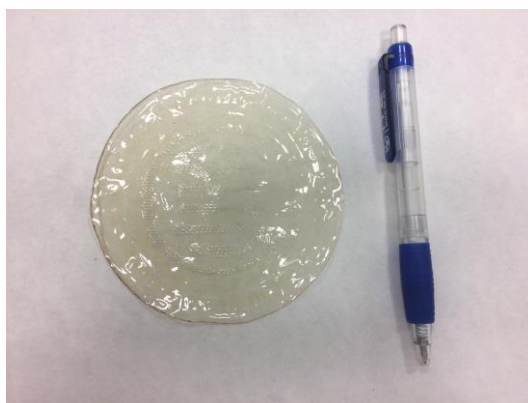


Figura 4. Membranas de SPEEK compacta.

- **Nanofibras de SPEEK por electrohilado**

Se sintetizaron mallas de electrospinning de SPEEK. Para ello, ha puesto a punto en primer lugar la concentración óptima y el solvente más adecuado para cada uno de los polímeros. Una vez fijado ese parámetro, se ha estudiado el efecto de la variación de cada uno de los parámetros en la malla obtenida hasta obtener los **valores de velocidad, distancia al colector y diferencia de potencial óptimos para el electrohilado**.



Figura 5. Membrana de nanofibras de SPEEK.

Se ha observado que es posible la obtención de nanofibras de SPEEK por la técnica de electrohilado. Sin embargo debido a las dificultades encontradas para el escalado de estas membranas por esta técnica para su posterior uso en monocelda no se prosiguió con el desarrollo de las mismas

▪ **Membranas compuestas**

Para el desarrollo de membranas compuestas se puso a punto en primer lugar el desarrollo de membranas microporosas para posteriormente desarrollar membranas compuestas

Por otro lado se seleccionaron polietilenos comerciales para su caracterización y evaluar su idoneidad para la preparación de membranas compuestas con Nafion.

▪ **Membranas microporosas**

Se sintetizaron membranas porosas para su inclusión en la membrana compuesta. Sus componentes principales eran el polímero (basados en dos polímeros de diferente naturaleza, clorado y poliéster), el disolvente y el surfactante. Este último actúa como agente porógeno, además de otorgarle a la membrana unas propiedades mecánicas óptimas para que pueda ser empleada como separador.

Polímero clorado

En la Tabla 11 se muestra la composición de las disoluciones poliméricas preparadas con diferentes proporciones tanto de disolvente como de surfactantes.

Tabla 1. Composición de las disoluciones poliméricas.

Polímero (g)	Surfactante 1 (g)	Agua (g)	Disolvente (g)
2	2	-	20
1	1, 2 y 5	-	10
1	1	1	10
1	1	0.5	10
1	0.5	1	10

A partir de las membranas obtenidas e indicadas en la Tabla 21 se sintetizaron inicialmente 4 membranas con polímero clorado de dos pesos moleculares y con distintos ratios polímero:surfactante:disolvente. El

objetivo de estas primeras pruebas era optimizar las cantidades de los diferentes componentes empleados en la síntesis teniendo siempre en cuenta el aspecto y las propiedades mecánicas finales de las membranas.

La Tabla 2 muestra las proporciones de cada uno de los componentes en las membranas sintetizadas y en la Figura 6 puede observarse el aspecto de cada una de estas membranas.

Tabla 2. Composición de las disoluciones poliméricas.

Membrana	Tipo	Polímero (g)	Disolvente (g)	Surfactante (g)
CA141	P80	2	20	2
CA142	P80	4	20	4
CA143	P97	2	20	2
CA144	P97	4	20	4

Además, en la Tabla 3 se muestran los resultados obtenidos de las disoluciones preparadas con unas buenas propiedades iniciales.

Tabla 3. Propiedades disoluciones y membranas polímero clorado.

Membrana	Viscosidad (cP)	V husillo (rpm)	Espesor (μm)
CA141	50.4	30	34 ± 2
CA142	774.9	2	43 ± 5
CA143	70.5	25	36 ± 2
CA144	1878.0	1	39 ± 1

Como se puede observar en las tablas anteriores, al aumentar el ratio de las membranas a 4:4:20 la viscosidad aumenta en gran medida. Además, las membranas sintetizadas con polímero clorado de mayor peso molecular tienen también mayor viscosidad.

En general, las membranas sintetizadas con el polímero clorado no presentan buenas propiedades mecánicas, son bastante frágiles, la más resistente de todas es CA143, sintetizada con P97 y con ratios 2:2:20. Además, se trata de una membrana homogénea mientras que las sintetizadas con ratios 4:4:20 no lo son y presentan zonas transparentes.



Figura 6. De izquierda a derecha membranas CA141, CA142, CA143 y CA144.

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

Puede observarse en la Figura 7 el aspecto que presentan las membranas antes y después de la etapa de lavado.



Figura 7. Fotografías de la membrana tipo CA143 sin lavar (izquierda) y lavada (derecha).

Polímero poliéster

En un primer estudio sobre síntesis de membranas con el poliéster se sintetizaron membranas que contenían distintos surfactantes como agentes porógenos. Estas membranas tenían un ratio Poliéster: surfactante: Disolvente 2:2:20.

En general, todas las membranas sintetizadas con ellos presentaban buenas propiedades mecánicas. Se decidió lavar las membranas sumergiéndolas en un baño de disolvente para ver cuál es su aspecto tras el

lavado y saber si continuaban manteniendo las propiedades mecánicas. En la Figura 8 se muestra el aspecto de las membranas finales.



Figura 8. Membranas sintetizadas: (a)CA062, (b)CA063, (c)CA065, (d)CA066, (e)CA068, (f)CA069 y (g)CA070.

La Tabla 4 presenta los valores de viscosidad de las disoluciones preparadas y los espesores de las membranas finales sintetizadas.

Tabla 4. Propiedades disoluciones y membranas de poliéster.

Membrana	Viscosidad (cP)	V husillo (rpm)	Espesor (μm)	SD (μm)	RSD (%)
CA062	41.9	40	154	34	22
CA063	57.2	30	135	24	18
CA065	50.2	35	116	17	15
CA066	59.7	30	140	26	19
CA068	42.5	40	99	23	23
CA069	43.3	40	119	14	12
CA070	43.3	40	84	7	8

En general, todas las membranas tras el lavado son más blancas que las membranas sin lavar. Además, las membranas lavadas mantienen en todos los casos las mismas propiedades mecánicas que las membranas sin lavar, excepto CA070 y CA065. CA070 es muy frágil, se rompe al estirarla en ambos sentidos. En CA065, por su parte, se forman pequeños agujeros al estirarla en sentido longitudinal.

- **Membranas compuestas: SPEEK/membranas microporosas**

Para el desarrollo de las membranas compuestas, en primer lugar fue necesario estudiar la compatibilidad entre los diferentes polímeros que formarán la membrana compuesta. Preliminarmente, se ha evaluado y seleccionado que combinación/es de membrana porosa/disolución de SPEEK (en función de los distintos solventes del SPEEK) es la que permite una deposición homogénea sobre la membrana porosa.

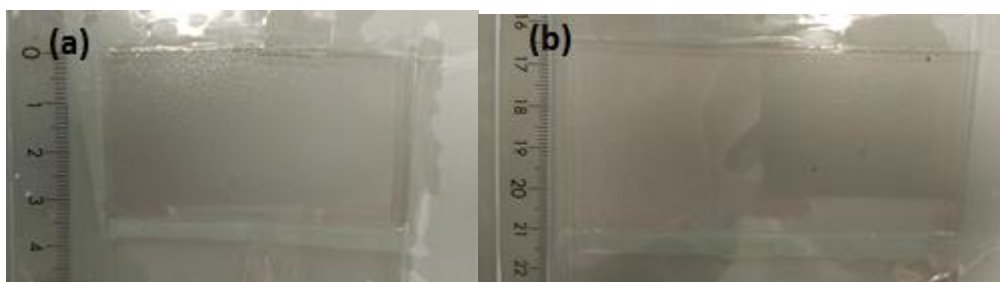


Figura 9. Membrana compuesta desarrollada en SMARTH2PEM.

A la vista de la Figura 9, **puede verse como ha sido posible obtener una membrana compuesta homogénea.**

- **Caracterización de las membranas poliméricas obtenidas**
 - **Membranas compuestas SPEEK/membranas microporosas**

Para caracterizar las distintas membranas se determinó su espesor, la absorción de agua, la capacidad de intercambio iónico, la conductividad protónica y se lleva a cabo el análisis termogravimétrico. Se realizaron también ensayos de degradación térmica y ácida.

○ **Espesores**

Se midió el **espesor** de las membranas sintetizadas utilizando un palpador (Figura 10) con el fin de comprobar que se corresponde con el espesor calculado en el proceso de síntesis, que ha sido de 50 μm . El valor de espesor medio obtenido para las membranas de SPEEK es de $43.9 \pm 1.7 \mu\text{m}$. El espesor de las membranas de PVC obtenido fue de 34-43 μm .



Figura 10. Equipo utilizado para medir los espesores de las membranas.

○ **Absorción de agua**

La **absorción de agua (AA)** es una propiedad importante en las membranas para su uso en sistemas de intercambio protónico como el electrolizador tipo PEM, ya que ésta está relacionada con la reacción de intercambio protónico que tiene lugar en el electrolizador y en el que se requiere una gran cantidad de agua para coordinarse con el protón según se va moviendo a través de la membrana

El valor medio de absorción de agua obtenido para las membranas sintetizadas de SPEEK ha sido del $(20.0 \pm 0.1)\%$.

○ **Conductividad protónica**

El valor obtenido para la conductividad protónica para las membranas de SPEEK es de 0.28 mS/cm.

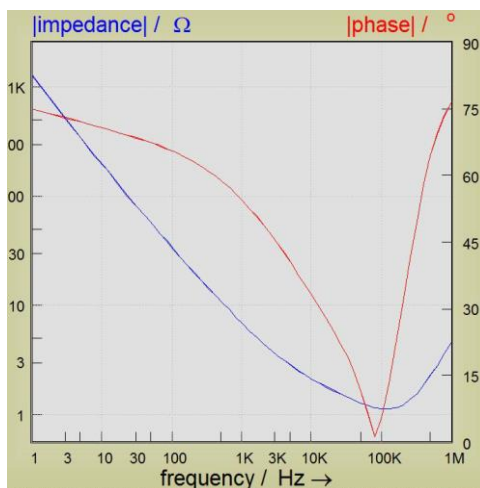


Figura 11. Gráfica obtenida en el ensayo de conductividad protónica para la membrana de SPEEK.

○ **Capacidad de intercambio iónico**

En el caso de las membranas sintetizadas de SPEEK el valor medio del IEC ha sido de 1.18 mmol/g.

○ **Análisis termogravimétrico (TGA)**

El ensayo de degradación térmica (TGA) fue realizado en un rango de temperaturas que va desde los 30 a los 800°C a una velocidad de calentamiento de 10 K/min en atmósfera de nitrógeno.

✓ **SPEEK**

La curva obtenida para el SPEEK se muestra en la Figura 12.

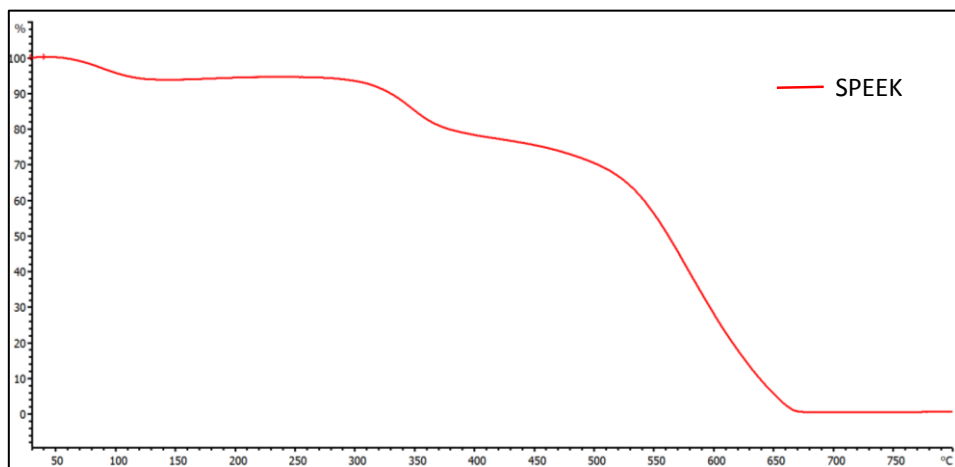


Figura 12. Degradación térmica del SPEEK (TGA). %Peso vs temperatura.

A la vista del gráfico de la Figura 12, puede verse como el SPEEK presenta tres saltos de pérdida de masa. Puede observarse una primera pérdida de masa alrededor de los 100°C que puede ser debida a la desorción de agua que haya podido absorber la muestra del ambiente ya que los grupos sulfonados de la cadena polimérica del SPEEK tienen naturaleza hidrofílica y absorben humedad del ambiente. Seguidamente, a 346.83°C se produce otro salto en la curva del TGA. Esta temperatura se corresponde con la degradación de los grupos sulfato o sulfonados. Finalmente, la degradación completa de las cadenas poliméricas se produce a una temperatura de 581.33°C. El residuo del SPEEK obtenido a 800°C es de un 0.54%.

✓ PVC

La Figura 13 muestra el termograma obtenido para el polímero clorado

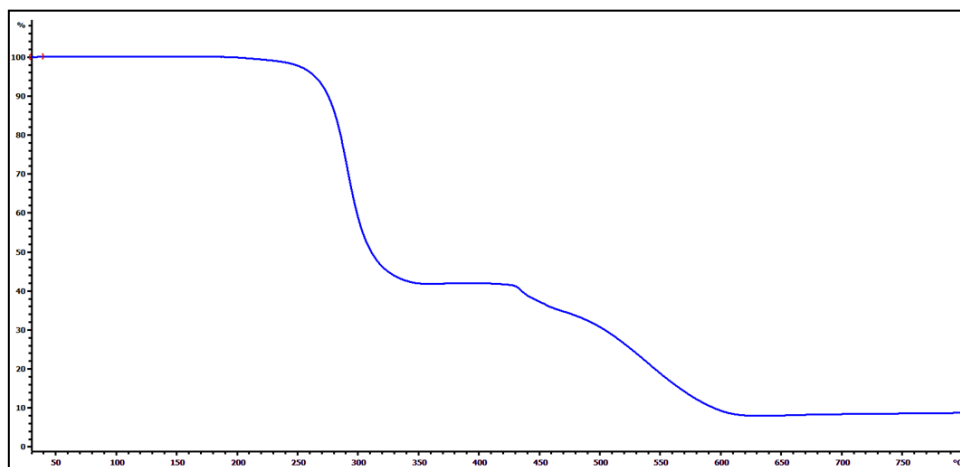


Figura 13. Termograma del polímero clorado.

En este caso la degradación comienza aproximadamente a 200°C y su residuo final a 800°C es 8.75%

○ **Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)**

Se llevó a cabo la calorimetría diferencial de barrido también tanto para el SPEEK como para el polímero clorado.

El programa de temperaturas empleado constaba, en todos los casos, de 3 segmentos. Un primer segmento de calentamiento desde temperatura ambiente hasta una temperatura inferior a la temperatura de degradación en cada caso, un segmento de enfriamiento y otro calentamiento para finalizar.

✓ **SPEEK**

En el DSC realizado para el polímero SPEEK se observa una banda a 162 °C asociada a la **temperatura de transición vítrea del SPEEK**. En el rango de temperaturas analizado no se observa ninguna otra banda.

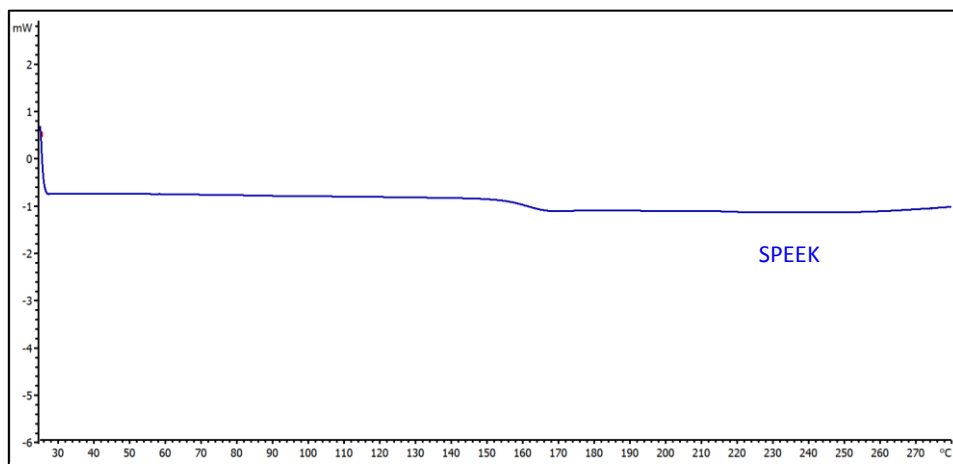


Figura 14. Segundo calentamiento del SPEEK mostrando el escalón al que se produce la transición vítrea del polímero.

✓ Polímero clorado

La Figura 15 muestra el resultado obtenido del análisis por DSC de la muestra de polímero clorado. En este caso, se observa una banda entre 85-90 °C asociada al punto de fusión del mismo. En el rango de temperaturas analizado no se observa ninguna otra banda.

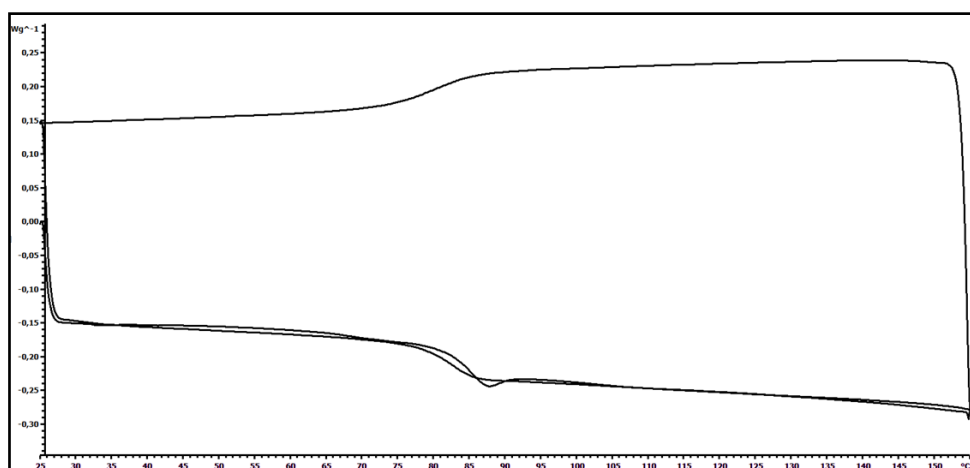


Figura 15. DSC del polímero clorado.

Tanto el SPEEK como el polímero clorado son dos polímeros semicristalinos. En el caso del SPEEK no se observa ninguna modificación del polímero a nivel térmico en las condiciones de operación del electrolizador

ya que hasta 162°C no se observa ninguna transición. Sin embargo, el **polímero clorado** presenta su **punto de fusión a 85°C** pudiendo esto afectar a las propiedades de la membrana compuesta formada por este polímero cuando la temperatura del electrolizador aumente.

○ Resistencia a ácidos

Es imprescindible sintetizar membranas con una buena resistencia a condiciones ácidas dado que el electrolito empleado es ácido.

✓ SPEEK

Para el ensayo de **degradación en ácido** se introdujeron las membranas en ácido sulfúrico 2M durante 24 y 72 horas. Transcurrido este tiempo no se observaron cambios físicos en las membranas, no se observó encogimiento ni degradación de las mismas (Figura 16). Sin embargo, a pesar de esta resistencia observada, si se somete al polímero a concentraciones mayores de ácido con el tiempo se observa cierta degradación del mismo.

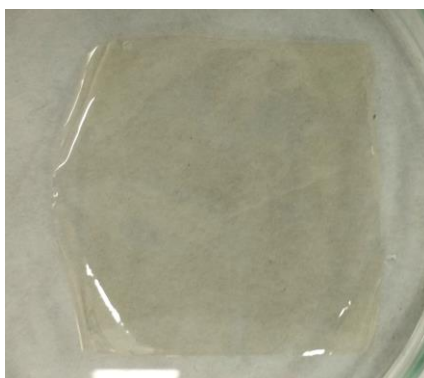


Figura 16. Membrana de SPEEK tras 3 días en ácido sulfúrico 2M.

✓ Polímero clorado

Al igual que con la membrana de SPEEK, para evaluar la resistencia química de las membranas, se sumergieron fragmentos de las membranas en una disolución 2M de H_2SO_4 durante un tiempo determinado, concretamente 24 o 72 horas. Se realizó esta prueba tanto para la membrana lavada como para la membrana sin lavar.

A continuación se muestra la Figura 17 con las imágenes de las membranas tras extraerlas de la disolución ácida y lavarlas con agua.

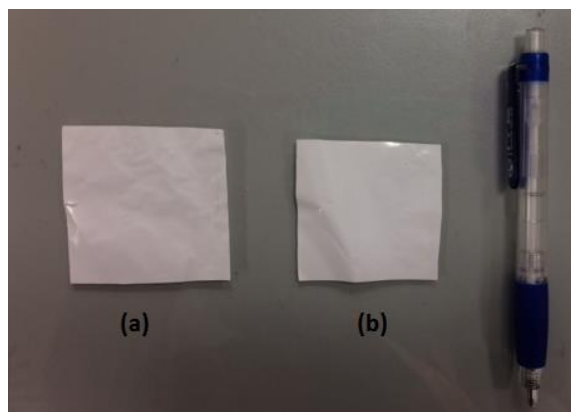


Figura 17. Membranas tipo CA143 tras inmersión en H_2SO_4 2M y lavado con agua (a) 24 horas en inmersión (b) 72 horas en inmersión.

Puede observarse que las membranas conservan su aspecto blanco inicial. Además, conservan también sus propiedades mecánicas. Por lo tanto, puede concluirse que las membranas son resistentes al ácido en las condiciones testeadas.

- **Encogimiento térmico**
 - ✓ **SPEEK**

Los valores obtenidos para el SPEEK (Tabla 5) muestran que no se produce una variación importante de las dimensiones de la membrana cuando ésta se ve sometida a temperaturas de hasta 150°C durante 1h, por tanto, **el SPEEK no se modificó dimensionalmente a temperaturas de trabajo inferiores a 150°C .**

Tabla 5. Variación de las dimensiones de la membrana de SPEEK tras el tratamiento térmico a 90, 125 y 150°C .

	90°C 1h			125°C 1h			150°C 1h		
	Inicial	Final	%var	Inicial	Final	%var	Inicial	Final	%var
H1 (mm)	60.87	60.62	0.41	59.95	59.52	0.72	60.64	60.64	0.00
H2 (mm)	61.10	60.01	1.81	61.77	61.75	0.03	61.08	60.84	0.39
V1 (mm)	59.64	58.59	1.79	58.59	58.25	0.58	60.00	59.13	1.47
V2 (mm)	58.25	57.17	1.89	60.19	59.54	1.09	61.28	61.17	0.18

✓ Polímero clorado

Del mismo modo se procedió con la evaluación del comportamiento térmico de las membranas de polímero clorado, se introducen fragmentos de membranas tipo CA143 lavada en la estufa durante 1 hora a diferentes temperaturas para analizar la resistencia térmica de las membranas. Se evaluó la variación de sus dimensiones así como su aspecto final. Las tablas siguientes (Tabla 6 y Tabla 7) indican la variación de las dimensiones para cada una de las temperaturas estudiadas. Posteriormente, en la Figura 18 puede observarse el aspecto de las membranas tras extraerlas de la estufa.

Tabla 6. Variación de las dimensiones de la membrana tipo CA143 lavada tras someterla durante 1 hora a temperaturas de 60, 70 y 80°C.

	60°C 1h			70°C 1h			80°C 1h		
	Inicial	Final	%var	Inicial	Final	%var	Inicial	Final	%var
H1 (mm)	72.19	71.07	1.55	73.14	69.13	5.48	71.15	59.47	16.42
H2 (mm)	73.90	73.63	0.37	74.64	72.59	2.75	66.68	58.12	12.84
V1 (mm)	69.59	69.12	0.68	73.69	71.64	2.78	71.97	59.25	17.67
V2 (mm)	71.41	69.62	2.51	73.40	70.73	3.64	72.03	60.46	16.06

Tabla 7. Variación de las dimensiones de la membrana tipo CA143 lavada tras someterla durante 1 hora a temperaturas de 90, 125 y 150°C.

	90°C 1h			125°C 1h			150°C 1h		
	Inicial	Final	%var	Inicial	Final	%var	Inicial	Final	%var
H1 (mm)	70.04	58.63	16.29	67.70	55.84	17.52	70.86	- (*)	-
H2 (mm)	71.39	61.15	14.34	67.03	54.78	18.28	69.29	-	-
V1 (mm)	69.12	57.26	17.16	70.62	58.94	16.54	70.90	-	-
V2 (mm)	67.35	57.25	15.00	71.72	58.92	17.85	72.97	-	-

(*) No pudieron medirse las dimensiones finales de la membrana



Figura 18. Aspecto de las membranas tipo CA143 lavadas tras estar 1 hora en la estufa a diferentes temperaturas (a) 60°C, (b) 70°C, (c) 80 °C, (d) 90 °C, (e) 125 °C y (f) 150 °C.

En primer lugar se realizó la prueba de estabilidad térmica, igual que en el caso de la membrana de SPEEK, a temperaturas de **90, 125 y 150°C**. Como puede observarse en la tabla y figura anterior en todos los casos tiene lugar una reducción en las dimensiones de las membranas. Además, en los dos últimos casos **se observa también un cambio de color, viéndose la membrana de polímero clorado seriamente afectada a la temperatura de 150°C**.

Por ello, decidió realizarse la misma prueba a temperaturas inferiores (**60, 70 y 80°C**), ya que la temperatura de funcionamiento del electrolizador suele encontrarse en este intervalo. A estas **temperaturas la membrana mantiene su aspecto blanco inicial pero sí que tiene lugar una reducción de las dimensiones que aumenta a mayores temperaturas**. Mientras que en el caso de la prueba a 60 °C es inferior al 3%, **al aumentar la temperatura hasta 80 °C el porcentaje de reducción alcanza valores de hasta un 17%**. Esto probablemente se deba al bajo punto de fusión que presenta el polímero.

- **Ensamblaje de membrana-electrocatalizador (MEA)**

Se puso a punto el ensamblaje membrana- electrolizador por prensado en caliente ajustando las condiciones de presión y temperatura para llevar a cabo el ensamblado óptimo.

La Figura 19 muestra una MEA preparada por prensado en caliente.

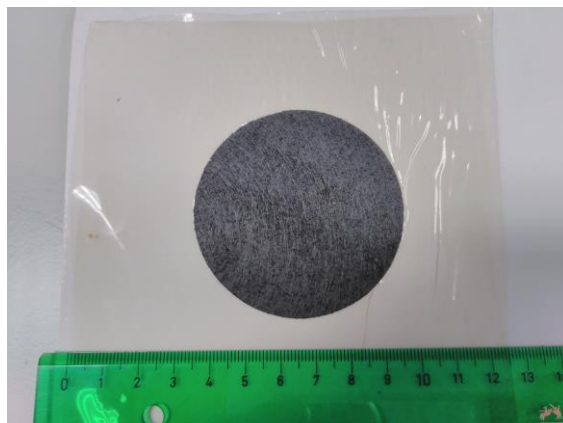


Figura 19. MEA preparada por prensado en caliente

AIJU

Tras los problemas surgidos durante las pruebas de la monocelda en la primera anualidad, se opta por el diseño de una nueva monocelda, el cual además tiene como objetivo abaratar los costes de fabricación y facilitar el montaje del stack. En la nueva monocelda, la entrada de agua como la salida de O_2 y H_2 se encuentran en la misma cara para permitir el montaje vertical de la monocelda. La monocelda se compone de 10 piezas mecanizadas, 8 juntas tóricas, 4 juntas planas y 8 uniones atornilladas (Figura 20 - Figura 25).

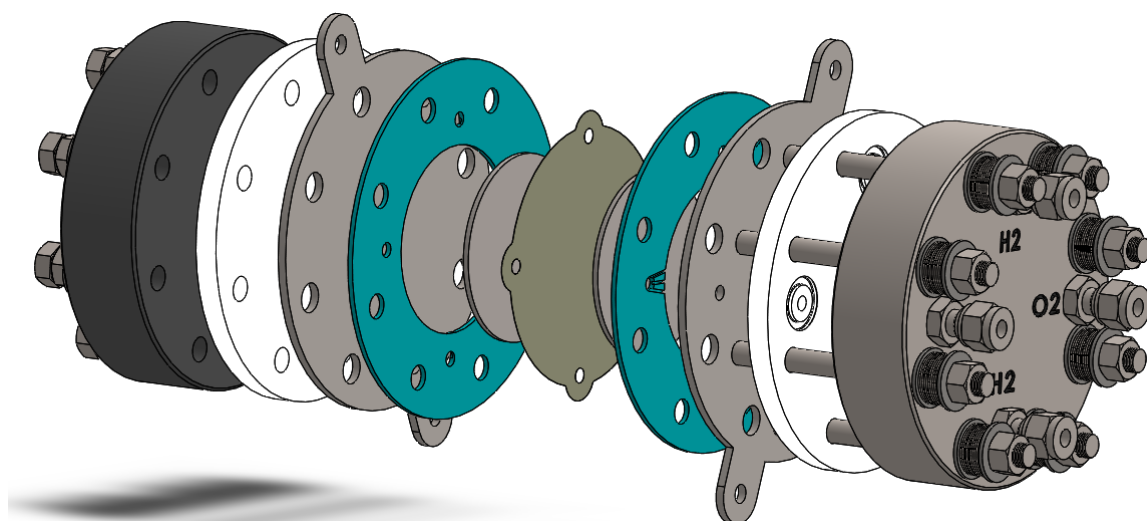


Figura 20 Vista explosionada de la monocelda.



Figura 21 Placa terminal del ánodo (izquierda) y placa terminal del cátodo (derecha).

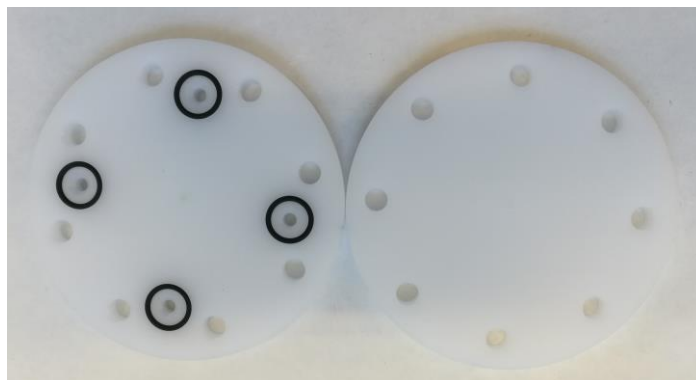


Figura 22 Placa aislante del ánodo con las juntas tóricas (izquierda) y placa aislante del cátodo (derecha).



Figura 23 Colectora de corriente del ánodo (izquierda) y colectora de corriente del cátodo (derecha).

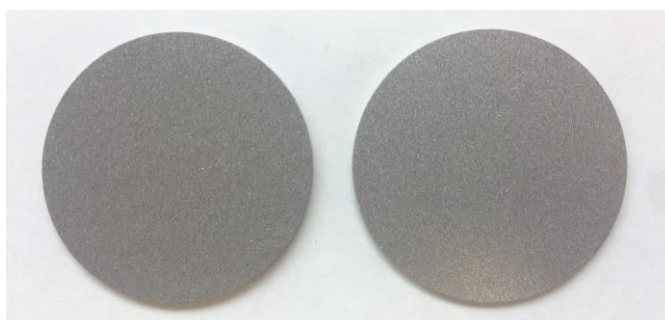


Figura 24 Discos distribuidores de flujo.

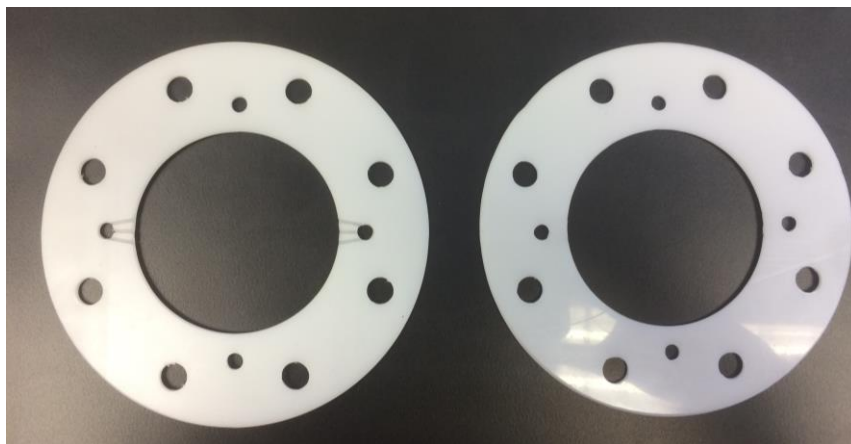


Figura 25 Anverso y reverso de los marcos de la celda.

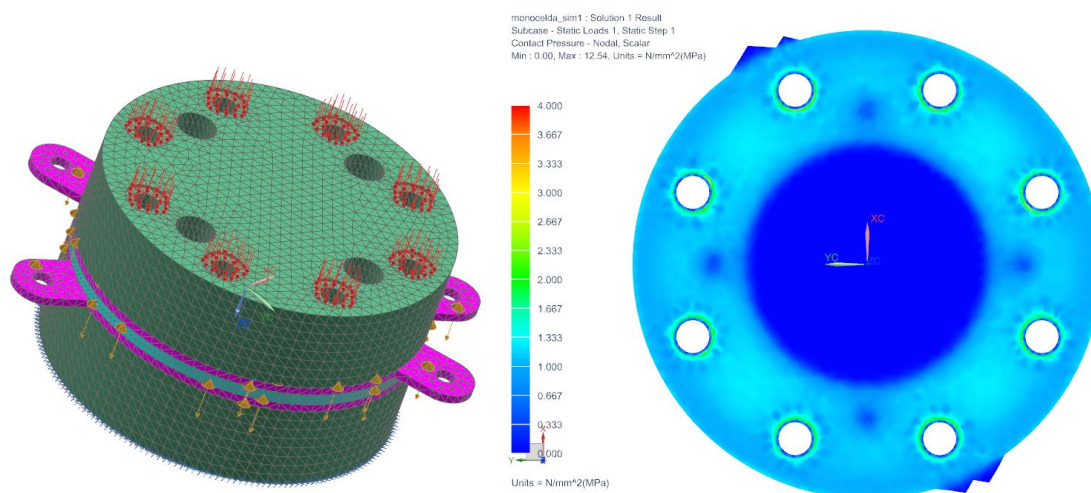


Figura 26 Modelo de la monocelda sometido a estudio y distribución de presiones de contacto.

Las simulaciones de fluidodinámicas, térmicas y estructurales de la monocelda completamente ensamblada han mostrado que se trata de un diseño válido para soportar las condiciones de operación a las que será sometida. Así, se ha visto que la presión que se ejercería durante su funcionamiento es 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 (Figura 26).

Tras construir la nueva monocelda, se procedió a su validación empleando una CCM comercial y haciendo uso del banco de pruebas de AIJU (Figura 27).



Figura 27. Banco de pruebas de electrolizadores PEM. Monocelda 2017.

Se han realizado pruebas bajo distintas condiciones de operación (temperatura, caudal, voltaje) con el objetivo de determinar la curva I-V característica de la monocelda y el rendimiento de la misma. Dichas pruebas han mostrado que los mejores resultados se obtienen al aumentar la temperatura y el caudal de recirculación del agua. Así, bajo condiciones de operación óptimas, se ha conseguido alcanzar 600 mA/cm^2 de densidad de corriente y producir hidrógeno con un caudal igual a 130 mL/min , lo que supone un rendimiento farádico del 90% y una eficiencia global del proceso del 60%.

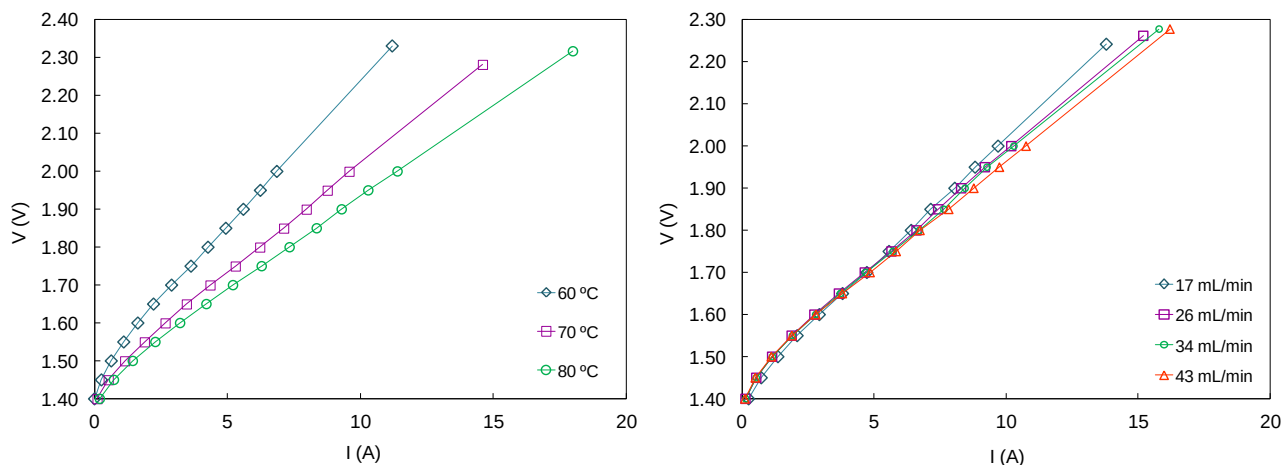


Figura 28. Efecto de (a) la temperatura y (b) el caudal en la curva I-V característica de la monocelda.

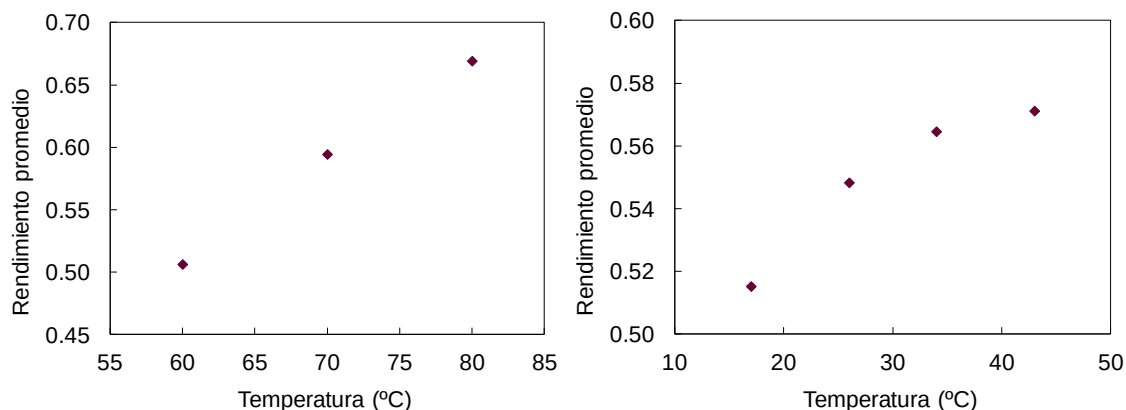


Figura 29. Efecto de (a) la temperatura y (b) caudal en el rendimiento global de la monocelda.

A la vista de los resultados encontrados hasta este punto, se ha podido concluir que durante la segunda anualidad del proyecto se ha realizado el diseño de la monocelda del prototipo de electrolizador PEM de manera satisfactoria y se ha finalizado su construcción y validación bajo distintas condiciones de operación. Estos resultados son muy prometedores y en base a ellos se espera poder cumplir con las expectativas iniciales del proyecto. Así, este prototipo de monocelda constituye la base del diseño del reactor de 0.5 kW que se llevará a cabo en las siguientes etapas.

Las MEAs ensambladas en las tareas anteriores (MEA1 y MEA2) se recibieron en AIJU para ser probadas en monocelda, empleando el banco de pruebas. No obstante, no se consiguieron los resultados deseados, debido a la rápida desactivación de la CCM por arrastre del catalizador. Para solucionar este inconveniente, AIDIMME seguirá trabajando en nuevos métodos de deposición del catalizador sobre el soporte.

Durante esta tarea se ha diseñado el stack de electrolizador PEM de 0.5 kW y los componentes que lo integran para su posterior fabricación y ensamblado. El diseño de los componentes se ha realizado mediante un software de diseño 3D. El diseño del reactor de 0.5 kW se ha realizado de forma modular con los objetivos de abaratar costes de fabricación y facilitar el montaje del stack. Así, el stack se compone de 12 celdas electroquímicas y cuenta con los siguientes elementos:

- 65 piezas mecanizadas.
- 48 juntas planas de teflón (4 por celda).
- 8 juntas tóricas (situadas en una de las placas aislantes).
- 8 uniones atornilladas.
- 12 CCM (comerciales o desarrolladas por ITE y AIDIMME)

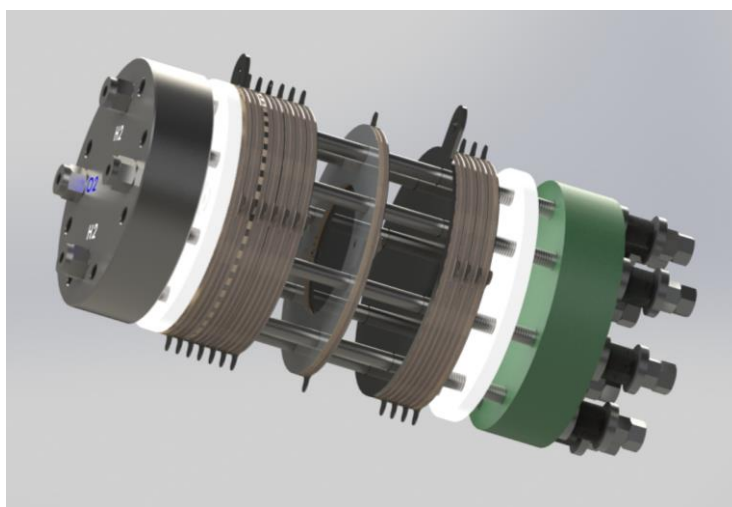


Figura 30 Vista explosionada del stack.

Para optimizar los componentes del reactor, se han realizado simulaciones fluidodinámicas, térmicas y estructurales, empleando un software de cálculo por elementos finitos (CAE), para evaluar el comportamiento de los componentes en las condiciones de trabajo. Tras sucesivas simulaciones y diseños, los resultados finales muestran una distribución uniforme del agua en el interior de la celda, lo que asegura que la superficie de la MEA estará humectada uniformemente. Por otra parte, las simulaciones también han mostrado que la

distribución de presiones es uniforme y que el diseño del stack presenta un buen comportamiento en las condiciones de trabajo.

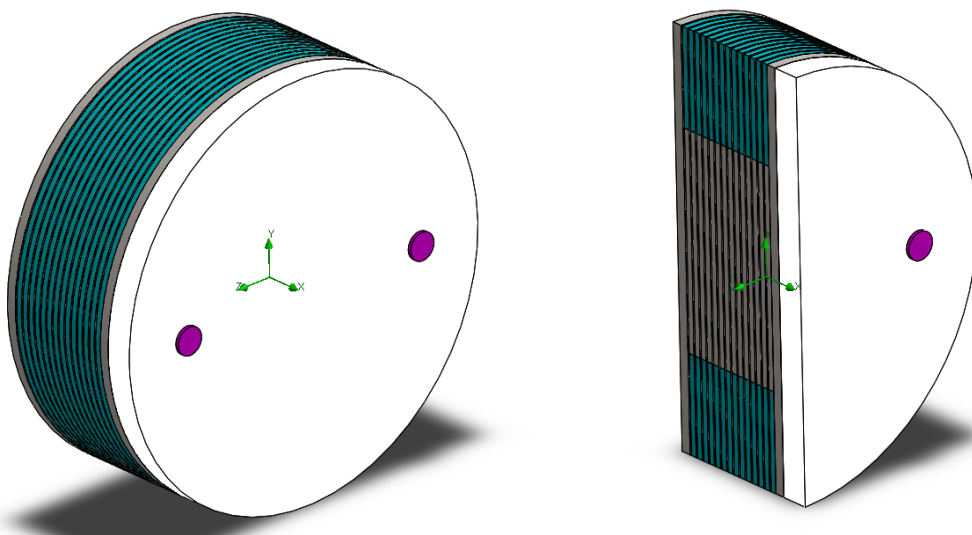


Figura 31 Geometría del stack sometida a la simulación fluidodinámica.

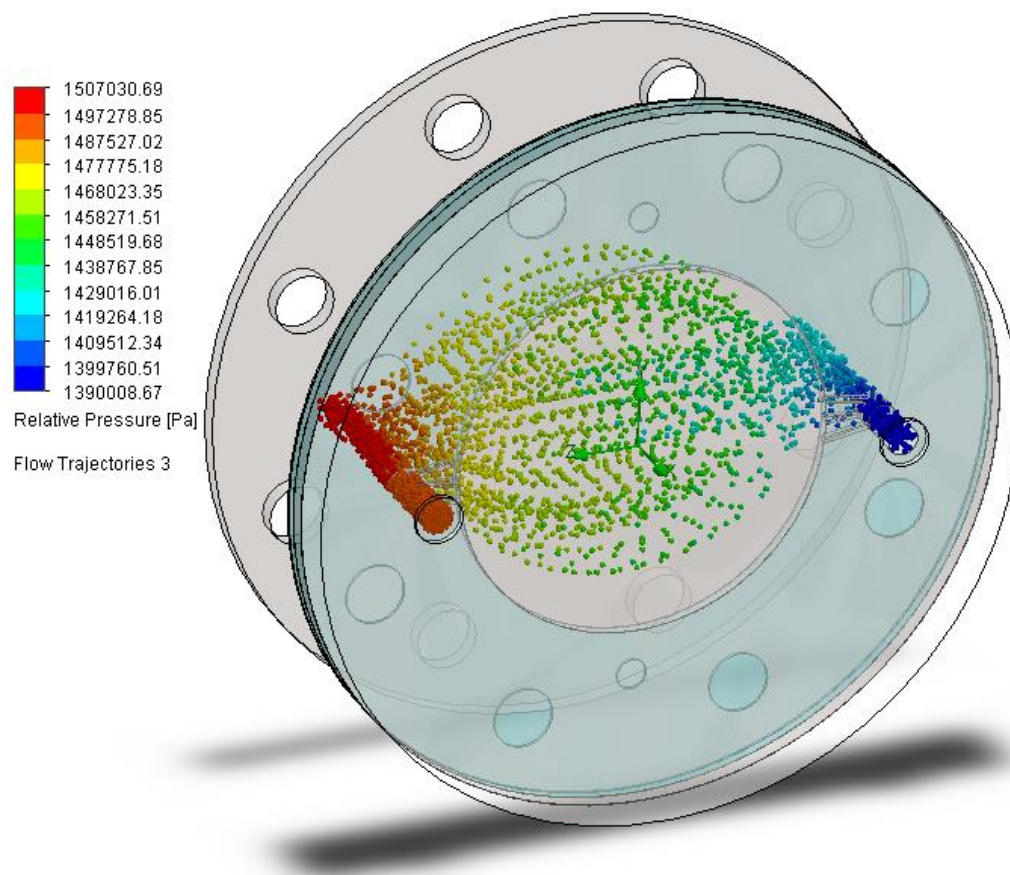


Figura 32 Vista de resultados de la trayectoria y presión relativa del agua en el stack.

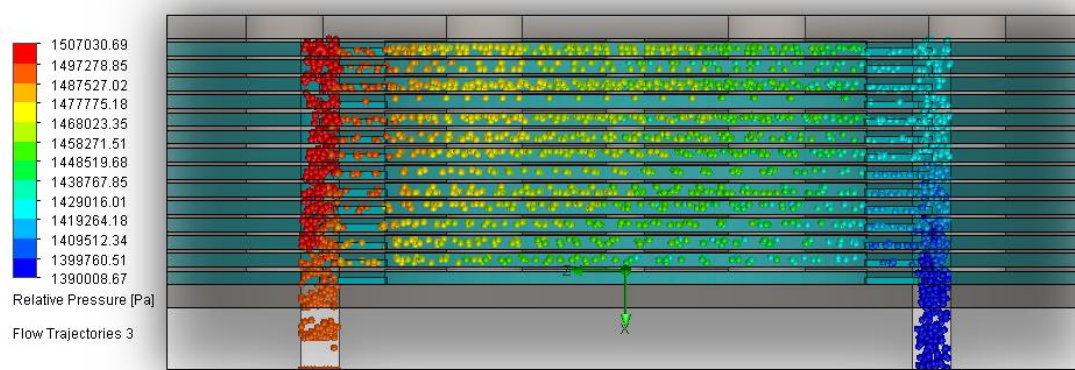


Figura 33 Vista superior de resultados de la distribución de presiones en interior del stack.

Con el objetivo de mejorar el rendimiento del electrolizador PEM, también se han realizado modificaciones sobre los discos distribuidores de flujo para mejorar el contacto eléctrico y el efecto catalítico sobre la reacción de electrólisis. Asimismo, las modificaciones también van encaminadas a mitigar la oxidación del titanio por efecto de los productos de electrólisis en las condiciones de operación del reactor. Dichas modificaciones consisten en recubrir la cara del disco en contacto con el electrodo de la CCM con metales nobles para, por un lado evitar la degradación de los discos por efecto de oxidación del Ti, y por otro, actuar como catalizador y mejorar el rendimiento de la reacción de electrólisis del agua. Con estos objetivos, se han probado varios metales nobles, que se han depositado sobre los discos distribuidores de flujo mediante la técnica de deposición física en fase vapor (Physical Vapor Deposition, PVD) del metal sobre la superficie de los discos. Para ello se empleó el equipo de PVD disponible en AIJU (Figura 34) y pellets de platino y oro para). Estas pruebas se encuentran aún en curso y los resultados finales se esperan para principios de 2018.



Figura 34 Equipo de PVD disponible en las instalaciones de AIJU.

Por último, en el marco de esta tarea, también se ha realizado el diseño del sistema de control del electrolizador de 0.5 kW. Para realizar el mismo, se ha partido del diseño inicial realizado para el control del banco de pruebas para monoceldas, realizando las modificaciones necesarias para obtener un sistema totalmente flexible que permitirá tanto el ensayo de las monoceldas, como la puesta en marcha y testeo de stacks compuestos de varias celdas. Las modificaciones se han realizado tanto en el sistema hardware como en el sistema software, constando de la integración de los siguientes elementos:

- Medidores de flujo másico
- Electroválvulas
- Bomba de recirculación para el stack
- Variador de frecuencia
- Módulos de control HMI, incluyendo sensores de temperatura, presión y caudal, actuadores (electroválvulas, bomba, resistencias).
- Sistema de control PLC



Figura 35 Menú principal.

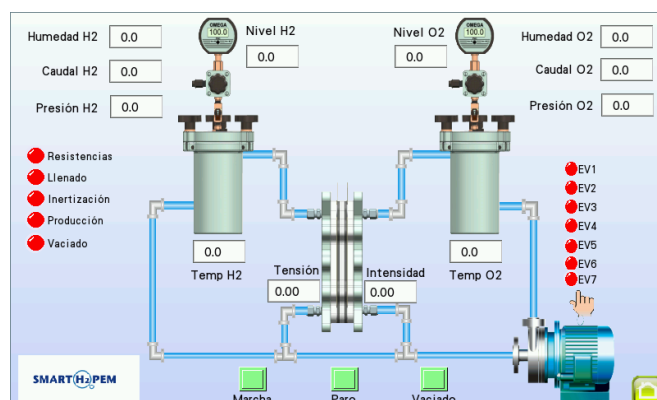


Figura 36 Diagrama esquemático de sistema.

AIDIMME

Las labores de AIDIMME se enmarcan principalmente dentro de los paquetes de trabajo 2.1 y 5.1. En ellos 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. Las labores de síntesis se realizan 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).

En la anualidad 2016 se vio que era necesario aumentar el área específica de los sustratos anódicos y catódicos. Por ello, durante esta anualidad se han empleado los siguientes sustratos con mayor área superficial. Se distingue entre los materiales empleados como sustrato del ánodo y los materiales empleados como sustrato del cátodo:

Para el cátodo:

- 1) Membrana de Nafion recubierta con una capa microporosa (CCM) de Carbon black y Nafion sintetizada por ITE. La capa microporosa de carbono aumenta el área superficial y al estar depositada sobre la membrana disminuiría la resistencia interfacial entre la membrana y el cátodo.
- 2) Gas Diffusion Layer (GDL) recubierta con una capa microporosa de carbón adquirido de Freudenberg. En este caso la capa microporosa de carbono está depositada sobre el gas diffusion layer de fibras de carbono.
- 3) Gas diffusion Layer (GDL) sin capa microporosa ni tratamiento hidrofóbico (Freudenberg).
- 4) CCM, GDL con capa microporosa y GDL con tratamiento hidrofóbico recubiertos con platino sintetizado mediante sputtering (subcontratación con el Instituto de Tecnología Química).

Para el ánodo:

- 1) Filtro de fibra de Titanio platinizado adquiridos de Bekaert. Obtenidos mediante sinterizado de fibras de Ti de $10 \text{ }\mu\text{m}$ de diámetro. Por tanto se aumentaría mucho el área superficial respecto a la malla de Titanio platinizado utilizada durante la anualidad 2016 del proyecto.

Se realizaron pruebas de preparación para dos tipos de electrodos:

- A)** Sustratos carbonosos descritos anteriormente con deposición de nanopartículas de Pt obtenidas por reducción del precursor H_2PtCl_6 mediante técnicas electroquímicas (los mejores resultados se han obtenido mediante la técnica de pulsos). Además se obtuvo un recubrimiento de platino mediante la técnica de sputtering sobre una CCM, una GDL con capa microporosa y una GDL con tratamiento hidrofóbico. De esta manera se puede comparar la técnica de deposición electroquímica con una técnica de deposición física.
- B)** Electroodos metálicos de fieltro de Titanio sinterizado platinizado (Ti/Pt) con deposición de nanopartículas de óxidos de metales nobles (IrO_2), obtenidas por oxidación de complejos que contienen Ir mediante técnicas electroquímicas. La electrodeposición de las nanopartículas se realizó mediante la técnica de voltametría cíclica variando el número de ciclos de síntesis aplicados.

Obtención de los cátodos mediante métodos electroquímicos:

Como en la anualidad anterior, se realizaron experimentos de síntesis mediante voltametría cíclica para determinar el potencial de síntesis más adecuado. Se eligieron 4 posibles potenciales (-0.15 V, -0.11 V, 0 V y 0.1 V) para llevar a cabo la síntesis mediante cronoamperometría. La Figura 1 muestra el voltagrama de caracterización, así como los potenciales elegidos. Una vez realizados los experimentos de síntesis mediante cronoamperometría se eligió el potencial de 0 V como el potencial más adecuado para realizar la síntesis mediante saltos potencioestáticos múltiples. Se aplicaron tiempos de pulso de 1 s, 0.1 s, 0.01 s, 0.001 s, 0.0001 s y 0.00001 s.

Obtención de los ánodos mediante métodos electroquímicos:

En el caso de la síntesis del recubrimiento de IrO_2 sobre el fieltro de fibras de Ti platinizadas se empleó la técnica de voltametría cíclica. Mediante esta técnica se puede controlar el espesor del recubrimiento variando el número de barridos aplicado sobre la muestra. Inicialmente se realizó un experimento para determinar los potenciales más adecuados de síntesis a partir de la técnica de voltametría cíclica (Figura no mostrada). A partir de 0.6 V se observó 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 .¹ Además, se pudo 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.

¹ M.A. Petit, V. Plichon. Journal of Electroanalytical Chemistry 444 (1998) 247-252.

Evaluación electroquímica de los electrodos seleccionados

Cátodos:

A continuación se muestra como ejemplo la caracterización de los electrodos de capa de carbón sin capa microporosa y sin tratamiento hidrofóbico recubiertos con nanopartículas de Platino sintetizadas mediante diferentes técnicas. Posteriormente, se realizó la caracterización voltamétrica de las muestras sintetizadas mediante pulsos potencioestáticos entre 0.55 V y 0 V con diferentes tiempos de pulso (1 s, 0.1 s, 0.01 s, 0.001 s, 0.0001s y 0.00001 s) (Figura 36). Los mejores resultados se obtuvieron con tiempos de pulso de 0.01 s y 0.001 s. Donde se obtiene la mayor pendiente de la reacción de desprendimiento de hidrógeno.

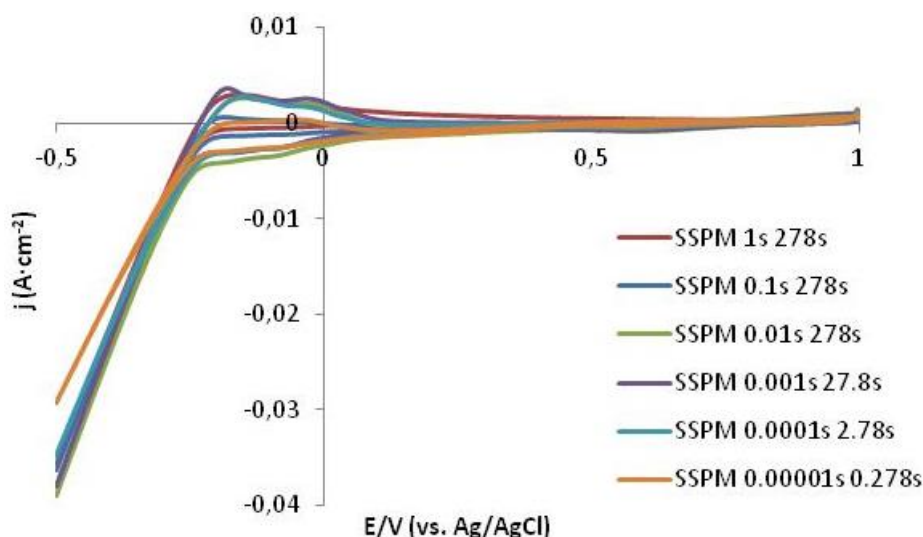


Figura 37. Caracterización voltamétrica de electrodos de carbón sin capa microporosa y sin recubrimiento hidrofóbico + Pt depositado alternando el potencial entre 0.55 V y 0 V con tiempos de pulso de 1 s, 0.1 s, 0.01 s, 0.001 s, 0.0001 s, 0.00001 s. H₂SO₄ 0.5 M, 50 mV·s⁻¹ de velocidad de barrido.

Recubrimientos obtenidos mediante sputtering:

La Figura 35 muestra la caracterización voltamétrica de los sustratos recubiertos con Pt mediante la técnica de sputtering. Como sustratos se emplearon CCM, CP y CP + C. Se puede observar que los mejores resultados en cuanto a desprendimiento de hidrógeno se obtuvieron para el caso del CP y el CP+C. En el caso de la CCM se obtienen densidades de corriente muy bajas, debido probablemente a la alta resistencia eléctrica del material base. Para el caso del CP y el CP+C se pueden observar los procesos de

adsorción/desorción de hidrógeno, característicos de la superficie del Pt.² Estos procesos tienen una mayor intensidad en el caso del CP+C, debido a una mayor área útil del CP+C. En el caso del CP sin recubrimiento microporoso el Pt se deposita sobre la superficie de las fibras. En el caso de aplicar un recubrimiento microporoso, se aprovecha toda la superficie, al crearse una superficie plana.

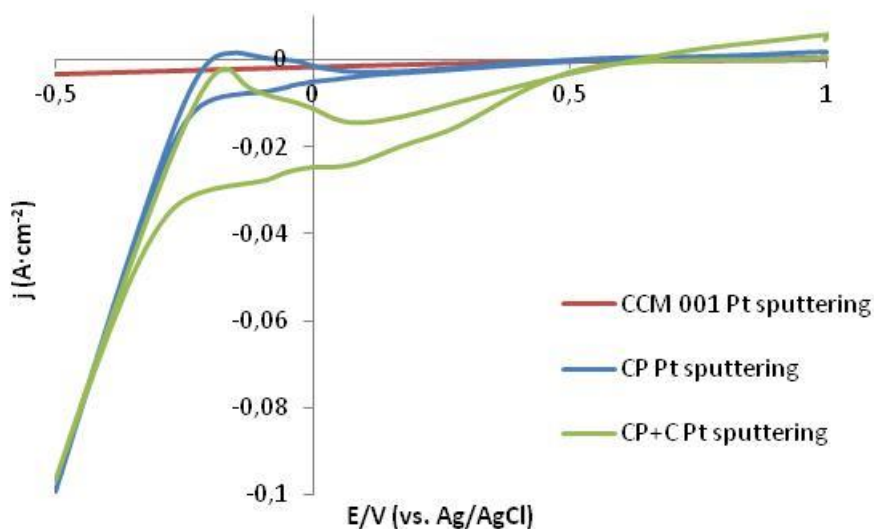


Figura 38. Caracterización voltamétrica de electrodos CCM, CP y CP+C recubiertos con Pt sintetizado mediante sputtering. H₂SO₄ 0.5 M, 50 mV·s⁻¹ de velocidad de barrido.

Ánodos:

La Figura 38 muestra como ejemplo la caracterización de electrodos de Ti felt con recubrimiento de IrO₂ sintetizado mediante voltametría cíclica durante 10, 25 y 50 barridos entre los potenciales de 0.2 V y 0.85 V. Se puede observar que a mayor número de barrido durante la síntesis, mayor respuesta electroquímica del recubrimiento.³ Independientemente del número de barridos aplicado durante la síntesis, la pendiente de la recta de desprendimiento de oxígeno, parece no modificarse.

² J. Molina, J. Fernández, A.I. del Río, J. Bonastre, F. Cases. Mater. Charact. 89 (2012) 56-68.

³ B.-S. Lee et al. Applied Catalysis B: Environmental 179 (2015) 285–291.

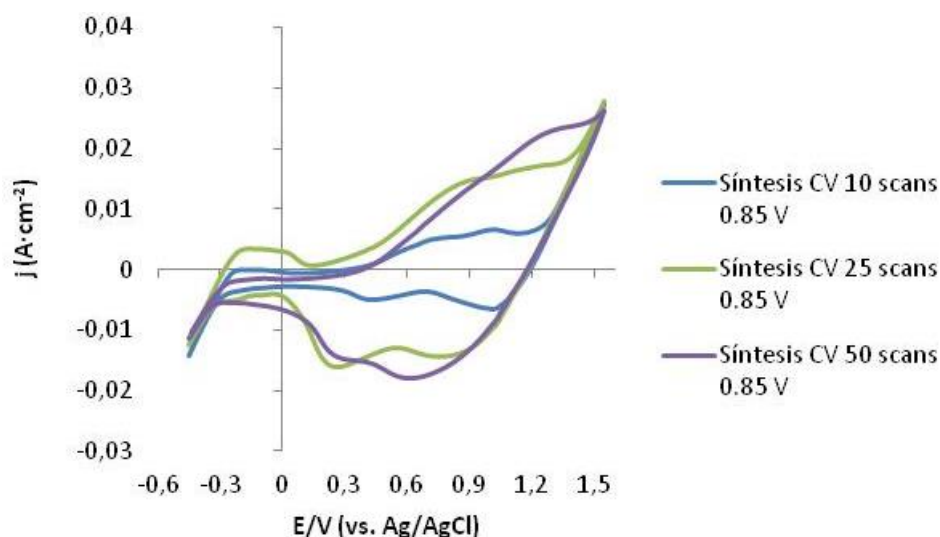


Figura 39. Caracterización voltamétrica de electrodos de Ti felt recubiertos con IrO_2 ; sintetizados entre 0.2 V y 0.85 V durante 10, 25 y 50 barridos. Medio de caracterización: 0.1 M HClO_4 , velocidad de barrido: $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

Caracterización y selección de los electrodos.

Los resultados de la evaluación electroquímica de los electrodos nos permiten seleccionar aquellos electrodos sobre los que realizar una caracterización en términos de tamaño, número y dispersión de partículas depositadas en los sustratos mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM).

Cátodos:

La Figura 39 muestra las micrográficas de un electrodo de papel de carbón H2315 sin tratamiento hidrofóbico sintetizado mediante salto potencioestático múltiple entre 0.55 V y 0 V con un tiempo de pulso de 0.01 s. Se puede observar un recubrimiento total de las fibras superficiales, mucho mayor que en el caso de emplear pulsos de 1 y 0.1 s. Las nanopartículas obtenidas son esféricas y con un tamaño que estaría en el entorno de los 100-200 nm. El empleo de menores tiempos de pulso (0.001 s, 0.0001 s y 0.00001 s) no produjo una mejora de los depósitos, debido probablemente a que el tiempo de síntesis efectivo sea menor.

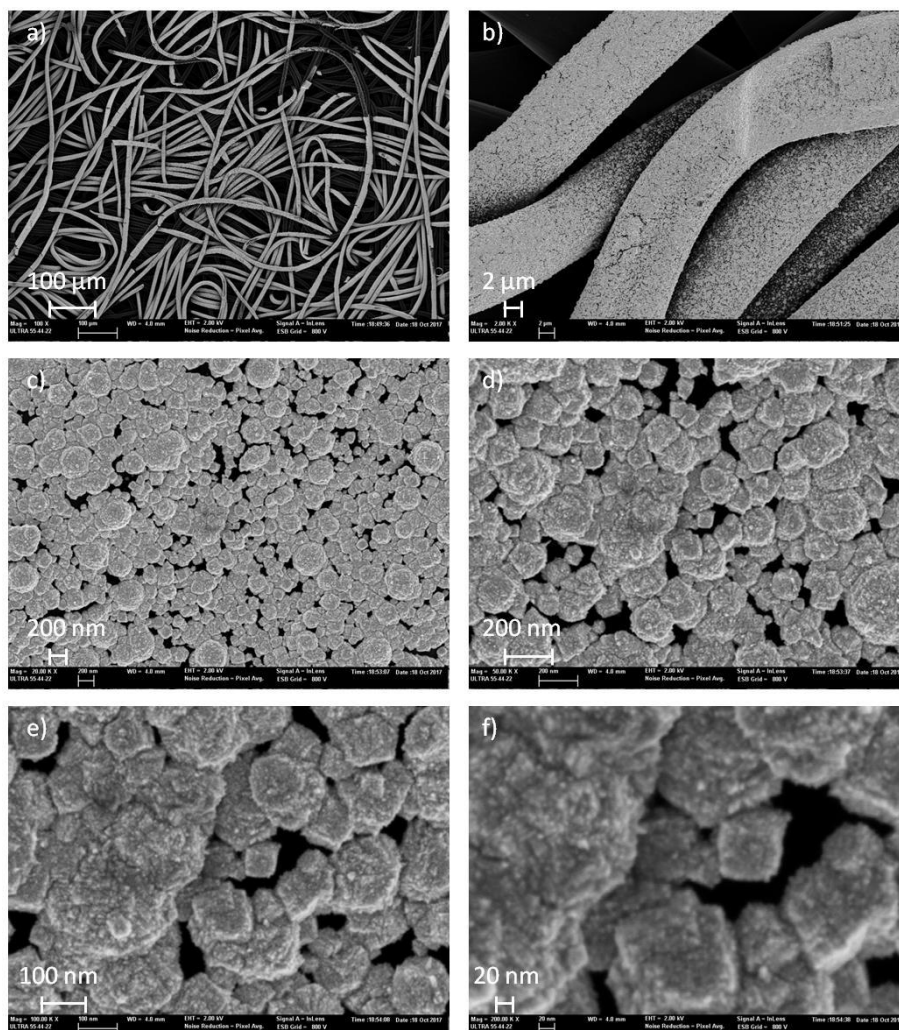


Figura 40. Micrográficas FESEM de H2315 + Pt sintetizado con pulsos potencioestáticos de 0.01 s, durante 278 s entre un potencial de 0.55 V y 0 V en 0.5 M H_2SO_4 / 0.5 mM H_2PtCl_6 : a) x 100, b) x 2000, c) x 20000, d) x 50000, e) x 100000, f) x 200000.

Por lo que respecta la síntesis de depósitos de Pt mediante sputtering, mediante esta técnica se pudo obtener un recubrimiento total de la superficie de los electrodos. Como ejemplo, la Figura 40 muestra las micrográficas de un CP sin recubrimiento microporoso con tratamiento hidrofóbico y recubierto con Pt mediante la técnica de sputtering. Se puede observar un recubrimiento total de la superficie de las fibras superficiales e interiores. Las nanopartículas en este caso son esféricas y están compuestas por otras nanopartículas más pequeñas.

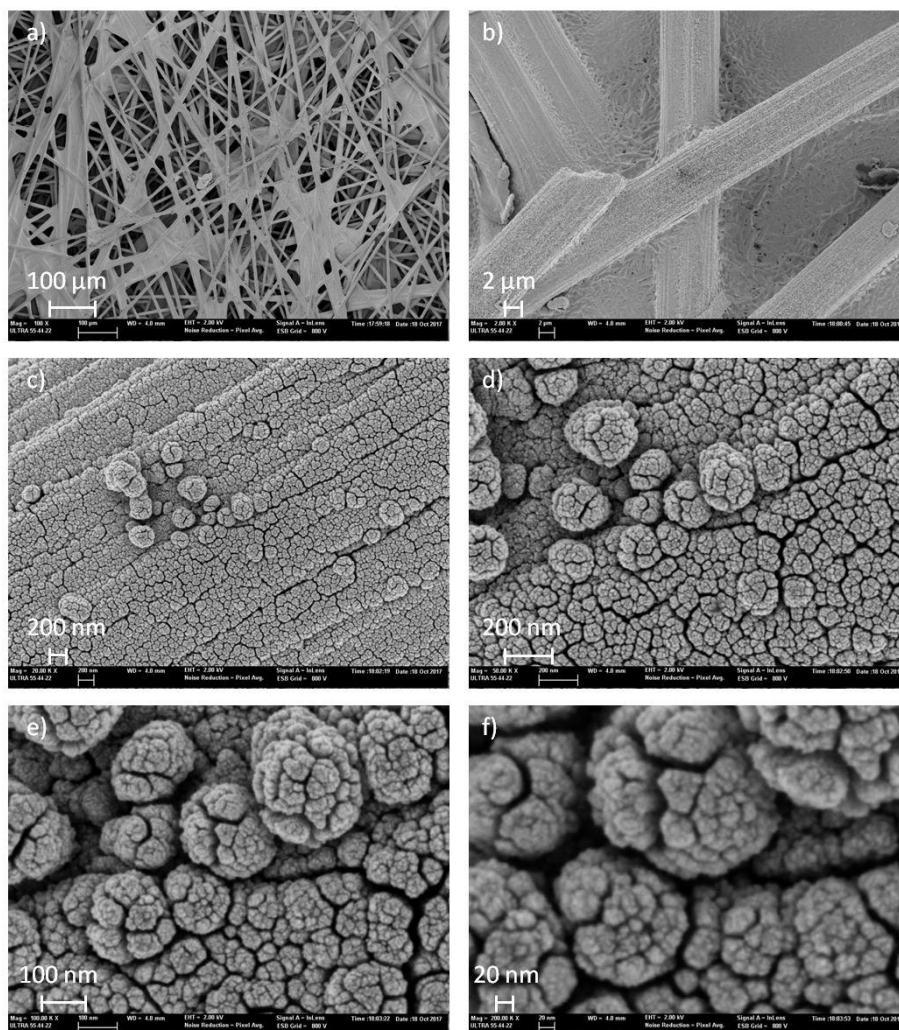


Figura 41. Micrografías FESEM de CP sin recubrimiento microporoso + Pt sintetizado mediante sputtering. a) x 100, b) x 2000, c) x 20000, d) x 50000, e) x 100000, f) x 200000.

Ánodos:

En la Figura 41 se muestra una muestra de Ti felt recubierta con IrO_2 sintetizado mediante CV entre 0.2 V y 0.85 V durante 50 barridos. Se puede observar que el Ti felt está formado por diferentes fibras sinterizadas para formar una lámina continua de material. Por lo que respecta al depósito de IrO_2 , se puede observar la formación de una capa de IrO_2 sobre las fibras de Ti platinizadas y la formación de zonas de rotura en el depósito. Estas zonas de rotura parecen ser debidas a un crecimiento excesivo del depósito y la creación de

tensiones superficiales. Estas zonas de rotura han sido observadas también en bibliografía por otros autores.⁴

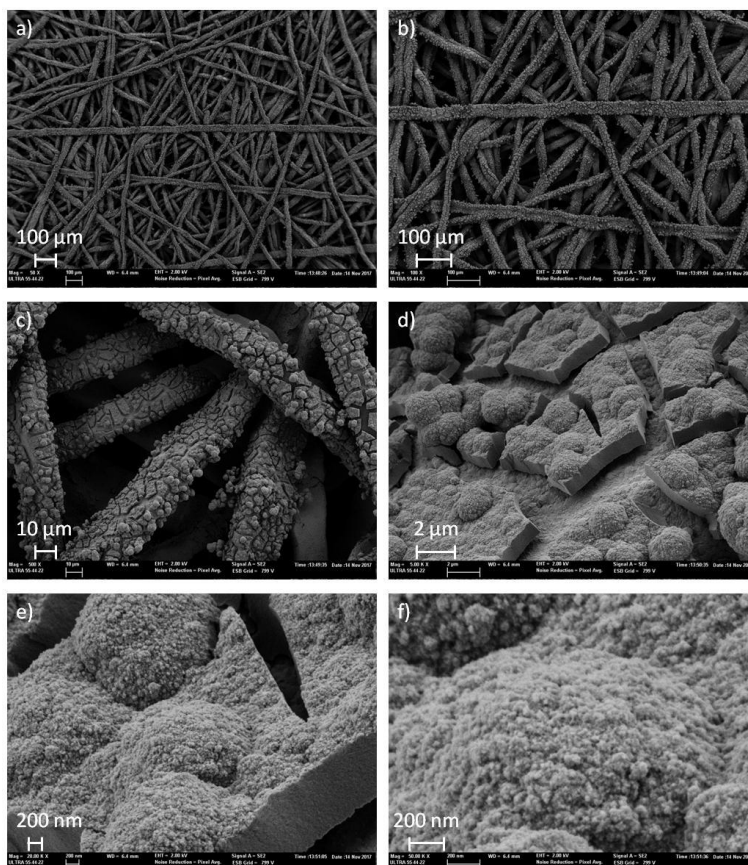


Figura 42. Micrográficas FESEM de Ti felt recubierto con IrO_2 mediante CV entre 0.2 V y 0.85 V durante 50 barridos. a) x 50, b) x 100, c) x 2000, d) x 5000, e) x 20000, f) x 50000.

Fabricación de electrodos óptimos.

Se realizaron pruebas de escalado de los siguientes materiales:

Cátodo:

- 1) Papel de carbón con recubrimiento microporoso (CP+C).

⁴ M. Battaglia et al. International Journal of Hydrogen Energy 39 (2014) 16797-16805.

2) Papel de carbón sin tratamiento hidrofóbico y sin recubrimiento microporoso (H2315).

3) Papel de carbón con tratamiento hidrofóbico (CP).

Ánodo:

1) Espuma de fibras de Ti platinizadas

Cátodos:

Inicialmente se realizaron pruebas de escalado con una disolución 0.5 mM de H_2PtCl_6 + 0.5 M H_2SO_4 . La Figura 42-a,b,c muestra el montaje experimental de la celda filtro prensa para la síntesis de nanopartículas de Pt sobre los diferentes sustratos. La Figura 42-d muestra una comparación de la disolución inicial de síntesis y después de realizar la síntesis. Se puede observar una pérdida de color amarillo, debido al agotamiento del H_2PtCl_6 de la disolución de síntesis. El H_2PtCl_6 se reduce a nanopartículas de Pt sobre la superficie del electrodo a recubrir, por eso hay una disminución de su concentración.



Figura 43. a), b) c) Montaje experimental de la celda filtro prensa para síntesis de nanopartículas de Pt sobre diferentes soportes. d) Disolución de síntesis antes de realizar la síntesis y después. Condiciones: 0.5 M H_2SO_4 + 0.5 mM H_2PtCl_6 .

Para recubrir los diferentes sustratos se empleó la técnica de saltos potencioestáticos múltiples entre 0 V y 0.55 V. A 0.55 V no hay crecimiento de nanopartículas y 0 V se produce la síntesis. Con esta técnica de síntesis se consiguen un gran número de nucleaciones y se evita el crecimiento de las nanopartículas. La síntesis se realizó durante 100000 ciclos, lo que equivaldría a un tiempo de síntesis efectivo de 1000 segundos.

La Figura 43 muestra los diferentes sustratos empleados y recubiertos con Pt. Se puede observar que la distribución de nanopartículas no es homogénea ni se produce sobre la superficie total a recubrir en ninguno de ellos. Parece ser que la concentración de H_2PtCl_6 es limitante en este caso. Por ello se decidió aumentar la concentración de H_2PtCl_6 en la disolución desde 0.5 mM hasta 2 mM..

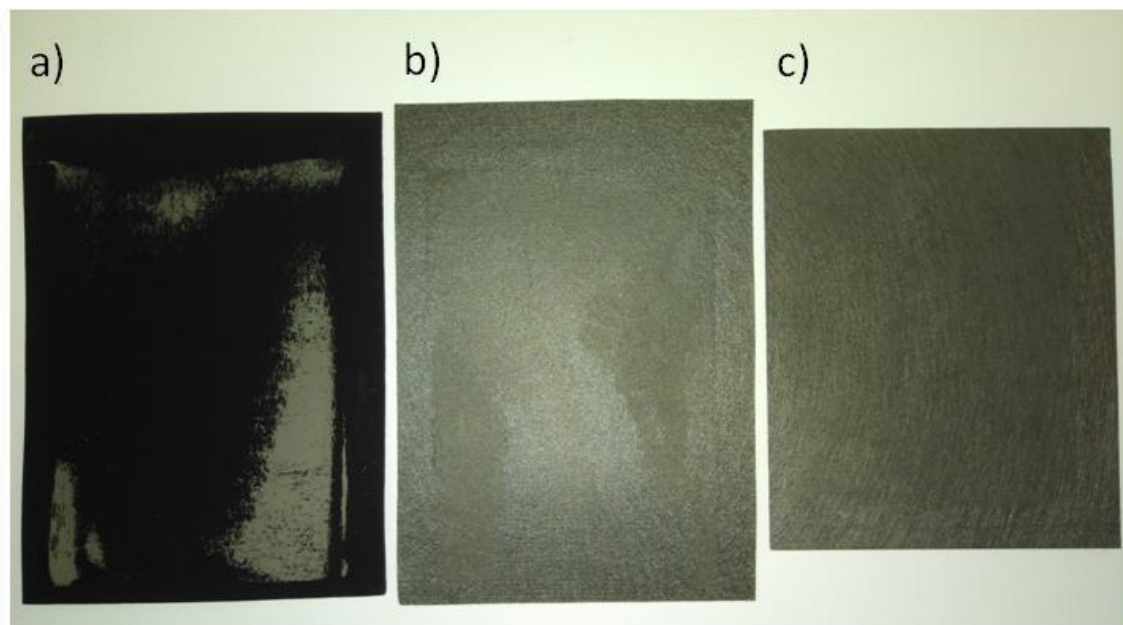


Figura 44. a) CP + C + Pt, b) H2315 + Pt, c) CP + Pt. Síntesis realizada mediante pulsos potencioestáticos entre 0 V y 0.55 V con una duración de 0.01 s, 100000 pulsos de síntesis aplicados, 1000 s de tiempo de síntesis equivalente. Medio de síntesis: 0.5 mM H_2PtCl_6 + 0.5 M H_2SO_4 .

Ánodos:

El escalado de los ánodos se realizó en una celda electroquímica como la de la Figura 42, pero con una disolución de síntesis que contiene un complejo de Iridio. La síntesis del IrO_2 sobre el electrodo de Ti platinizado se realizó mediante voltametría cíclica durante 37 barridos. El rango de potencial empleado fue entre 0.2 V y 0.85 V. La Figura 44 muestra un ejemplo de síntesis de IrO_2 mediante voltametría cíclica. Se puede observar un aumento progresivo de la densidad de corriente con el número de barrido. Llegado a un número de barrido determinado, la densidad de corriente empieza estabilizarse, por lo que no se sintetiza nuevo material activo. Llegado a este punto no tiene sentido aumentar más la carga del material electrodepositado. Las cargas conseguidas fueron de $0.68 \text{ mg IrO}_2 \cdot \text{cm}^{-2}$ y $0.86 \text{ mg IrO}_2 \cdot \text{cm}^{-2}$, respectivamente para las dos pruebas realizadas.

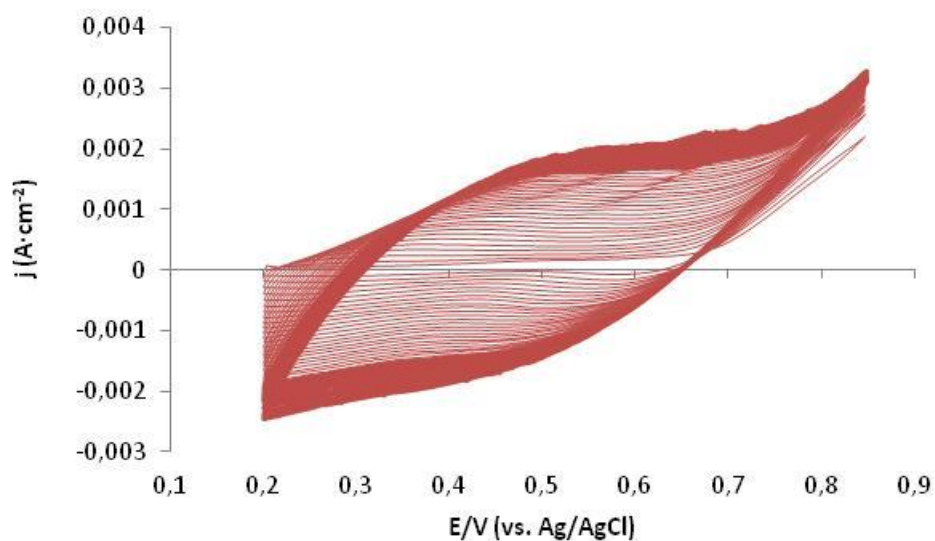


Figura 45. Síntesis de IrO_2 sobre un electrodo de Ti felt platinizado (prueba 1). Sintetizado mediante voltametría cíclica entre un potencial de 0.2 V y 0.85 V durante 37 barridos con una velocidad de barrido de $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. Medio de síntesis: 0.0045 M IrCl_3 .

La Figura 45 muestra el aspecto de los electrodos de malla de fibras de Ti platinizadas recubiertas con IrO_2 sintetizado mediante voltametría cíclica durante 37 barridos, la parte negra se correspondería con el depósito de IrO_2 .

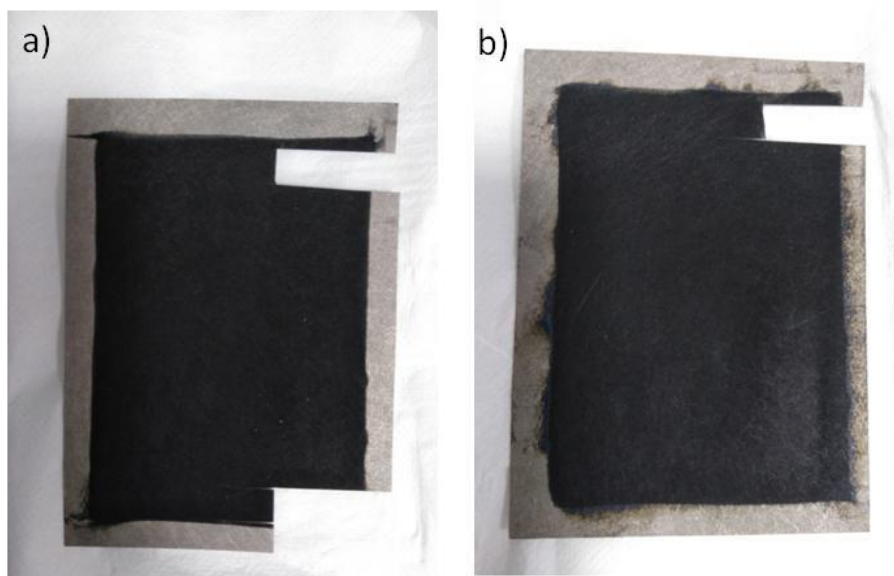


Figura 46. Malla de fibras de Ti platinizadas recubiertas con IrO_2 sintetizado mediante voltametría cíclica entre un potencial de 0.2 V y 0.85 V durante 37 barridos con una velocidad de barrido de $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. Medio de síntesis: 0.0045 M IrCl_3 .

La Figura 46 muestra las micrografías de los electrodos de fibra de Titanio cuando se deposita IrO_2 mediante voltametría cíclica durante 37 barridos. En estas micrografías se seleccionó una zona superior del electrodo, para ver si había diferencias con la parte inferior del electrodo. En las micrografías se puede observar el crecimiento de un depósito de IrO_2 . Además se observa la formación de roturas en el depósito, debido probablemente a un crecimiento excesivo del recubrimiento. En la parte inferior del electrodo se observó el mismo efecto.

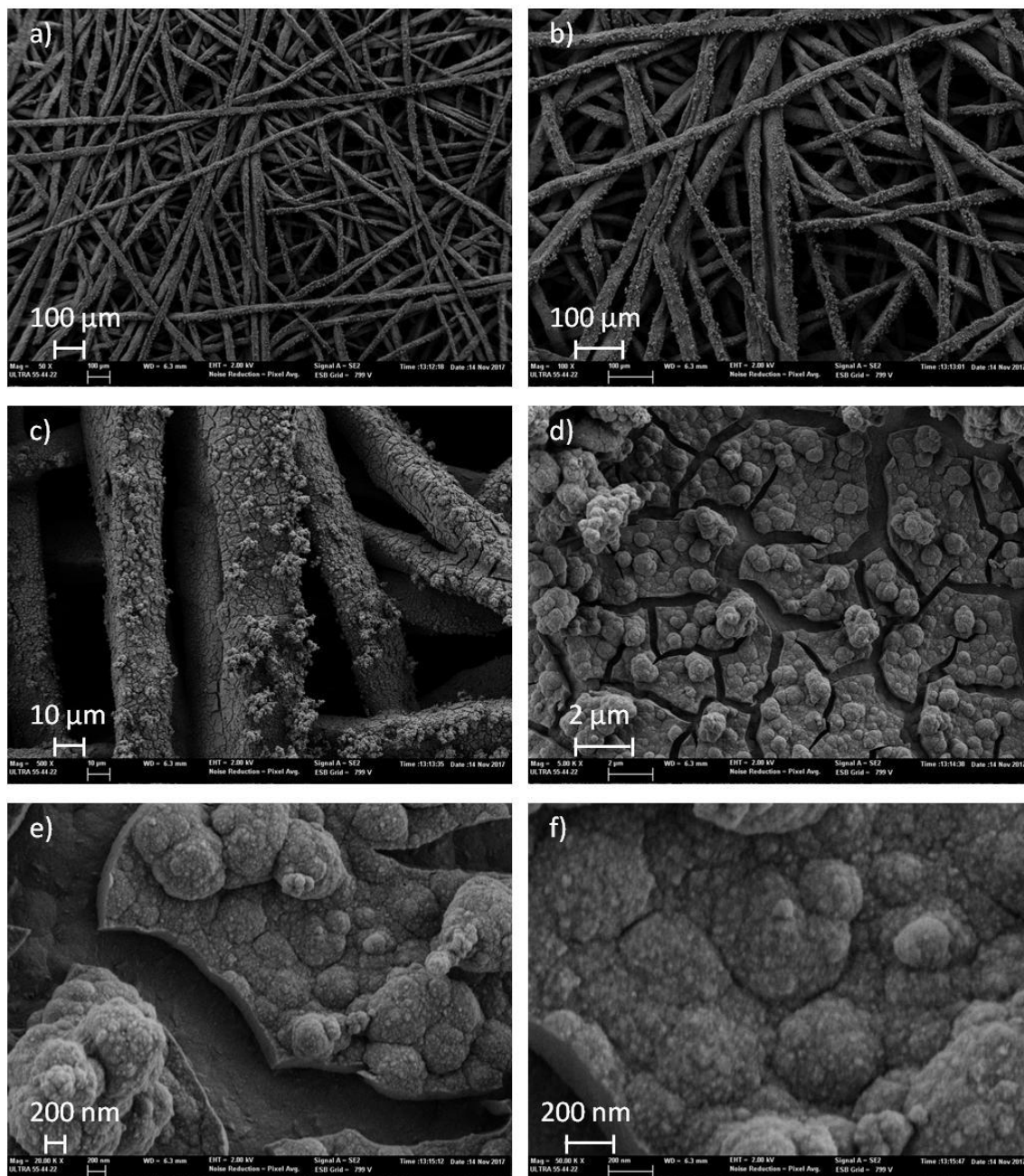


Figura 47. Micrografías FESEM de Ti felt + IrO₂ escalado (ensayo 1). Sintetizado mediante voltametría cíclica entre un potencial de 0.2 V y 0.85 V durante 37 barridos con una velocidad de barrido de 10 mV·s⁻¹. Medio de síntesis: 0.0045 M IrCl₃. a) x 50, b) x 100, c) x 500, d) x 5000, e) x 20000, f) x 50000.

CONCLUSIONES

Durante la anualidad 2017 se han probado diferentes materiales que actúan como sustrato tanto en el ánodo como en el cátodo; así como la deposición electroquímica de catalizadores (Pt e IrO₂).

En el cátodo se han probado nuevos materiales (respecto al papel de carbón con tratamiento hidrofóbico empleado durante la anualidad 2016 del proyecto) para depositar electroquímicamente las nanopartículas de Pt:

- Con la membrana de nafion recubierta con recubrimiento microporoso, no se han conseguido buenos resultados. Parece ser, que la alta resistencia eléctrica del material (~300 Ω) impide una correcta deposición de las nanopartículas de Pt. Por ello, este material ha sido descartado para la fase de escalado.
- Se ha probado un papel de carbón con recubrimiento microporoso de carbón. Este material ha mostrado una deposición de nanopartículas no uniforme sobre su superficie. Parece ser que la superficie es hidrofóbica, lo que impide una correcta electrodeposición de las nanopartículas de Pt. Aunque parece que los resultados no serán buenos, este material no ha sido descartado para realizar el escalado y se realizarán pruebas con él en el PT5.
- Se ha probado un papel de carbón sin recubrimiento microporoso y sin tratamiento hidrofóbico. Uno de los problemas del papel de carbón con tratamiento hidrofóbico empleado durante la anualidad 2016 del proyecto era que las fibras recubiertas con Teflón no eran electroactivas. Por ello, se decidió probar con un papel de carbón sin tratamiento hidrofóbico. De esta manera, todas las fibras se recubrirían con nanopartículas de Pt. Se ha comprobado experimentalmente este hecho, al observar una completa deposición de Pt sobre su superficie. Este material se seleccionó para la fase de escalado y se espera conseguir buenos resultados.

Respecto a la técnica de síntesis electroquímica empleada, la técnica de pulsos potencioestáticos de 0.01 s de duración ha mostrado los mejores resultados. Esta técnica será a priori la que se aplique en la fase escalado de los cátodos.

Por otra parte, con la subcontratación del Instituto de Tecnología Química se han recubierto diferentes materiales catódicos con Pt, mediante la técnica de sputtering. La técnica ha mostrado una completa cubrición de la superficie de los materiales, así como una buena actividad catalítica.

En el ánodo se ha empleado una malla de fibras de titanio sinterizadas y platinizadas como material soporte anódico. Con este material se ha conseguido aumentar mucho el área superficial con respecto a la malla de titanio platinizada (empleada durante la anualidad 2016 del proyecto). Con la malla de titanio, el área superficial en contacto con la membrana estaba muy limitada. Como técnica electroquímica de síntesis del depósito de IrO_2 sobre la superficie de las fibras, se ha empleado la técnica de voltametría cíclica. Las pruebas realizadas en este paquete de trabajo, mostraron la aparición de zonas de rotura en el depósito. Todo parece indicar que el espesor del recubrimiento depositado es demasiado grande y se producen tensiones superficiales en el depósito, lo que produce la rotura de los mismos. En el paquete de trabajo 5 (tarea 5.1. Optimización de electrodos), se continuará con la síntesis de estos materiales, disminuyendo el número de barridos aplicados para producir la síntesis de la capa de IrO_2 . Con un menor número de barridos, se espera obtener una capa de catalizador adherente.

4. Bibliografía

- [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] F. Helmer-Metzmann, F. Osan, A. Scheneller, H. Ritter, K. Ledjeff, R. Nolte, and R. Thorwirth, “Polymer electrolyte membrane and process for the production thereof,” US006214488B1, 1992.