

E.T.S. de Ingeniería Industrial,  
Informática y de Telecomunicación

# Diseño y evaluación de electrolizadores basado en membrana de intercambio aniónico (AEM)



Máster Universitario en  
Ingeniería Industrial

Trabajo Fin de Máster

Ainhoa Albistur Ahechu

Pablo Sanchis Gúrpide y Alfredo Ursua  
Rubio

Pamplona, 30 de junio de 2022

upna  
Universidad Pública de Navarra  
Nafarroako Unibertsitate Publikoa

## **RESUMEN**

El presente trabajo tiene como objetivo investigar en la tecnología de electrólisis AEM, para evaluar el estado de dicha tecnología a día de hoy. La tecnología alcalina de electrólisis AEM (Anion Exchange Membrane) surge como un proceso intermedio entre la alcalina convencional y PEM (Proton Exchange Membrane), consiguiendo aunar las ventajas de ambas tecnologías. Al utilizarse membranas de intercambio aniónico la celda de electrólisis alcalina AEM presenta una estructura muy similar a una celda de electrólisis PEM. Así, en los últimos años, la electrólisis AEM está siendo de gran interés ya que se cree que pueden ser los electrolizadores del futuro. En el presente trabajo, se ha llevado a cabo un estudio del arte sobre los avances realizados en la electrólisis AEM, profundizando en la composición y propiedades de los componentes de una celda.

*Palabras clave:* electrólisis del agua, hidrógeno verde, electrólisis alcalina, membrana de intercambio aniónico.

## **ABSTRACT**

The objective of this work is to investigate the AEM electrolysis technology, to evaluate the state of said technology today. The AEM (Anion Exchange Membrane) alkaline electrolysis technology emerges as an intermediate process between conventional alkaline and PEM (Proton Exchange Membrane), managing to combine the advantages of both technologies. By using anion exchange membranes, the AEM alkaline electrolysis cell has a very similar structure to a PEM electrolysis cell. Thus, in recent years, AEM electrolysis has been of great interest since it is believed that they may be the electrolyzers of the future. In the present work, a study of the art has been carried out on the advances made in AEM electrolysis, delving into the composition and properties of the components of an AEM cell.

*Keywords:* water electrolysis, green hydrogen, alkaline electrolysis, anion exchange membrane

## Índice

<b>1</b>	<b>TECNOLOGÍAS DEL HIDRÓGENO Y ELECTRÓLISIS DEL AGUA</b>	<b>3</b>
1.1	Producción de hidrógeno mediante electrólisis del agua	5
1.1.1	Métodos de producción de hidrógeno	5
1.1.2	Fundamentos de la electrólisis del agua	7
1.2	Tipos de electrólisis	12
1.2.1	Electrólisis alcalina	12
1.2.2	Electrólisis de membrana de intercambio de protones (electrólisis PEM)	13
1.2.3	Electrólisis de óxido sólido	14
1.2.4	Comparación	15
<b>2</b>	<b>TECNOLOGÍA ELECTRÓLISIS ALCALINA</b>	<b>18</b>
2.1	Principio de funcionamiento	18
2.1.1	Electrólisis alcalina convencional	18
2.1.2	Electrólisis con membrana de intercambio aniónico	21
2.2	Conductividad del medio y tipo de electrolito	22
2.2.1	Electrolito líquido: curva de conductividad vs concentración y temperatura	22
2.2.2	Electrolito sólido	23
2.3	Configuración y ensamblado de un electrolizador alcalino	23
2.3.1	Stack de electrólisis alcalina: configuración monopolar/bipolar	24
2.3.2	Ensamblado de una celda de electrólisis	24
2.4	Balance de planta de un sistema de electrólisis alcalina	25
2.5	Retos y desarrollos futuros	27
<b>3</b>	<b>ESTADO DEL ARTE EN ELECTRÓLISIS AEM</b>	<b>28</b>
3.1	Electrolizadores basados en membranas de intercambio aniónico (AEM)	28
3.2	Componentes de una celda de electrólisis AEM	30
3.3	Estado del arte de membranas AEM	31
3.3.1	Composición y propiedades	31
3.3.2	Membranas comerciales	34
3.4	Estado del arte de los electrocatalizadores en AEM	42
3.4.1	Electrocatalizadores en el cátodo	42
3.4.2	Electrocatalizadores en el ánodo	44
3.5	Estado del arte de ionómeros	45
3.6	Estado del arte capa de difusión de gases (GDL)	46
3.7	Estado del arte placas bipolares en AEM	46
3.8	Balance de planta de electrolizadores AEM	47
3.9	Indicadores claves de eficiencia (KPI) de la electrólisis AEM	49

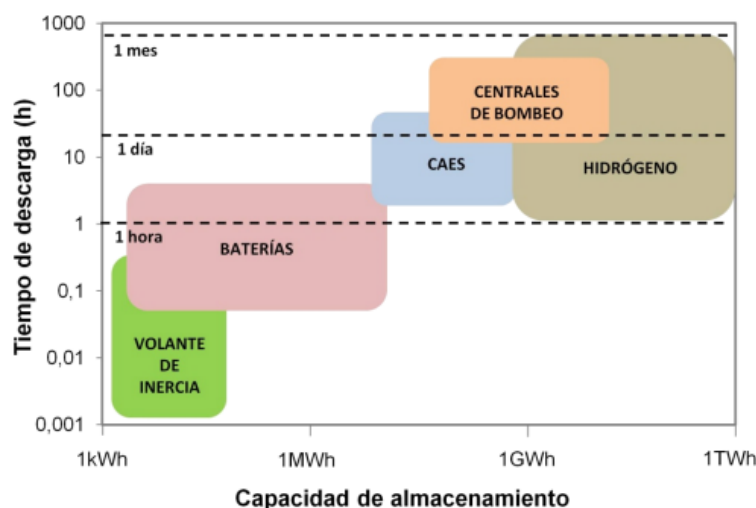


Diseño y evaluación de electrolizadores basados en membranas de intercambio aniónico (AEM)

## 1 TECNOLOGÍAS DEL HIDRÓGENO Y ELECTRÓLISIS DEL AGUA

Hoy en día existe una dependencia muy grande de los combustibles fósiles para cubrir las necesidades energéticas. La escasez de las reservas de petróleo, la inestabilidad del precio de los combustibles fósiles debido a conflictos, la dependencia de los países productores, el aumento del consumo energético y las emisiones contaminantes, hacen evidente que es necesario buscar nuevas fuentes energéticas. Además, la Unión Europea ha establecido una hoja de ruta para que en 2050 se llegue a las cero emisiones de CO<sub>2</sub>. Es por todo ello, que las energías renovables se han alzado como la mejor alternativa energética.

Sin embargo, las energías renovables presentan problemas en su gestión y producción. Uno de los más importantes es la dependencia del recurso natural para crear electricidad. Si no hay viento, las turbinas eólicas no producen electricidad, si no hay suficiente radiación solar, los paneles fotovoltaicos no producen electricidad. Este problema dificulta que hoy día una red eléctrica sea 100% renovable ya que la demanda y producción eléctrica tienen que ser iguales. Por lo tanto, se necesitan herramientas que permitan almacenar energía en periodos de gran producción, para posteriormente utilizarse en épocas de escasez del recurso renovable. Como consecuencia, el almacenamiento de energía es una de las líneas de investigación más importantes en el sector de energías renovables. Hay muchas tecnologías disponibles para almacenar energía, aunque el hidrógeno se presenta como una de las más prometedoras debido a que tiene la mayor capacidad de almacenamiento y tiempo de descarga, [Figura 1](#).



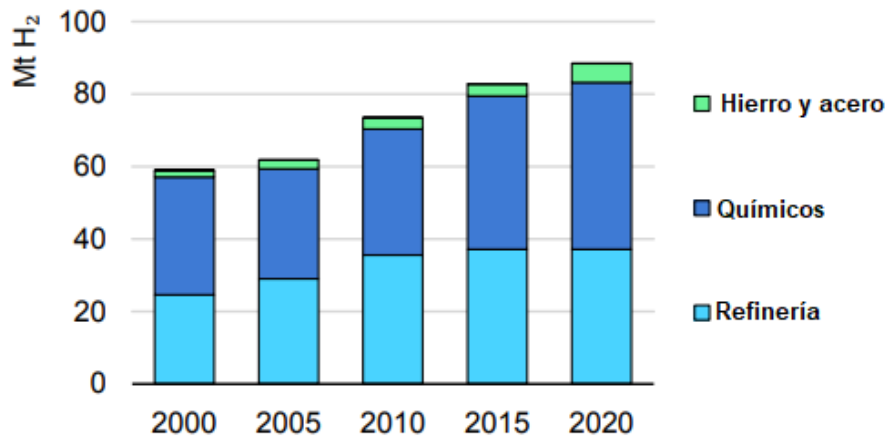
**Figura 1:** Capacidad de almacenamiento y tiempo de descarga de las distintas tecnologías de almacenamiento de energía [1] [2]

Una vez producido el hidrógeno, también se puede utilizar como materia prima en muchos sectores de la industria. El 6% de la energía demandada de la industria se utiliza para producir hidrógeno, que luego se emplea para la producción de amoníaco,

Diseño y evaluación de electrolizadores basados en

membranas de intercambio aniónico (AEM)

metanol y otros compuestos. Además, las refinerías utilizan hidrógeno en varios de sus procesos. La demanda anual de hidrógeno en la industria química es de 51 Mt y en las refinerías 40 Mt. En total, la demanda de hidrógeno en 2020 fue de 90 Mt habiendo aumentado un 50% en las últimas dos décadas, [Figura 2](#). Como actualmente dicho hidrógeno se obtiene de procesos contaminantes, utilizar hidrógeno con las energías renovables disminuiría las emisiones de CO<sub>2</sub> de la industria.



**Figura 2:** Demanda de hidrógeno en la industria hasta 2020 [2]

Además de la industria, el transporte tiene un gran impacto en la contaminación, siendo responsable del 20% de las emisiones globales. Los combustibles fósiles cubren el 90% de la demanda energética en este sector y el hidrógeno el 0.01%. En cambio, el hidrógeno y los combustibles derivados de él (combustibles sintéticos) pueden ofrecer una reducción de emisiones, especialmente en los segmentos de transporte difíciles de electrificar (aviación, camiones, navegación etc.). Para ello, las pilas de combustibles han de desarrollarse. Desde 2008 el coste se ha reducido un 70%, costando 250-400\$/kW actualmente, pero es necesario disminuir el coste aún más para ser competitivos con los motores de combustión interna [2]. En la siguiente década va a aumentar considerablemente la producción de vehículos con pilas de combustible según anuncios de fabricantes de coches, [Figura 3](#).

## Diseño y evaluación de electrolizadores basados en membranas de intercambio aniónico (AEM)

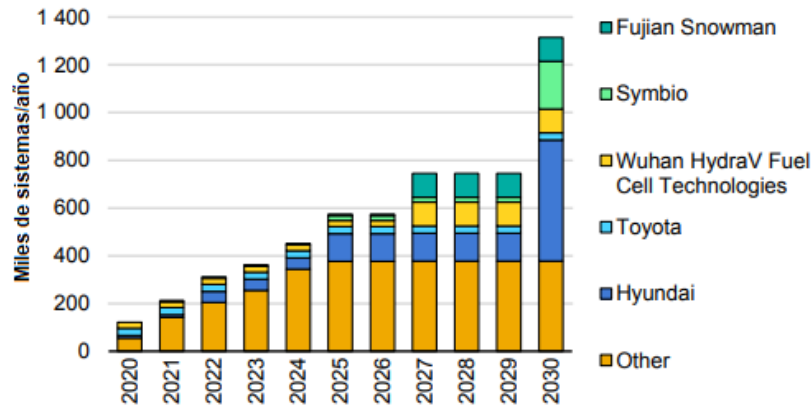


Figura 3: Producción de vehículos de pilas de combustible hasta 2030 [2]

Tras conocer la cantidad de hidrógeno que se demanda en la industria hoy en día y la previsión de que aumente debido a los distintos usos que puede tener como complemento a las energías renovables y en el transporte, la producción de hidrógeno verde será clave en la reducción de emisiones de CO<sub>2</sub>. De hecho, en el escenario de cero emisiones en 2050 predicho por la Agencia Internacional de la Energía, el hidrógeno será el responsable del 6% de la reducción de las emisiones. Por todo ello, desarrollar tecnologías competitivas que produzcan hidrógeno a través de energías renovables será necesario en la transición energética que está teniendo lugar en la sociedad.

### 1.1 Producción de hidrógeno mediante electrólisis del agua

#### 1.1.1 Métodos de producción de hidrógeno

Existe un gran número de métodos para producir hidrógeno en función de la materia prima utilizada y el proceso de producción. El 96% del hidrógeno producido requiere como energía primaria combustibles fósiles, siendo el reformado de gas natural el método más común como se puede ver en la Figura 4. Además de los hidrocarburos, también se utiliza carbón y biomasa como materia prima, aunque en menor medida. Por lo tanto, solamente el 4% del hidrógeno se produce mediante electrólisis.

## Diseño y evaluación de electrolizadores basados en membranas de intercambio aniónico (AEM)

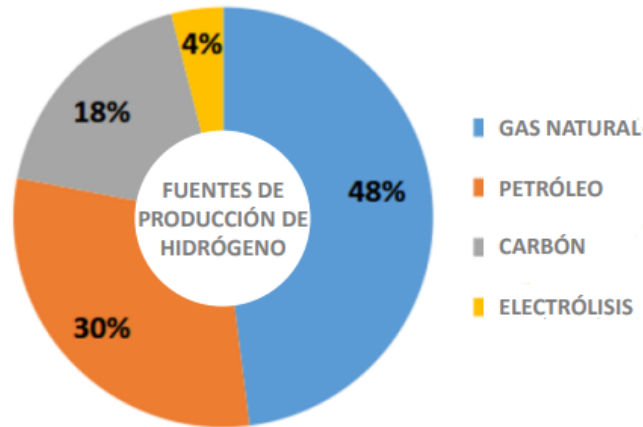
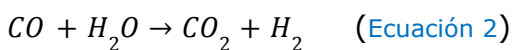
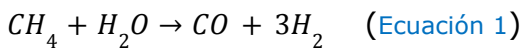


Figura 4: Origen del hidrógeno producido en 2020 [3]

A continuación, se desarrollarán brevemente los principales procesos para obtener hidrógeno. Estos son el reformado, gasificación, termólisis y electrólisis. Esta última será el objeto de estudio de la presente tesis.

En el proceso de reformado se da lugar una reacción catalítica de una mezcla de vapor e hidrocarburos a alta temperatura (900°C y 25 bar) para formar hidrógeno, monóxido de carbono y dióxido de carbono. Se puede aplicar a una variedad de hidrocarburos (gas natural, GLP etc.) aunque el más utilizado debido a su disponibilidad y facilidad es el gas natural, por tanto, particularizando el proceso a dicha materia prima se obtiene la Ecuación 1 y la Ecuación 2 que describen el proceso. El rendimiento del proceso se sitúa aproximadamente en el 80%.



La gasificación es una combustión con defecto de oxígeno en la que además de hidrógeno se obtiene dióxido de carbono y monóxido de carbono al igual que en el proceso de reformado. La cantidad de oxígeno en el proceso se limita entre el 10% y 50% del estequiométrico, y la temperatura oscila entre 700°C y 1500°C. La materia prima puede ser tanto carbón como biomasa. En el caso de utilizar carbón se producen grandes cantidades de dióxido de carbono, ocasionando problemas medioambientales. Sin embargo, al utilizar biomasa como materia prima, el CO<sub>2</sub> que se libera es igual que la cantidad captada del ambiente para la formación de esa biomasa, dando como resultado una contribución nula a la emisión de gases invernadero.

La termólisis se trata de la descomposición de moléculas de agua pura para obtener hidrógeno y oxígeno mediante la aplicación de calor procedente de una fuente externa. Las temperaturas alcanzadas son superiores a 2500°C, por ello, mediante la incorporación de una serie de ciclos termoquímicos la temperatura se reduce por debajo de los 1000°C. La eficiencia de la termólisis es mucho menor que los procesos anteriormente mencionados, estando en el rango de 25-55%. Esta tecnología se encuentra en la actualidad en desarrollo.



Diseño y evaluación de electrolizadores basados en

membranas de intercambio aniónico (AEM)

La electrólisis utiliza la electricidad para romper la molécula del agua. Esta tecnología ofrece muchas ventajas, siendo la utilización de electricidad procedente de energías renovables para la obtención de hidrógeno verde la mayor de ellas. Además, funciona con sistemas modulares que permiten su fácil escalado de bajas a altas potencias. El principal problema de esta tecnología son sus elevados costes comparados con el reformado y gasificación, aunque sus costes y eficiencias son mejores que el resto de tecnologías en desarrollo. En el siguiente apartado se desarrollará más profundamente los fundamentos de esta tecnología [4].

### 1.1.2 Fundamentos de la electrólisis del agua

En el presente apartado se va a explicar que es la electrólisis del agua y desarrollar los fundamentos termodinámicos básicos que la describen. En primer lugar, se explicará la termodinámica del proceso para posteriormente centrarse en los distintos parámetros que caracterizan la electrólisis.

Como se ha mencionado anteriormente, la electrólisis del agua consiste en la ruptura de la molécula del agua, a través de una corriente eléctrica, para obtener hidrógeno y oxígeno. La celda unidad básica está compuesta por un ánodo, un cátodo, un separador o diafragma, una fuente de alimentación eléctrica, y un electrolito, como se puede ver en la Figura 5. Los iones proporcionados por el electrolito se dirigen al electrodo con carga opuesta, atravesando un separador o diafragma. Dicho separador evita el contacto entre el ánodo y el cátodo para que no haya mezclas de H<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> inflamables. El electrolito puede ser ácido o alcalino, variando de este modo las semi-reacciones que ocurren en el ánodo y cátodo [5].

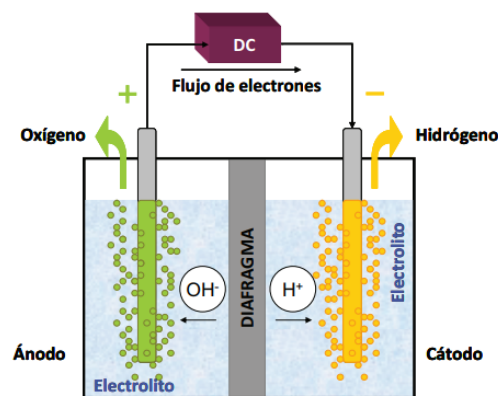
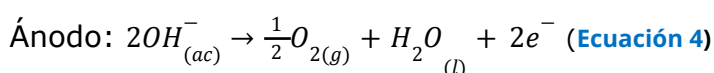
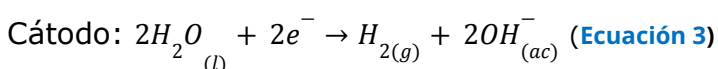
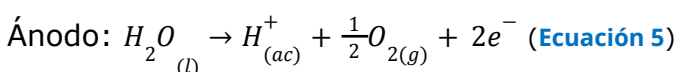


Figura 5: Esquema de sistema de electrólisis [5]

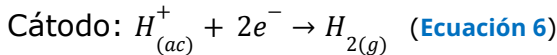
Si el medio es alcalino, las semi-reacciones en los electrodos son las siguientes:



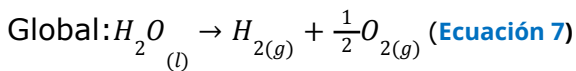
Mientras que en medio ácido son las siguientes:



Diseño y evaluación de electrolizadores basados en membranas de intercambio aniónico (AEM)



La reacción global en los dos casos es la siguiente:



### 1.1.2.1 Termodinámica de la electrólisis del agua

La energía total para realizar la electrólisis del agua es equivalente a la variación de entalpía,  $\Delta H$ . Esta a su vez es la suma de la energía libre de Gibbs,  $\Delta G$ , y las irreversibilidades asociadas al proceso,  $T \Delta S$ , dando lugar a la Ecuación 8. La energía libre de Gibbs es el trabajo máximo útil a presión y temperaturas constantes necesarias en un proceso electroquímico. En el caso de la electrólisis del agua es el aporte de energía eléctrica. Por lo contrario,  $T \Delta S$  representa el aporte de energía térmica [6].

$\Delta H = \Delta G + T\Delta S$  (Ecuación 8)

Representando la Ecuación 8 de forma gráfica se obtiene la Figura 6 en la cual se puede observar que el aporte eléctrico es mucho más elevado que el aporte térmico.

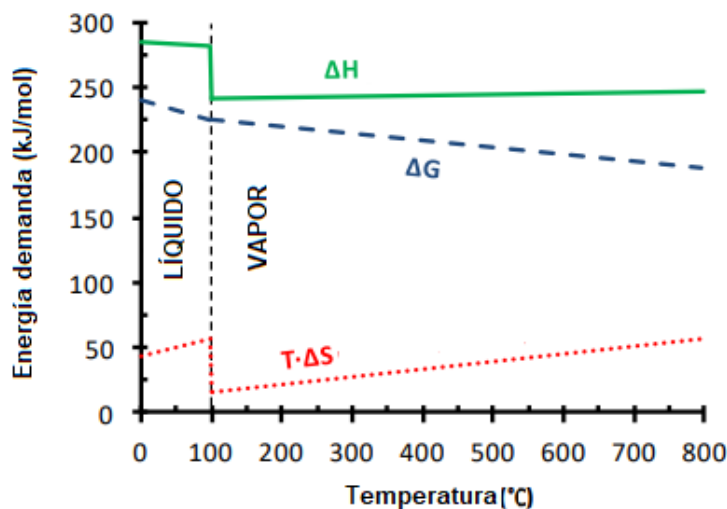


Figura 6: Energía demanda para la realización de la electrólisis [7]

Si la Ecuación 8 se divide entre los electrones divididos en la electrólisis,  $z$ , y la constante de Faraday,  $F$ , los términos energéticos se transforman en potenciales. La energía libre de Gibbs se convierte en voltaje reversible,  $U_{rev}$ , y la diferencia de entalpía en voltaje termoneutro,  $U_{tn}$ . La tensión mínima para dividir la molécula de agua en hidrógeno y oxígeno es el voltaje reversible. Para que la reacción tenga lugar a esta tensión, es necesario aportar energía en forma de calor. A la tensión termoneutra no es preciso aportar calor, mientras al sobrepasarse hay que evacuar calor. En la Figura 7 se puede ver el valor de  $U_{rev}$  y  $U_{tn}$  en función de la temperatura, diferenciándose 3 zonas de funcionamiento. En la zona 3, al estar por debajo del

Diseño y evaluación de electrolizadores basados en

membranas de intercambio aniónico (AEM)

voltaje reversible no se produce electrólisis mientras que, si se supera, zona 2, hay electrólisis pero se necesita aportar calor. En la zona 1 al superarse el voltaje termoneutro, hay que disipar calor.

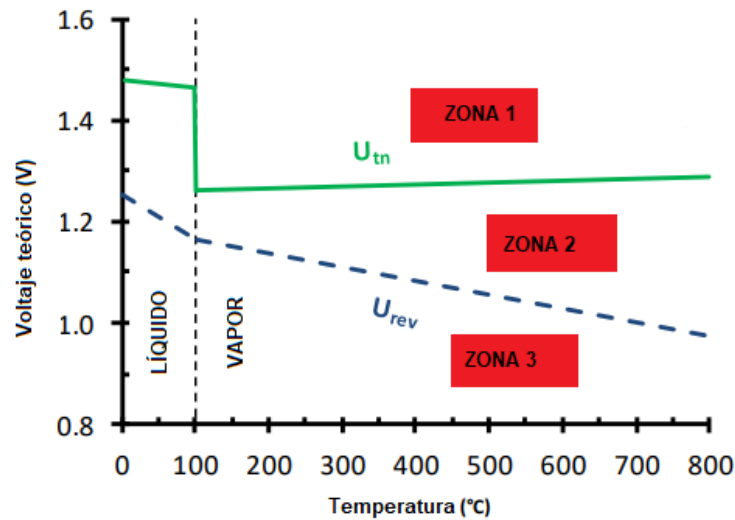


Figura 7: Voltaje necesario para la realización de la electrólisis [7]

### 1.1.2.2 Curva de polarización

La relación de voltaje y corriente proporciona la curva de polarización, la cual permite analizar el comportamiento de una celda electrolítica. A través de ella se comprende la cinética de la reacción de electrólisis, determina los diferentes puntos de operación y se ponen de manifiesto el efecto de las irreversibilidades del proceso. Estas irreversibilidades se generan debido a la cinética de los electrodos, por la estructura geométrica de la celda y por el tipo de electrodo utilizado. Se manifiestan como pérdidas de eficiencia, aumentando el voltaje respecto al teórico. Es decir, los sobrevoltajes son reflejo de las irreversibilidades. Existen tres tipos de sobrevoltajes, los cuales se van a desarrollar a continuación y se pueden ver en la Figura 8 [6].

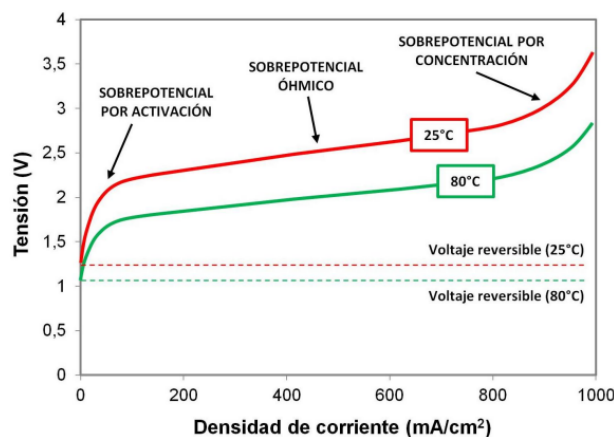


Figura 8: Curva de polarización [1]

Diseño y evaluación de electrolizadores basados en membranas de intercambio aniónico (AEM)

### 1.1.2.2.1 Sobrepotencial de activación

El sobrepotencial de activación se genera al comienzo de la electrólisis y es consecuencia de la limitación de la velocidad de transferencia de carga. Un catalizador adecuado y un incremento de la temperatura pueden disminuir el valor de este voltaje [6].

### 1.1.2.2.2 Sobrepotencial óhmico

El sobrepotencial óhmico está relacionado con la caída de voltaje producida al circular la corriente por las resistencias eléctricas, en este caso, los electrodos y el electrolito. Es por ello que en este tramo se cumple la ley de Ohm y la curva es una recta como se puede ver en la Figura 8 [6].

### 1.1.2.2.3 Sobrepotencial de concentración

El sobrepotencial de concentración es consecuencia de procesos difusivos, el retraso en alcanzar condiciones de equilibrio etc. Hay poca agua y muchos gases. No se llega a este punto ya que es perjudicial para los electrolizadores [6].

### 1.1.2.3 Caracterización del proceso de electrólisis

La electrólisis del agua se caracteriza mediante la eficiencia de voltaje y eficiencia de Faraday, con las cuales se calcula el rendimiento global del proceso.

Por un lado, la eficiencia de voltaje cuantifica la relación que existe entre el voltaje termoneutro y el realmente aplicado en la celda, Ecuación 9. Es decir, el voltaje termoneutro sería el ideal, pero al haber irreversibilidades, el voltaje es mayor. Como se puede ver en la Figura 9, la eficiencia disminuye cuanto más corriente hay y aumenta con la temperatura.

$$\eta_U = \frac{U_{\text{termoneutro}}}{U_{\text{real}}} \quad (\text{Ecuación 9})$$

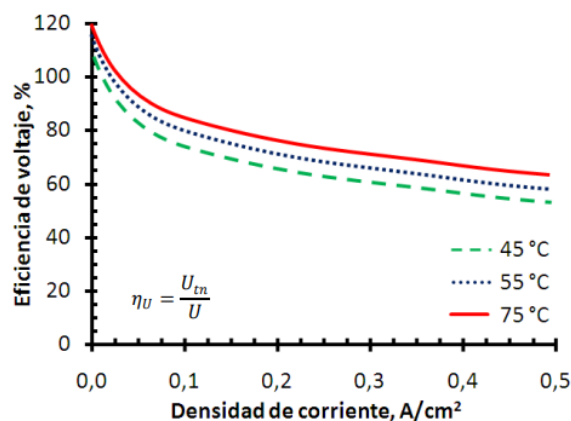


Figura 9: Eficiencia de voltaje vs corriente de una celda de electrólisis [7]

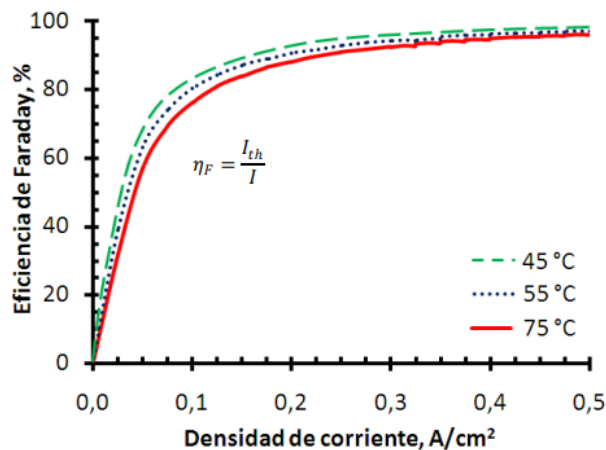
Diseño y evaluación de electrolizadores basados en

membranas de intercambio aniónico (AEM)

Por otro lado, la eficiencia de Faraday describe la relación que existe entre el caudal real de hidrógeno producido y el valor teórico. Al contrario que la eficiencia de voltaje, esta aumenta con la corriente y disminuye con la temperatura como se puede ver en la [Figura 10](#). La eficiencia de Faraday también se puede expresar como la relación entre la corriente teórica y la real, ya que la Ley de Faraday, [Ecuación 11](#), relaciona la corriente con el caudal másico.

$$\dot{m}_{prod,th} = \left(\frac{M}{F \cdot z}\right) I \quad (\text{Ecuación 10})$$

$$\eta_{Faraday} = \frac{\dot{m}_{prod,real}}{\dot{m}_{prod,th}} = \frac{\left(\frac{M}{F \cdot z}\right) I_{th}}{\left(\frac{M}{F \cdot z}\right) I} = \frac{I_{th}}{I} \quad (\text{Ecuación 11})$$



**Figura 10:** Eficiencia de Faraday vs corriente de una celda de electrólisis [7]

En cuanto al rendimiento global del proceso, es el producto de la eficiencia de voltaje y la de Faraday, [Ecuación 12](#).

$$\eta_{Global} = \eta_{Faraday} \cdot \eta_{voltaje} \quad (\text{Ecuación 12})$$

Como el rendimiento de voltaje y el de Faraday se comportan opuestamente ante la corriente, el punto de rendimiento máximo no va a coincidir con el de mayor producción de hidrógeno, [Figura 11](#). La producción de hidrógeno va a aumentar al aplicarle más corriente; sin embargo, como se ha visto en la [Figura 9](#) y [Figura 10](#) la eficiencia de voltaje disminuye con la corriente mientras que la de Faraday se mantiene constante. Por ello, a partir de una potencia dada, el rendimiento empieza a disminuir mientras que la producción de hidrógeno aumenta. En la [Figura 11](#) se puede ver que en el punto de mayor eficiencia la producción de hidrógeno es muy poca. Lo más común es trabajar en un punto de mayor producción de hidrógeno a pesar de que la eficiencia es menor.

Diseño y evaluación de electrolizadores basados en membranas de intercambio aniónico (AEM)

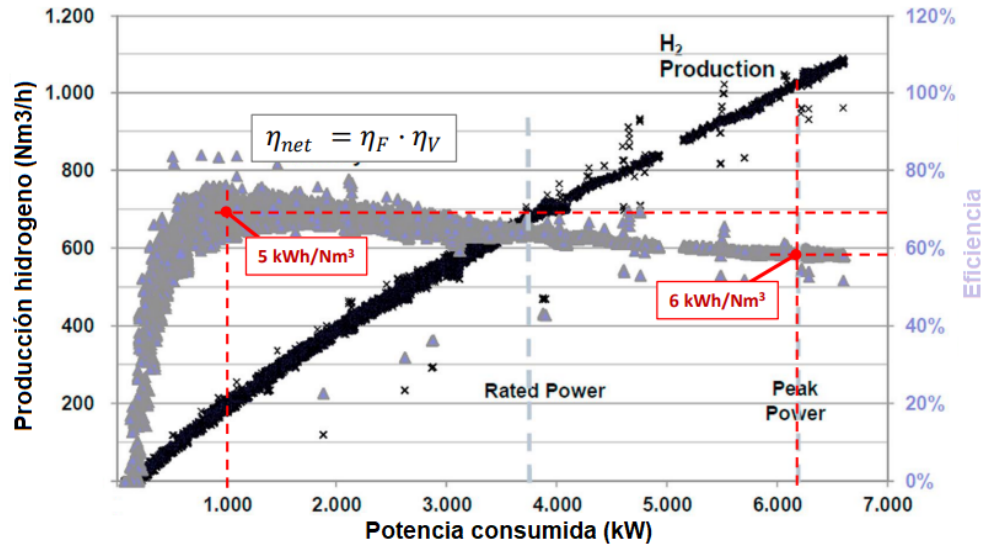


Figura 11: Eficiencia global y producción de hidrógeno de una celda de electrólisis [8]

## 1.2 Tipos de electrólisis

En la actualidad hay muchos tipos de electrolizadores ya que la tecnología se ha ido desarrollando a lo largo de los últimos años. Sin embargo, todos ellos tienen los mismos componentes que la estructura que se puede ver en la Figura 5. La principal clasificación se realiza dependiendo del pH del electrolito y la temperatura de operación, dando lugar a tres familias de electrolizadores: electrolizadores alcalinos, electrolizadores de membrana de intercambio protónico (PEM) y electrolizadores de óxido sólido.

### 1.2.1 Electrólisis alcalina

La electrólisis alcalina del agua es la tecnología más madura. En estos electrolizadores, el electrolito es una disolución de KOH (20-35%) o NaOH (15-20%) que permite que los iones  $\text{OH}^-$  sean los encargados del transporte iónico, Ecuación 3 y Ecuación 4. Los electrodos están sumergidos en el electrolito líquido y, las cámaras anódica y catódica están separadas por un diafragma poroso que impide la mezcla de los gases, Figura 12. El rango de temperatura al cual operan es de 50-100°C. Al ser la tecnología más desarrollada, son los equipos más duraderos y de menor coste. Es por ello, que es la tecnología más empleada en la industria, disponiendo ya de productos a escala de MW. En apartados posteriores se desarrollará más sobre esta tecnología.

Además de la tecnología alcalina convencional, en los últimos años se ha desarrollado la electrólisis alcalina con membrana de intercambio aniónico (AEM). Como es una tecnología alcalina los iones  $\text{OH}^-$  son los encargados del transporte iónico, pero a diferencia de la convencional, se hace a través de una membrana en vez de un diafragma. El objetivo de la tesis es realizar un estudio de sobre esta tecnología.

## Diseño y evaluación de electrolizadores basados en membranas de intercambio aniónico (AEM)

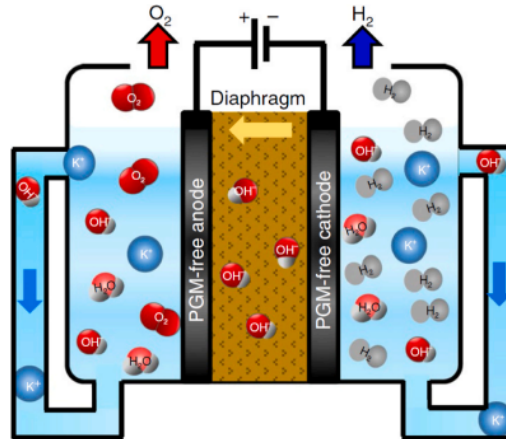


Figura 12: Celda de electrolisis alcalina [8]

### 1.2.2 Electrólisis de membrana de intercambio de protones (electrólisis PEM)

La electrolisis PEM es una tecnología más nueva que la electrolisis alcalina, por ello es una tecnología menos desarrollada pero muy prometedora. Estos electrolizadores son más adecuados para producciones pequeñas, mientras los alcalinos son mejores para grandes plantas conectadas a la red eléctrica, aunque en los últimos años se han desarrollado electrolizadores PEM de elevada potencia (del orden de MW). Consta de una membrana de intercambio de protones que transporta iones  $H^+$  y separa las cámaras anódicas y catódicas, [Ecuación 5](#) y [Ecuación 6](#). Es decir, dicha membrana funciona como un electrolito polimérico sólido. La membrana se encuentra ensamblada con los electrodos para conformar la *Membrane Electrode Assembly* (MEA), en el centro de celda. Los electrodos están formados por una capa catalítica con metales preciosos. Después de la MEA se coloca una capa porosa denominada *Gas Diffusion Layer* (GDL) que se encarga de canalizar el agua hacia los puntos de reacción y extraer el gas generado. Por último, se encuentran las placas bipolares, que tiene la función de llevar el agua a la celda y conducir los gases  $H_2$  y  $O_2$  mediante unos canales. En la [Figura 13](#) se puede ver un esquema todos los componentes mencionados [9].

Al utilizar una membrana de intercambio de protones se evita utilizar un electrolito corrosivo como ocurre en la alcalina. Además, permite trabajar a altas densidades de corriente, mayores presiones y el hidrógeno producido es de alta pureza. Sin embargo, debido a que los catalizadores utilizados son metales preciosos el coste de estos electrolizadores es elevado [4].

## Diseño y evaluación de electrolizadores basados en membranas de intercambio aniónico (AEM)

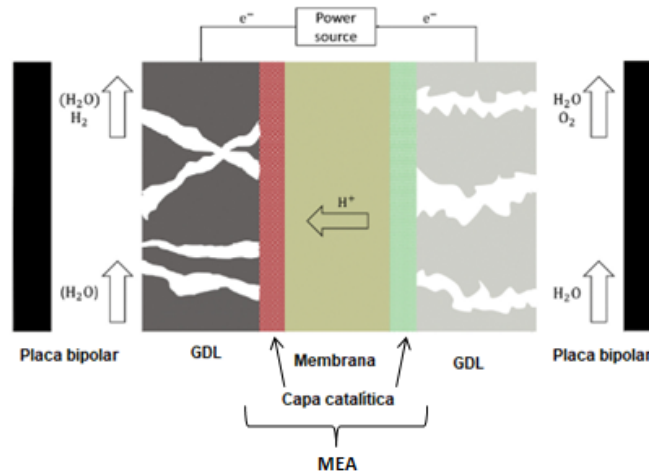
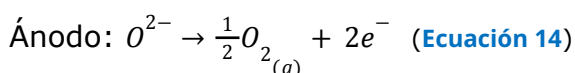
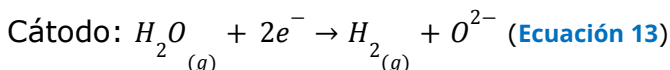


Figura 13: Esquema celda PEM [9]

### 1.2.3 Electrólisis de óxido sólido

La electrólisis de óxido sólido se realiza a alta temperatura (800-1000°C) y es la tecnología con menor grado de madurez de las existentes. El electrolito es un material cerámico que permite la transferencia de iones de oxígeno ( $O^{2-}$ ). El aporte de energía es mixto, electricidad y calor. Es decir, una parte de la energía necesaria para el proceso se suministra en forma de calor, que es más barata que la electricidad. Además, las altas temperaturas aceleran la reacción química, reduciendo la pérdida de energía debido a la polarización del electrodo, como consecuencia aumenta la eficiencia general del sistema. Un electrolizador de alta temperatura alcanza rendimientos globales de hasta 92%, mientras que los electrolizadores de baja temperatura pueden alcanzar una eficiencia máxima de 85%. El principio de funcionamiento se muestra en la Figura 14 y en las Ecuación 13 y Ecuación 14.



Además de tener una mayor eficiencia que los otros tipos de electrolizadores, se obtienen otras ventajas como la salida a alta presión de los gases, electrolito sólido y menor exigencia en la calidad del agua. Sin embargo, presenta ciertas desventajas. Al necesitar temperaturas tan elevadas sus aplicaciones están limitadas, el coste del electrolizador es elevado y tiene menor vida útil (degradación de materiales), debido a los ciclos térmicos [10].



## Diseño y evaluación de electrolizadores basados en membranas de intercambio aniónico (AEM)

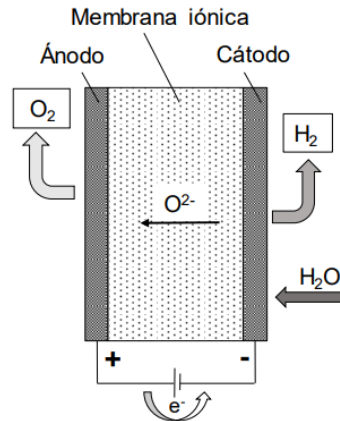


Figura 14: Esquema celda de electrolizador de óxido sólido [10]

### 1.2.4 Comparación

Una vez desarrollados brevemente los distintos tipos de electrólisis, se han resumido y comparado en la [Tabla 1](#) para su mejor comprensión.

Diseño y evaluación de electrolizadores basados en membranas de intercambio aniónico (AEM)

Tabla 1: Comparativa de las tecnologías alcalina, PEM y óxido sólido

	ALCALINA	PEM	ÓXIDO SÓLIDO
Semi-reacciones	<p>Cátodo:</p> $2H_2O_{(l)} + 2e^- \rightarrow H_{2(g)} + 2OH_{(ac)}^-$ <p>Ánodo:</p> $2OH_{(ac)}^- \rightarrow \frac{1}{2}O_{2(g)} + H_2O_{(l)} + 2e^-$	<p>Ánodo:</p> $H_2O_{(l)} \rightarrow H_{(ac)}^+ + \frac{1}{2}O_{2(g)} + 2e^-$ <p>Cátodo:</p> $H_{(ac)}^+ + 2e^- \rightarrow H_{2(g)}$	<p>Cátodo:</p> $H_2O_{(g)} + 2e^- \rightarrow H_{2(g)} + O^{2-}$ <p>Ánodo:</p> $O^{2-} \rightarrow \frac{1}{2}O_{2(g)} + 2e^-$
Electrodos y catalizadores	<p>Ánodo: Ni, Fe, óxidos metálicos</p> <p>Cátodo: Ni/Ni-Co, óxidos metálicos</p>	<p>Ánodo: Ti+Ti/RuO<sub>2</sub>, IrO</p> <p>Cátodo: grafito, Ti+Pt</p>	<p>Ánodo: cerámico (Mn,La,Cr)Ni</p> <p>Cátodo: Zr+Ni/CeOx</p>
Medio separador	Diafragma (NiO, PAM, Zirfon®)	Membrana	Membrana cerámica
Electrolito	<p>KOH (alrededor de 30%wt)</p> <p>NaOH (alrededor de 18%wt)</p>	Electrolito polimérico sólido(Nafion®)	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub> , MgO- ZrO <sub>2</sub>
Ion transporte	OH <sup>-</sup>	H <sup>+</sup>	O <sup>2-</sup>
Temperatura	60-85°C	50-80°C	800-1000°C
Presión	<30 bar	<35 bar	1-5 bar
Dens.corriente	200-600 mA/cm <sup>2</sup>	<2000 mA/cm <sup>2</sup>	<2000 mA/cm <sup>2</sup>
Costes (€/kW)	<p>900-1400(a escala de kW)</p> <p>600-850(a escala de MW)</p>	<p>1500-2000(a escala de kW)</p> <p>1100-1400(a escala de MW)</p>	2000-3000

Diseño y evaluación de electrolizadores basados en membranas de intercambio aniónico (AEM)

<b>Eficiencia global</b>	60-70%	65-75%	85-95%
<b>Vida útil</b>	>95000 h	55000-75000 h	En investigación
<b>Consumo energía (kWh/Nm<sup>3</sup>H<sub>2</sub>)</b>	4.3-5	4.2-4.7	3.2-3.7

Diseño y evaluación de electrolizadores basados en membranas de intercambio aniónico (AEM)

## 2 TECNOLOGÍA ELECTRÓLISIS ALCALINA

La tecnología de electrólisis alcalina, como su propio nombre indica, ocurre en un medio alcalino. Por lo tanto, los iones intercambiados son  $\text{OH}^-$  y las reacciones en el cátodo y el ánodo son las descritas en la [Ecuación 3](#) y [Ecuación 4](#), respectivamente. Esta tecnología fue la primera en desarrollarse, en el siglo XIX, por ello actualmente es la tecnología más madura. En los últimos años se ha desarrollado otra variante de electrólisis alcalina denominada electrólisis AEM (*Anion Exchange Membrane*), basada en membranas de intercambio aniónico. En este apartado se van a desarrollar los principios de funcionamiento, principales características y configuraciones de estas dos tecnologías.

### 2.1 Principio de funcionamiento

#### 2.1.1 *Electrólisis alcalina convencional*

La gran ventaja de esta tecnología es el uso de materiales abundantes y baratos para su desarrollo. Los electrodos están inmersos en el electrolito líquido alcalino que normalmente es una disolución de hidróxido potásico. Un material poroso llamado diafragma colocado entre el ánodo y cátodo permite el transporte de iones  $\text{OH}^-$  entre los electrodos. El diafragma debe ser impermeable al oxígeno e hidrógeno, por lo que separa los gases producidos en la electrólisis y evita su mezcla, previniendo bajadas de eficiencia y mezclas inflamables. Sin embargo, siempre hay una pequeña difusión de gases, denominado crossover, que hay que controlar. Es decir, debido al efecto de difusión química (Ley de Fick) una pequeña parte del hidrógeno generado en el cátodo cruza el diafragma hacia el ánodo mezclándose con el oxígeno y viceversa. Por motivos de límites inflamables, no se debe sobrepasar el 3.9% de hidrógeno en oxígeno. Al aplicar una diferencia de tensión entre los electrodos, las reacciones anódicas (oxidación del agua) y catódica (reducción del agua) ocurren simultáneamente en el ánodo y cátodo. En el ánodo, los iones  $\text{OH}^-$  del electrolito se oxidan para crear oxígeno y la producción de hidrógeno tiene lugar en el cátodo.

Figura 15. [11]

## Diseño y evaluación de electrolizadores basados en membranas de intercambio aniónico (AEM)

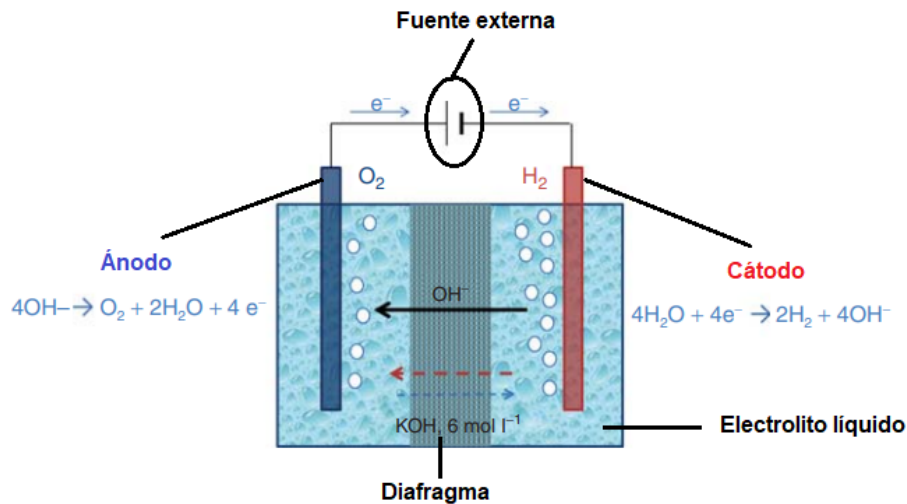


Figura 15: Esquema celda de electrolisis alcalina convencional [11]

Las reacciones químicas ocurren en la superficie de los electrodos, es decir, en el punto de contacto entre el electrolito y el electrodo metálico que conduce los electrones. La cantidad de gas producido es directamente proporcional a la corriente eléctrica que atraviesa el circuito, cada cuatro electrones que atraviesan la fuente de alimentación se genera una molécula de oxígeno y dos de hidrógeno. Cabe destacar que la mayoría de los equipos deben operar como mínimo a una densidad de corriente de entre el 10% y el 20% de la nominal, debido a que a corrientes bajas existe un mayor crossover de los gases a través del diafragma.

Los componentes básicos que conforman una celda de electrolisis alcalina son:

- **Diafragma:** es un elemento separador poroso que divide la celda en dos compartimentos (ánodo y cátodo). Como se ha mencionado anteriormente, es uno de los elementos más importantes del electrolizador. El material es poroso, conductor de iones  $OH^-$ , aislante eléctrico y estable en medio alcalino. Su función principal es separar las cámaras de diferente polaridad para prevenir un cortocircuito. También, como se ha mencionado, evita la mezcla del oxígeno e hidrógeno. Los iones atraviesan el diafragma del electrolito presente en los poros. Por ello, el transporte de iones depende de la porosidad del material y la conductividad del electrolito líquido en los poros. El cálculo del grado de porosidad del material es complejo. Para mejorar la conductividad iónica del separador y disminuir el crossover de los gases es necesario un material hidrofílico. Hoy en día el material más usado como diafragma está compuesto por una red de polisulfona y óxido de circonio como relleno. Este material es conocido como Zirfon®. En la Figura 16 se puede ver la estructura de un diafragma Zirfon®.

## Diseño y evaluación de electrolizadores basados en membranas de intercambio aniónico (AEM)

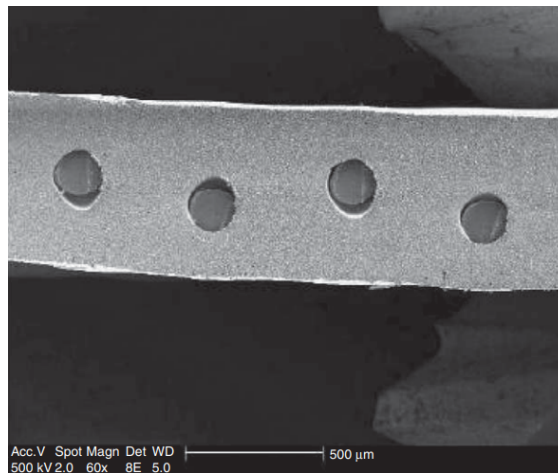


Figura 16: Sección transversal del diafragma Zirfon Perl 500 UTP [14]

- **Electrodos/electrocatalizadores**: elementos de la celda donde tiene lugar la electrólisis del agua. La principal ventaja de un medio alcalino es que no se requieren metales preciosos en los electrodos para llevar a cabo la reacción de electrólisis. En cuanto a los electrodos, al estar sumergidos en un electrolito alcalino tienen que ser resistentes a la corrosión, presentar alta conductividad eléctrica y alta actividad catalítica. Esto permite que habitualmente se utilicen materiales basados en Ni o en SS316L con diferentes modificaciones. De modo que se pueden plantear dos alternativas:

Electrodos basados en el uso de SS316L (recubierto con Ni) o en Ni > 99%, sin el uso de ningún otro elemento electrocatalítico (el propio Ni actúa de catalizador). Es la solución más simple, pero implica menor eficiencia y por tanto un mayor consumo energético para la producción de hidrógeno, ya que se producen mecanismos de desactivación en la superficie de los electrodos [13]

Y por otro lado, electrodos basados en el uso de Ni, pero sobre el mismo se deposita, se alea otro tipo de metales o se realiza un tratamiento superficial como puede ser Ni-Raney. Con el objetivo de aumentar la actividad electroquímica en la superficie de los electrodos se depositan catalizadores. En el ánodo se ha comprobado que los óxidos de Fe, Co y Mo son buenos electrocatalizadores; sin embargo, es difícil saber cuál es el mejor. Recientes publicaciones han desarrollado un ensayo de detección de actividad catalítica de los óxidos metálicos. La mayor actividad catalítica se ha observado en los óxidos de Ni, Fe y un tercer elemento como Cr, Al, Ga o Ca [12]. En el cátodo se han desarrollado catalizadores que consisten en aleaciones que almacenan el hidrógeno, como recubrimientos de  $\text{LaNi}_{4.9}\text{Si}_{0.1}$ ,  $\text{Ti}_2\text{Ni}$  y Ni-Mo, que además tienen alta durabilidad y mejoran la resistencia de corrosión [13].

- **Electrolito**: se encarga de aportar los iones encargados de la conducción en el interior de la celda electrolítica. En el caso de la electrólisis alcalina, suele ser NaOH (15-20 wt%) o KOH (25-35 wt%) en agua.

Diseño y evaluación de electrolizadores basados en membranas de intercambio aniónico (AEM)

- Cámara electrolítica (anillo estructural o anillo aislante): los diferentes elementos definidos con anterioridad se alojan en la cámara electrolítica, que define el espacio existente entre el diafragma y la placa bipolar. En su interior tiene lugar la generación de hidrógeno (cámara catódica) y de oxígeno (cámara anódica). Además, la cámara electrolítica aporta rigidez estructural y aislamiento externo.
- Sellos: son los elementos que permiten garantizar la estanqueidad del stack, impidiendo fugas de gas y electrolito. Además, son los elementos que dirigen el flujo a cada cámara electrolítica, en función de la posición de los orificios mecanizados en su contorno.
- Placas terminales: a ambos extremos de cada stack de electrólisis se ubican las placas terminales, responsables de agrupar y comprimir todo el conjunto, garantizando el adecuado contacto entre todos sus componentes, I a través de los pernos que cierran el stack [14] En la configuración que se observa en la Figura 15, los electrodos están separados una distancia del diafragma. La distancia entre los electrodos se denomina gap. Dicha distancia varía desde un par de milímetros a varios centímetros. Las pérdidas óhmicas en el electrolito aumentan con la distancia que hay entre los electrodos. En 1967, Costa y Grimes propusieron un electrolizador 'zero-gap', en el cual los electrodos son colocados directamente en contacto con el diafragma [15], Figura 17. De este modo, el gap se reduce lo máximo posible y disminuye la resistencia de la celda. Para ello, los electrodos tienen que ser porosos con el fin de que el electrolito líquido llegue al diafragma. Aunque el ensamblado de este tipo de celdas es mucho más complejo que las convencionales, se consigue un aumento significativo de la densidad de corriente.

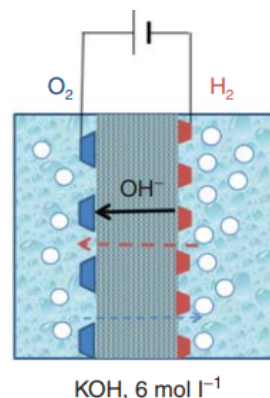


Figura 17: Esquema electrolizador alcalino zero-gap[11]

### 2.1.2 Electrólisis con membrana de intercambio aniónico

La electrólisis alcalina basada en membranas de intercambio aniónico (AEM), es la tecnología más nueva de todas, y surge como un proceso intermedio entre la alcalina convencional y la PEM, consiguiendo aunar las ventajas de ambas tecnologías. La estructura de la celda es igual que en PEM, se utiliza una membrana para transportar iones sustituyendo al diafragma y al electrolito líquido, pero en este caso la membrana

Diseño y evaluación de electrolizadores basados en

membranas de intercambio aniónico (AEM)

transporta iones  $\text{OH}^-$  [11]. El potencial de esta tecnología es que ofrece todas las ventajas de la PEM y además permite utilizar catalizadores de metales no nobles y componentes sin titanio, en definitiva, sería una tecnología más barata. Sin embargo, el gran problema de esta tecnología es la baja durabilidad de la membrana, lo que disminuye la vida útil del electrolizador. Además, la eficiencia del electrolizador sigue sin ser la esperada debido a la baja conductividad.

La estructura de un electrolizador AEM se puede ver en la Figura 18. En la parte central de la celda se encuentra la membrana de intercambio aniónico, encargada de transportar los iones  $\text{OH}^-$  del cátodo al ánodo. Junto a la membrana se encuentran las capas catalíticas, tanto del cátodo como del ánodo. Este elemento está formado por catalizadores, que habitualmente están aglutinados mediante un ionómero. Después se encuentran las GDL (*Gas Difussion Layer*), que además de ser el soporte de la capa catalítica, son las encargadas de transportar los iones entre los catalizadores y las placas bipolares que se encuentran en último lugar. Las capas catalíticas se pueden depositar directamente en la membrana o en la GDL, los diferentes métodos se desarrollarán en los siguientes apartados. El ensamblado de la membrana, capas catalíticas y GDLs se conoce como MEA (*Membrane Electrode Assembly*).

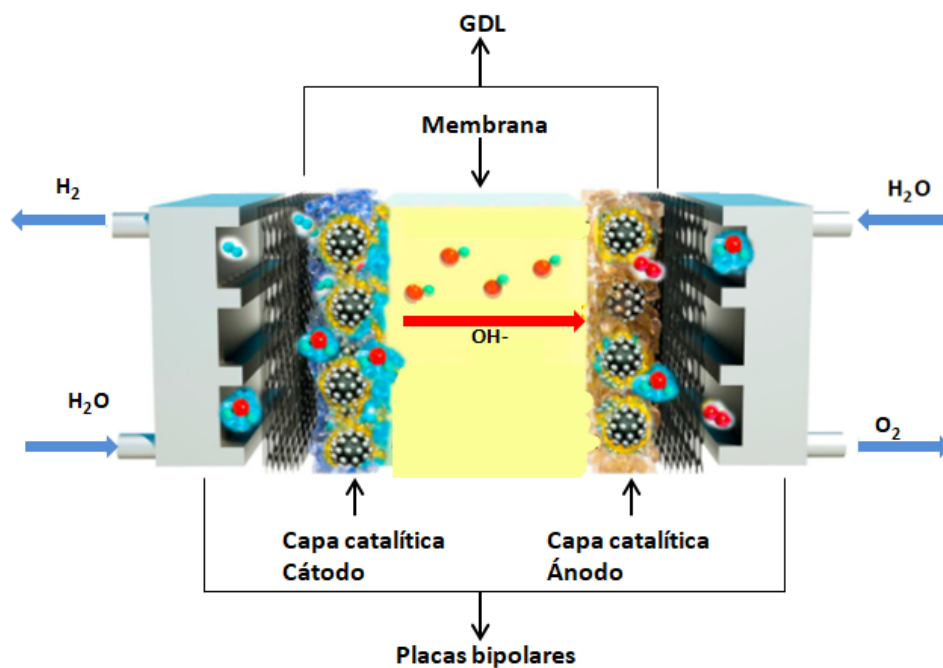


Figura 18: Esquema celda de electrólisis de membrana de intercambio aniónico [16]

En esta tecnología, el electrolito es la membrana de intercambio de aniones, por lo que para producirse la electrólisis solo habría que alimentar el electrolizador con agua, pero actualmente no es agua pura sino una disolución con 1%wt de KOH, la cual llega hasta la GDL a través de las placas bipolares, las cuales tienen una serie de canales que permiten que el agua o disolución de KOH al 1% llegue hasta la GDL. Este último transporta el agua y los iones a las capas catalíticas donde ocurren las reacciones electroquímicas. La membrana se encarga de transportar los iones  $\text{OH}^-$  para que ocurran las reacciones. El oxígeno e hidrógeno generados hacen el camino inverso;



Diseño y evaluación de electrolizadores basados en

membranas de intercambio aniónico (AEM)

crucan la GDL desde la capa catalítica para ser evacuados de la celda por las placas bipolares. Por lo tanto, por la celda entra agua y sale un flujo bifásico compuesto por agua y gas. Aunque este tipo de electrólisis es alcalina, su funcionamiento difiere mucho de la tecnología convencional debido a que no hay un medio alcalino líquido, sustituido por la membrana de intercambio aniónico, por ello se asemeja mucho más a la electrólisis PEM. [16]

## 2.2 Conductividad del medio y tipo de electrolito

Como se ha podido ver en el apartado anterior, una de las grandes diferencias de las dos tecnologías alcalinas es el uso de un electrolito líquido en el caso de la convencional y sólido en AEM. A continuación, se van a mencionar las características que tiene cada medio.

### 2.2.1 Electrolito líquido: curva de conductividad vs concentración y temperatura

El electrolito alcalino más utilizado es el KOH ya que su conductividad es mayor que la de NaOH como se puede ver en la [Figura 19](#). Además, en la mayoría de los casos la concentración de KOH es de 30%wt debido a que el pico de conductividad se da a dicha concentración. Lo ideal sería una menor concentración para no tener problemas de corrosión, pero como se puede ver en la gráfica, a bajas concentraciones la conductividad es casi nula. Igualmente, la temperatura también tiene una gran influencia en la conductividad del electrolito, como se puede ver en [Figura 19](#) la conductividad se dobla si la temperatura se aumenta de 25°C a 60°C [17]. En diferentes estudios se ve que el aumento de la conductividad es proporcional a la temperatura [14].

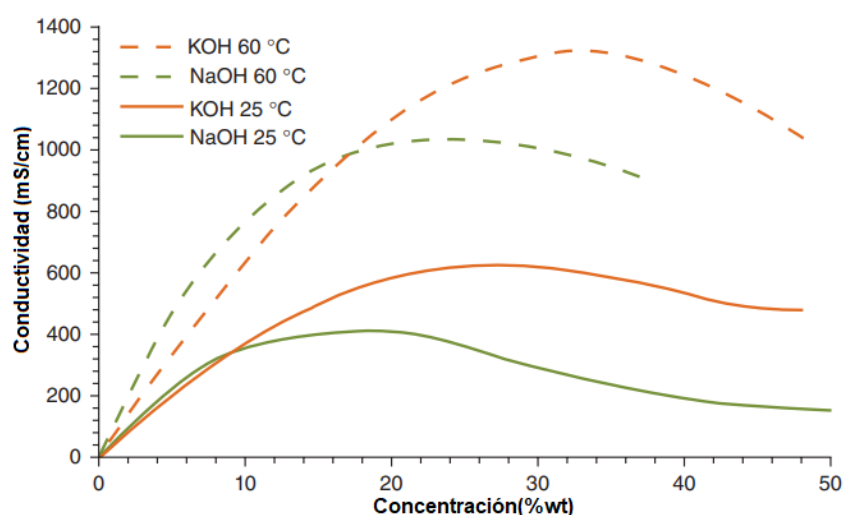


Figura 19: gráfica concentración electrolito vs conductividad [17] [14]

### 2.2.2 Electrolito sólido

En la electrólisis de membrana de intercambio aniónico, el electrolito es la propia membrana. Es decir, a diferencia de la electrólisis alcalina convencional, en AEM el

Diseño y evaluación de electrolizadores basados en

membranas de intercambio aniónico (AEM)

electrolito es sólido. Esta propiedad es la que la diferencia sustancialmente de la convencional, evitando utilizar un electrolito corrosivo. La conductividad de las membranas es una de las propiedades más importantes de la celda, ya que condiciona la eficiencia del sistema. Aunque sea una tecnología en desarrollo ya existen membranas comerciales con conductividades superiores a 100 mS/cm [18].

### 2.3 Configuración y ensamblado de un electrolizador alcalino

En el apartado anterior se han mencionado los componentes de una celda de electrólisis alcalina. Pero para formar un stack, hay que ensamblar diferentes celdas. Este ensamblado puede realizarse en dos configuraciones fundamentalmente, que se describirán en este apartado. Por lo tanto, en este apartado se describirán las distintas configuraciones que existen en la electrólisis alcalina, y se compararán los ensamblados de un electrolizador alcalino convencional y AEM.

#### 2.3.1 Stack de electrólisis alcalina: configuración monopolar/bipolar

Una única celda de electrólisis produce muy poca cantidad de hidrógeno, por lo que suelen agruparse diferentes celdas para constituir un "stack" o apilamiento.

Dependiendo de la conexión de dichas celdas, existen dos configuraciones:

- *Monopolar*, cuando la disposición de las celdas es en paralelo, de modo que la misma reacción electroquímica se produce en ambos lados de cada electrodo.
- *Bipolar*, cuando las celdas electrolíticas están conectadas en serie, es decir, el ánodo de una celda se conecta al cátodo de la siguiente. Este último diseño es el que se utiliza en los electrolizadores comerciales.

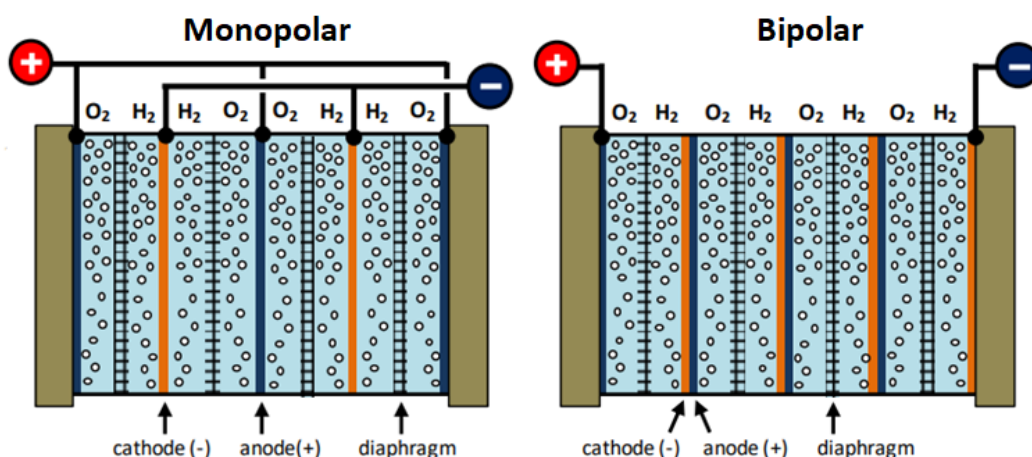


Figura 20: Configuración monopolar y bipolar de un stack alcalino [7]

Cada configuración tiene sus ventajas y desventajas. El diseño de la configuración monopolar es más sencillo y de fácil mantenimiento debido a que en cada electrodo se genera un gas, mientras que en la configuración bipolar el diseño es mucho más

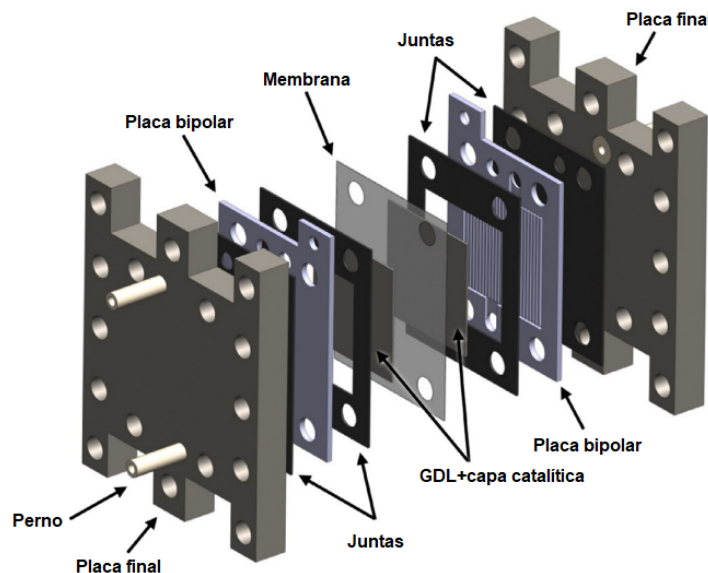
Diseño y evaluación de electrolizadores basados en

membranas de intercambio aniónico (AEM)

complejo debido a que necesitan bombear el electrolito. Sin embargo, en cuanto a las pérdidas óhmicas, en la configuración bipolar son menores que en la monopolar.

### 2.3.2 Ensamblado de una celda de electrólisis

En un electrolizador alcalino, la celda es ensamblada mediante el apilamiento de los elementos y cerrada con dos placas finales en los extremos, para mantener todos los componentes en su lugar, se comprime la celda con unos pernos que la atraviesan, como se puede ver en la [Figura 21](#). Para asegurar el correcto sellado entre los distintos elementos se colocan unas juntas, que son los elementos que permiten garantizar la estanqueidad del stack, como se ha comentado anteriormente. En cuanto a los esfuerzos que soportan los elementos, además de la tensión generada debido a la diferencia de presiones entre la cámara anódica y catódica, el par de apriete de los pernos va a generar tensiones en los componentes comprimidos.



**Figura 21:** Ensamblado celda electrólisis AEM [19]

El ensamblado de una celda alcalina convencional es muy parecido al de una celda AEM. Los electrodos siguen siendo placas que se apilan sobre el diafragma formando el stack. Sin embargo, el proceso es diferente entre los electrolizadores con gap y zero-gap. Si existe una distancia entre electrodos se utiliza un marco con ranuras, en el cual se colocan los electrodos y el diafragma para asegurar la colocación de los mismos a la distancia diseñada.

## 2.4 Balance de planta de un sistema de electrólisis alcalina

El stack es el corazón de un sistema de electrólisis ya que es donde se genera el hidrógeno. Pero para el correcto funcionamiento de un stack se necesitan una serie de equipos y sistemas auxiliares alrededor del mismo que constituyen el balance de planta (BoP). En la [Figura 22](#) se muestran los distintos equipos que forman el balance de planta, los cuales se explicarán uno por uno a continuación.

## Diseño y evaluación de electrolizadores basados en membranas de intercambio aniónico (AEM)

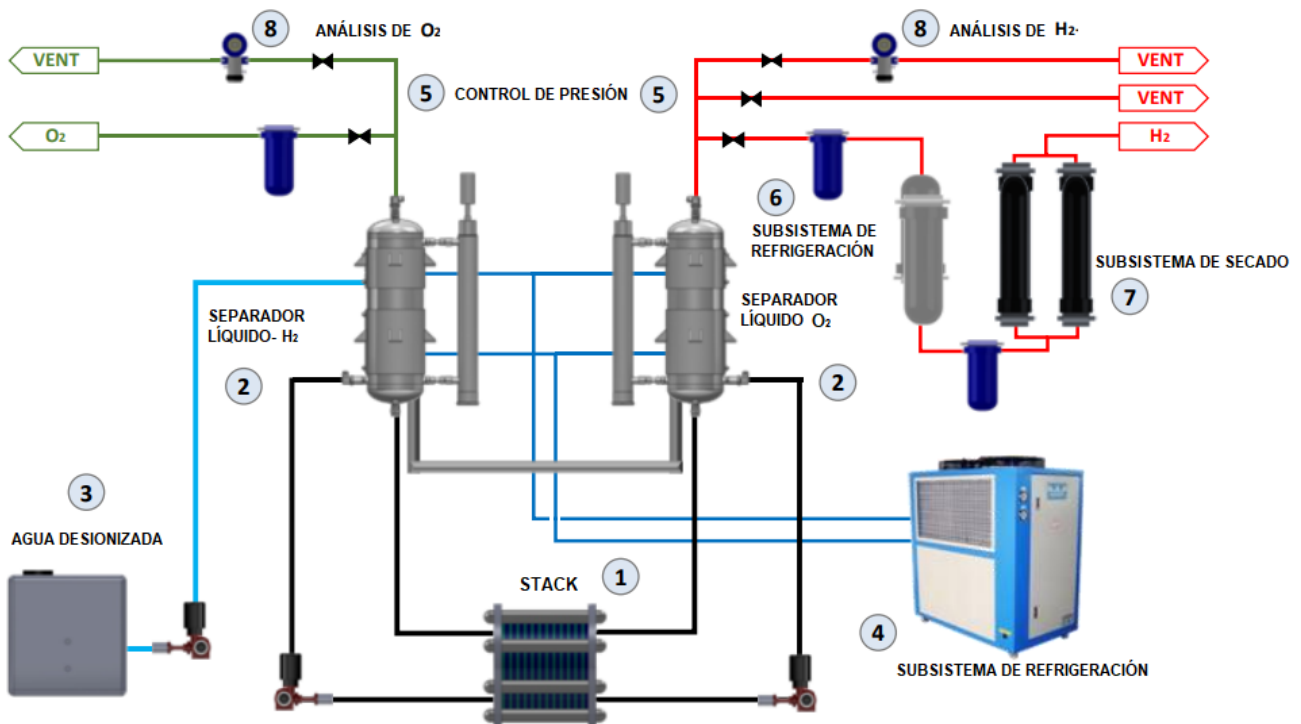


Figura 22: Balance de planta de un sistema de electrólisis alcalina [7]

- Separadores gas-líquido: conectados a la salida del stack se encuentran los separadores de gas-líquido. Las mezclas bifásicas, oxígeno/hidrógeno y electrolito, que se producen en el stack son conducidas a los depósitos-separadores con el fin de obtener unas corrientes gaseosas lo más libres de electrolito posible. La corriente bifásica gas-electrolito se divide en dos fracciones en el separador: por el fondo se obtiene el electrolito líquido y por la cabeza el gas. El electrolito separado es recirculado al stack. Además de separar los gases del electrolito para obtener gases lo más puros posible, se consigue refrigerar el electrolito e, incluso, controlar la seguridad del sistema. Debido al uso de diafragmas porosos como separadores en el stack, a partir de 5 mbares de diferencia de presión, se produce una difusión de gases entre la cámara catódica y anódica [20]. Para controlar la diferencia de presión se realiza un control del nivel de electrolito en los separadores gas-líquido. Por todo ello, el correcto diseño de este equipo es crucial para el funcionamiento del sistema [21].
- Subsistema de agua desionizada: como el electrolizador consume agua para la producción de hidrógeno, el depósito de agua desionizada, con una pureza y conductividad determinada, suministra el agua necesaria al separador gas-líquido.
- Subsistema de refrigeración: debido a que una parte importante de la energía eléctrica suministrada se transforma en calor, es necesario evacuarlo. Dicha

Diseño y evaluación de electrolizadores basados en membranas de intercambio aniónico (AEM)

refrigeración la realiza un subsistema conectado a los separadores líquido-gas que enfría el electrolito que es recirculado a las celdas.

- Subsistema control de presión: como se ha dicho anteriormente, es crítico controlar la diferencia de presión en el electrolizador. El subsistema de control de presión se encarga de controlar esa diferencia a través de válvulas reguladoras de presión.
- Subsistema de purificación: si se necesita mayor pureza es necesario instalar un reactor *de-oxo* para eliminar las impurezas de oxígeno que son arrastradas en la corriente de hidrógeno. En el equipo, el oxígeno residual reacciona con el hidrógeno produciendo vapor de agua.
- Subsistema de secado: para eliminar posibles restos de agua que pueda haber en las corrientes gaseosas que salen de los separadores, y obtener así el hidrógeno lo más seco posible, dichas corrientes pasan por un sistema de acondicionamiento formado por condensadores, filtros de coalescencia y desecantes.
- Subsistema de análisis de gases: una parte del oxígeno e hidrógeno producidos es enviada a unos analizadores para conocer la pureza obtenida, además de por razones de seguridad.

Cabe destacar que la configuración del balance de planta depende del tipo de electrolizador utilizado, la capacidad de producción y las características requeridas del producto. Los equipos auxiliares anteriormente detallados, son los necesarios para un electrolizador alcalino convencional, pudiendo añadirse otros como compresores etc.

## 2.5 Retos y desarrollos futuros

Como se ha comentado, hoy en día la electrólisis alcalina es la tecnología más desarrollada y madura. Durante los últimos años distintos fabricantes han comercializado equipos, incluso a escala de MW. Sin embargo, con el objetivo de optimizar y mejorar la tecnología, se sigue investigando en distintas líneas.

Uno de los desarrollos futuros es minimizar el espacio entre los electrodos para reducir las pérdidas óhmicas y trabajar a altas densidades de corriente. Actualmente, la distancia entre los electrodos suele ser menor a 1mm, aunque la tendencia es que sea cero, obteniendo una configuración zero-gap.

Otro de los retos es desarrollar electrolizadores alcalinos de alta temperatura, llegando a temperaturas de trabajo de hasta 150°C. Ya se ha explicado anteriormente que al aumentar la temperatura se incrementa la conductividad del electrolito y se mejora la cinética de la reacción electroquímica en la superficie de los electrodos. Todo ello lleva a un aumento de la eficiencia del equipo. El principal inconveniente es la corrosión de los materiales de la celda a esas temperaturas [22]. Por lo tanto, el objetivo es desarrollar nuevos materiales con resistencia a la corrosión a dichas temperaturas.

No obstante, la línea de investigación más esperanzadora en los últimos años se centra en el desarrollo de electrolizadores de membranas de intercambio aniónico. En

Diseño y evaluación de electrolizadores basados en

membranas de intercambio aniónico (AEM)

el presente apartado ya se ha explicado el funcionamiento de esta tecnología y comparado con la alcalina convencional. Los electrolizadores AEM reúnen las ventajas de la tecnología PEM y alcalina convencional, es por ello por lo que puede ser la tecnología del futuro. El objetivo del presente trabajo es realizar el estado del arte de esta tecnología y proponer un diseño.

### 3 ESTADO DEL ARTE EN ELECTRÓLISIS AEM

La producción de hidrógeno mediante un electrolizador de membrana de intercambio aniónico es una propuesta prometedora para obtener hidrógeno verde a partir de energías renovables. La tecnología AEM puede ser integrada con fuentes de energías intermitentes, utilizar electrocatalizadores y otros materiales del stack de bajo coste. No obstante, la investigación orientada a la mejora y optimización de membranas y electrocatalizadores sigue siendo escasa, colocando a esta tecnología en TRLs bajos, es decir, a escala de laboratorio. Para que la tecnología se pueda industrializar, se necesita un mejor entendimiento de su funcionamiento y conocer que partes necesitan mejora. En este apartado se va a revisar el estado actual de la tecnología, analizando el estado del arte de los distintos componentes que la conforman, revisando artículos de investigación y proyectos europeos, comparando la tecnología con la alcalina convencional y PEM, así como determinando los KPIS (indicadores de la tecnología).

#### 3.1 Electrolizadores basados en membranas de intercambio aniónico (AEM)

La tecnología de electrólisis basada en membranas de intercambio aniónico es una tecnología relativamente nueva que combina las ventajas de la tecnología alcalina convencional y PEM. Las celdas AEM trabajan con agua pura o en un medio alcalino débil, siendo menos corrosivo, además de utilizar materiales baratos como níquel y cobalto en la fabricación de los electrodos como en la electrólisis alcalina convencional. El electrolito líquido es altamente sensible al  $\text{CO}_2$  que se encuentra en el aire; los iones  $\text{OH}^-$  reaccionan con el  $\text{CO}_2$  para formar  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . La formación de dicho compuesto reduce la eficiencia del electrolizador ya que disminuye el número de iones  $\text{OH}^-$  presentes en el ánodo [23]. Por ello la tecnología AEM es muy interesante al ofrecer la menor concentración de KOH en el electrolito. La membrana de intercambio aniónico, al igual que en la tecnología PEM, es una membrana polimérica que sustituye el diafragma de la tecnología alcalina. De este modo, la celda es mucho más compacta y se evita las fugas de electrolito corrosivo. Por todas estas razones, los electrolizadores AEM han emergido como una alternativa prometedora para obtener hidrógeno verde a un precio competitivo. En la [Tabla 2](#) se pueden ver las ventajas y desventajas de la tecnologías alcalina convencional, PEM y AEM.

**Tabla 2:** Ventajas y desventajas de la electrólisis alcalina, PEM y AEM [24]

	ALCALINA	PEM	AEM
Ventajas	-Tecnología Madura	-Alta eficiencia	-Celda compacta

## Diseño y evaluación de electrolizadores basados en membranas de intercambio aniónico (AEM)

	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Catalizadores sin Pt</li> <li>-Bajo coste</li> <li>-Escala de MW</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Electrolito sólido</li> <li>-Celda compacta</li> <li>-Respuesta rápida del sistema</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Catalizadores baratos</li> <li>-Electrolito no corrosivo</li> <li>-Alta presión gases de salida</li> </ul>
<b>Desventajas</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Bajas densidades de corriente</li> <li>-Crossover de gases</li> <li>-Baja presión gases de salida</li> <li>-Electrolito corrosivo</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Alto coste de los materiales</li> <li>-Catalizadores de metales nobles</li> <li>-Baja durabilidad</li> <li>-Escala kW</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Degradación de la membrana</li> <li>-Escala de laboratorio</li> <li>-Baja densidad de corriente</li> </ul>

La tecnología AEM, al ser una mezcla entre la alcalina convencional y PEM tiene características de ambas, como se puede ver en la Tabla 3. En las tres tecnologías la temperatura de operación es similar, ya que son tecnologías de electrólisis de baja temperatura. La presión de operación es más alta en la PEM y AEM que en la alcalina convencional. En la electrólisis PEM y AEM al tener una membrana, no es necesario un electrolito líquido y diafragma como en la alcalina convencional. En cuanto a los materiales de los distintos componentes, los electrolizadores AEM utilizan metales no nobles como Ni, Fe o Co al igual que en los electrolizadores alcalinos, mientras que en los electrolizadores PEM se utilizan metales nobles como Pt, Ir o Ru que encarecen la tecnología. Uno de los puntos débiles de la tecnología AEM es su todavía baja durabilidad debido a la degradación de la membrana comparando con las otras tecnologías.

**Tabla 3: Características tecnología alcalina, PEM y AEM [25]**

	ALCALINA	PEM	AEM
<b>Transporte iónico</b>	OH <sup>-</sup>	H <sup>+</sup>	OH <sup>-</sup>
<b>Temp. operación(°C)</b>	70-90	50-80	40-60
<b>Presión operación(bar)</b>	1-30	<70	<35
<b>Electrolito</b>	KOH 30%wt	PFSA membrana	Membrana+1%wt KOH
<b>Separador</b>	Diafragma: Zirfon®	Membrana	Membrana
<b>Ánodo/catalizador</b>	Acero inoxidable recubierto con Ni	IrO <sub>2</sub>	Ni o aleaciones NiFeCo
<b>Cátodo/catalizador</b>	Acero inoxidable recubierto con Ni	Nanopartículas Pt/C	Ni
<b>Placas bipolares</b>	Acero inoxidable recubierto con Ni	Titanio recubierto con Pt o Au	Acero inoxidable recubierto con Ni

## Diseño y evaluación de electrolizadores basados en membranas de intercambio aniónico (AEM)

<b>Corriente (mA/cm<sup>2</sup>)</b>	200-500	800-2300	200-1000
<b>Pureza hidrógeno</b>	99.3-9.99	99.999	99.99
<b>Eficiencia(kWh/KgH<sub>2</sub>)</b>	50-78	50-83	57-69
<b>Durabilidad(miles horas)</b>	60	50-80	30
<b>Coste sistema &gt;10MW (\$/KW)</b>	500-1000	700-1400	No disponible

### 3.2 Componentes de una celda de electrólisis AEM

Anteriormente se ha explicado de forma general el funcionamiento y los componentes de una celda de electrólisis AEM, la cual se puede ver en [Figura 18](#). En este apartado se definirán las características y funciones de cada componente y en los siguientes apartados se profundizará en cada uno de ellos.

- **Membrana de intercambio aniónico:** la membrana es el componente clave de la celda. Su función principal es transportar los iones OH<sup>-</sup> del ánodo al cátodo. También actúa como barrera entre las cámaras catódica y anódica para evitar la mezcla de los gases producidos en ambas cámaras. La membrana consiste en un polímero con grupos funcionales de intercambio aniónico, como pueden ser los cationes de amonio cuaternario [26]. El transporte iónico es químico, a diferencia de la electrólisis alcalina convencional que es un transporte físico, de este modo se evita el crossover de los gases, porque la membrana no es porosa. Las características que debe tener una buena membrana de intercambio aniónico son alta conductividad iónica, alta resistencia mecánica y térmica y baja degradación. El objetivo de las investigaciones en esta área es conseguir una membrana con dichas características y con bajo coste.
- **Capa catalítica:** en contacto con la membrana se encuentran las capas catalíticas. Estas están compuestas por los electrocatalizadores, los cuales ayudan a llevar a cabo las reacciones químicas, y el ionómero, polímero orgánico que actúa como aglutinante de los catalizadores además de generar vías de transporte iónico. La cantidad de ionómero utilizado varía la actividad catalítica, por ello es importante conocer la cantidad de ionómero óptima. Cabe destacar que los catalizadores para el cátodo (HER) y ánodo (OER) son diferentes.
- **Membrane electrode assembly (MEA):** la MEA es el conjunto que contiene la membrana y la capa catalítica. El método utilizado para integrar la capa catalítica con la membrana influye en la eficiencia de la celda, por lo que se vuelve importante seleccionar y diseñar un proceso de ensamblado adecuado. Hoy en día existen principalmente dos métodos para ensamblar la MEA. Por un lado, el método CCM (Catalyst-Coated Membrane) en el cual se deposita la capa catalítica directamente en la membrana. Por otro lado, el método CCS (Catalyst-Coated Substrate) en el cual la capa catalítica se deposita sobre la GDL.
- **Capa de difusión de gases (GDL):** la GDL es una capa macroporosa que conduce el agua o electrolito alcalino débil desde la placa bipolar hasta la capa catalítica donde tiene lugar la reacción evacúa el oxígeno e hidrógeno



## Diseño y evaluación de electrolizadores basados en membranas de intercambio aniónico (AEM)

generados en las capas catalíticas después de haber ocurrido la electrólisis. La GDL y la capa catalítica forman el electrodo. En cuanto a los materiales, espumas de Ni y Ti y el papel de Ti son los que mayor estabilidad termodinámica ofrecen, y por lo tanto los más utilizados.

- Placas bipolares: las placas bipolares son las encargadas de abastecer agua/electrolito a la celda. Están formadas por una zona activa que dispone de canales por los que circula el agua/electrolito y se pone en contacto con la MEA. También es necesario que sean conductores eléctricos ya que es el lugar donde se aplica el potencial eléctrico. Se han utilizado distintos materiales para su fabricación, pero el Ni es el más recomendado [27].

### 3.3 Estado del arte de membranas AEM

Como ya se ha mencionado, la membrana de intercambio aniónico es el componente principal en una celda AEM, siendo la encargada del transporte iónico entre las cámaras anódica y catódica, además de separar las dos cámaras evitando el crossover de los gases. La conductividad iónica de la membrana es uno de los factores más influyentes en la producción de hidrógeno y por lo tanto en la eficiencia de la celda. La cantidad de iones transportados es proporcional al hidrógeno producido, por lo que cuanto mayor conductividad tenga la membrana más producción de hidrógeno tendrá lugar. Por todo ello, muchas de las investigaciones se centran en desarrollar unas membranas con alta conductividad iónica, resistencia mecánica y térmica y baja degradación. El mayor problema encontrado hasta ahora es la rápida degradación de la membrana que disminuye la vida útil del electrolizador e imposibilita industrializarlo. En el presente apartado se analizará la composición de las membranas de intercambio aniónico, sus propiedades, condiciones de operación y las membranas comerciales que existen actualmente.

#### 3.3.1 Composición y propiedades

La membrana de intercambio aniónico es un esqueleto polimérico el cual está compuesto por hidrocarburos en la cadena principal, reforzado con grupos funcionales de transporte aniónico. En la cadena principal normalmente se utiliza polisulfona (PSF) o poliestireno (PS), utilizando monómeros de entrecruzamiento como el divinilbenceno (DVB) y grupos funcionales de intercambio aniónico que contienen aminas ( $-\text{NH}_3^+$ ,  $-\text{RNH}_2^+$ ,  $-\text{RN}^+$ ,  $=\text{R}_2\text{N}^+$ ) o grupos fosfonio ( $-\text{R}_3\text{P}^+$ ) [28]. El esqueleto polimérico otorga resistencia mecánica y térmica a la membrana, mientras que el grupo funcional se encarga del transporte de los iones. La síntesis de una membrana con alta conductividad y resistencia mecánica es complicada. Mientras que formando un mayor número de grupos funcionales en el esqueleto polimérico aumenta la conductividad iónica, disminuye la resistencia mecánica debido a la absorción de agua. En ese caso, la membrana se vuelve químicamente inestable debido a los ataques de los iones  $\text{OH}^-$  [29]. Otro problema de las membranas AEM es la degradación del grupo amonio, que se puede producir de dos maneras, por la eliminación de Hofmann o sustitución nucleofílica ( $\text{SN}_2$ ) [30].

La principal función de las membranas de intercambio aniónico es el transporte de los iones  $\text{OH}^-$ . La conductividad de una membrana se mide mediante varios parámetros. En primer lugar, el parámetro IEC (*Ion Exchange Capacity*) describe el número de grupos funcionales por unidad de masa, sus unidades son mol/g. Como se ha

## Diseño y evaluación de electrolizadores basados en

membranas de intercambio aniónico (AEM)

explicado en el párrafo anterior, cuanto mayor sea el número de grupos funcionales mayor será la conductividad de la membrana. En segundo lugar, la conductividad iónica describe la capacidad de conducción de la membrana por unidad de espesor de la misma, sus unidades son S/cm. Cuanto mayor sea la conductividad iónica mejor. Por último, se encuentra el parámetro resistencia específica del área, conocido con por sus siglas en inglés ASR (*Area-Specific Resistance*), este parámetro describe la resistencia por unidad de área, sus unidades son  $\Omega\text{cm}^2$  y su fórmula se describe en la Ecuación 15.

$ASR = \text{Resistencia membrana} \cdot \text{Area}$  (Ecuación 15)

Cabe destacar que la conductividad iónica y la resistencia específica de área están relacionadas como se puede ver en la Ecuación 16, siendo inversamente proporcionales. Con la Ecuación 16 se puede calcular el espesor máximo que debe de tener una membrana con una conductividad y resistencia específica. Por ejemplo, si se quiere conseguir una membrana con una conductividad iónica de 50 mS/cm y una resistencia de área específica de 0.07  $\Omega\text{cm}^2$ , el espesor máximo de la membrana será 35  $\mu\text{m}$ . Hoy en día es posible conseguir membranas finas, pero al disminuir el espesor de estas, el crossover de gases aumenta y disminuye la resistencia mecánica.

$\text{Conductividad iónica} = \frac{\text{Espesor}}{ASR}$  (Ecuación 16)

Con el objetivo de mejorar la degradación de la membrana, hay numerosos estudios relacionados con el desarrollo y optimización de las mismas. En la Figura 23 se puede ver la estructura química de una de las membranas desarrolladas. El esqueleto polimérico es PSF y se insertan distintos grupos catiónicos ( $X^+$ ) en la posición del bencilo. Los grupos catiónicos son los encargados de transportar los aniones. La estabilidad química de la membrana fue medida aplicando una densidad de corriente de 200  $\text{mA}/\text{cm}^2$  y un voltaje de 2.4V durante 6h. Después del ensayo se concluyó que la pérdida de eficiencia se debía a la degradación del esqueleto polimérico. La degradación podría ser consecuencia de la proximidad de los grupos catiónicos al esqueleto polimérico [31]. La incorporación de grupos metilo espaciadores podría ser la solución para mitigar la eliminación de Hofmann. En otras investigaciones se ha visto que la estabilidad puede mejorarse notablemente uniendo los grupos catiónicos a los grupos alquilo del esqueleto polimérico, con lo que también se evitaría la eliminación de Hofmann [32].

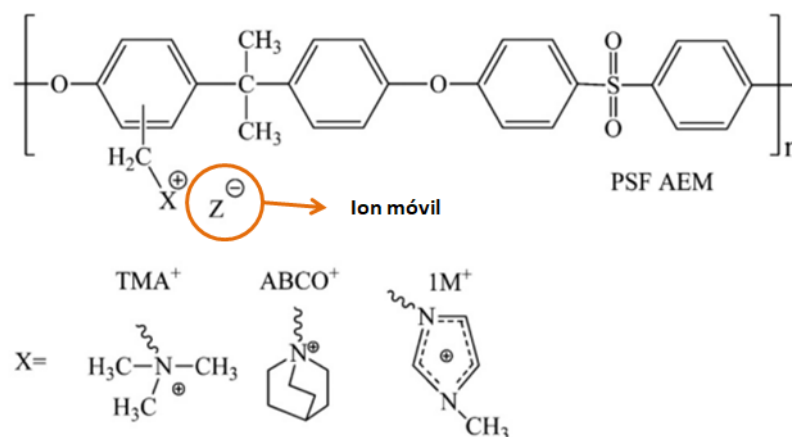


Figura 23: Membrana de intercambio aniónico de PSF con grupos cuaternarios amina y diferentes grupos imidazolios [33]

## Diseño y evaluación de electrolizadores basados en

membranas de intercambio aniónico (AEM)

Las sales de amonio cuaternario (AC) basadas en estructuras espirocíclicas (N-spirocyclic quaternary ammonium) han ofrecido potencial para mejorar la estabilidad en medio alcalino. Para introducir el catión AC espirocíclico en el polímero, se ha realizado un proceso de ciclo-policondensación, el cual ancla el catión en la cadena polimérica, como se puede ver en la Figura 24. Se ha comprobado que este tipo de membranas tienen alta estabilidad térmica y alcalina. La membrana no se degradó después de sumergirla en una disolución 1 M KOH a 80°C durante 1800 h y consiguió conductividades de hasta 0.12 S/cm [34]. Por lo tanto, se demuestra que el uso de espiro-iones crea una nueva clase de membranas con alta estabilidad alcalina y conductividad.

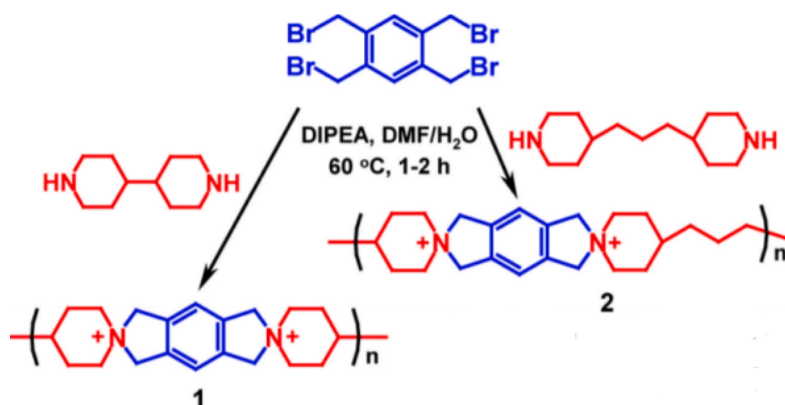


Figura 24: Síntesis de membrana mediante un proceso de ciclo-policondensación [35]

Las membranas en PEM son mucho más estables y se degradan menos que las AEM, por lo que éste es un problema que hace complicado el desarrollo industrial de los electrolizadores AEM en este momento. Para solucionarlo es necesario entender cómo se degradan las membranas. Los iones  $\text{OH}^-$  atacan tanto al esqueleto polimérico como a los grupos funcionales, descomponiéndolos. Por un lado, al atacar los esqueletos poliméricos, estos se rompen reduciendo el peso molecular, Figura 25. Como consecuencia, la membrana se vuelve más frágil. Este fenómeno ocurre especialmente en presencia de grupos éter [35], muy presente en polímeros de bajo coste como PEEK o PESU, es por ello que hay que evitarlos.

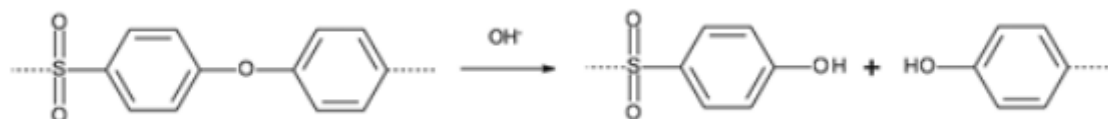


Figura 25: degradación alcalina del esqueleto polimérico [35]

Por otro lado, la degradación de los grupos funcionales no afecta a las propiedades mecánicas de la membrana, pero sí reduce la conductividad iónica. En cuanto a los grupos funcionales más comunes, iones amonio cuaternario, la degradación principalmente ocurre por las reacciones de sustitución nucleofílicas, en las cuales los iones  $\text{OH}^-$  reaccionan con grupos metilo para formar alcoholes o metileno para formar trimetil amina, Figura 26.

## Diseño y evaluación de electrolizadores basados en membranas de intercambio aniónico (AEM)

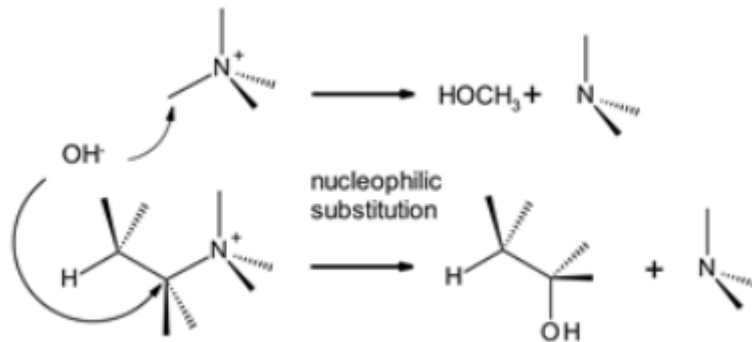


Figura 26: degradación alcalina de grupos funcionales amonio cuaternario [35]

Aún sigue sin estar claro como evaluar la estabilidad alcalina de las membranas AEM. Actualmente, las membranas se sumergen en soluciones alcalinas para realizar los ensayos. En general, parece que la degradación aumenta con la concentración de iones  $\text{OH}^-$  en la membrana.

Además de una alta conductividad y baja degradación, la membrana necesita cierta resistencia mecánica. Los esfuerzos mecánicos que tiene que soportar se deben al ensamblado de la celda y a la diferencia de presiones entre la cámara catódica y anódica. Por un lado, como se ha explicado anteriormente, el ensamblado de una celda AEM se realiza apilando todos los componentes para posteriormente unirlos con pernos. Debido a la fuerza de apriete de los pernos se generan esfuerzos en todos los componentes, incluido en la membrana. Por otro lado, el electrolizador AEM permite suministrar hidrógeno a alta presión, como consecuencia, la membrana al separar las cámaras catódica y anódica está sometida a una diferencia de presión que genera tensión en la misma. En conclusión, la membrana debe tener la resistencia mecánica suficiente para soportar los esfuerzos a los que está sometida.

### 3.3.2 Membranas comerciales

Como se ha visto en el apartado anterior hay investigaciones centradas en desarrollar nuevas membranas, sin embargo, en muchos de los artículos científicos se investigan las propiedades de membranas comerciales ya existentes. Las membranas de intercambio aniónico más utilizadas son Fumasep® FAA-3, Sustainion® 37-50, Tokuyama A201, Aemion™ y Orion AMX™<sup>1</sup>. Todas las membranas son suministradas en su forma bromhídrica o clorhídrica, por lo que es necesario reemplazar los aniones  $\text{Br}^-$  o  $\text{Cl}^-$  por  $\text{OH}^-$  antes de incorporar la membrana en la celda. Generalmente esto se consigue sumergiendo la membrana en una disolución de  $\text{NaOH}$  o  $\text{KOH}$  durante 24-48 h. En este apartado se dará información de los fabricantes de las membranas y se comentarán las características de cada membrana para luego compararlas entre sí.

#### 3.3.2.1 Membrana Fumasep® FAA-3

Fumatech es una empresa alemana del grupo BWT que lleva investigando y produciendo membranas para pilas de combustible y electrolizadores durante más de 25 años. La compañía está ubicada en la ciudad de Bietigheim-Bissingen, en el estado de Baden-Wurtemberg. La membrana de intercambio aniónico que fabrican es la Fumasep® FAA-3, con un espesor de 50  $\mu\text{m}$ . El esqueleto polimérico está formado de

Diseño y evaluación de electrolizadores basados en

membranas de intercambio aniónico (AEM)

poliéter éter cetona (PEEK), un polímero orgánico termoplástico semicristalino con excelentes propiedades de resistencia mecánica y química a elevadas temperaturas. Los grupos funcionales son grupos amonio cuaternario. Las dimensiones de la membrana son de 20 cm x 30 cm, aunque se pueden solicitar dimensiones mayores. El precio de una unidad es de 50 €, el más bajo entre las membranas comerciales.

En un estudio en el cual utilizaron esta membrana, en condiciones de 1 M KOH como electrolito y Pt/C y IrO<sub>2</sub> como catalizadores, se consiguió una densidad de corriente de 1.5 A/cm<sup>2</sup> a 2 V [36]. En cuanto a la estabilidad alcalina, según algunos estudios realizados, al mantener una densidad de corriente de 1 A/cm<sup>2</sup> a lo largo del tiempo la membrana FAA-3 se degrada 200 µV/h, siendo la velocidad de degradación más alta entre las membranas comerciales.

### 3.3.2.2 Membrana Sustainion® 37-50

La compañía Dioxide Materials, ubicada en Florida (EEUU), fabrica las membranas de intercambio aniónico Sustainion®. La empresa fue fundada en 2009 por el profesor Richard Masel y actualmente en ella trabajan 9 personas. La membrana está basada en el poli(4-vinilbencil cloruro-estireno) [37] con grupo funcional imidazolio 1-bencil-2,3,4,5-tetrametilo, debido a que son los grupos funcionales más estables en ambiente alcalino de la serie de iones imidazolio 1-bencilo [38], la estructura química se puede ver en la Figura 27. El código de producto X37-50 indica el ratio molar del copolímero 4-vinilbencil-cloruro (37%) y el espesor de la membrana (50 µm).

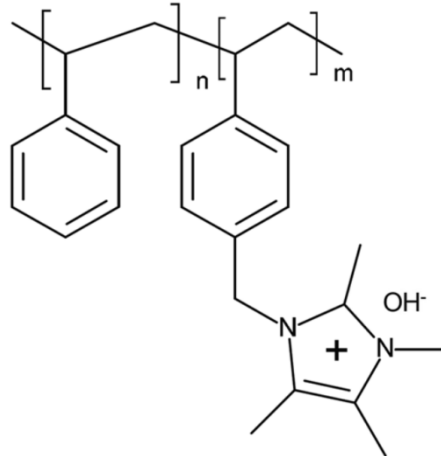


Figura 27: Estructura química de la membrana Sustainion [42]

Se ha visto que es necesario entrecruzar la estructura polimérica para reducir el hinchazón [39]. Como es un polímero basado en poliestireno, es frágil en su forma sólida. Es por ello por lo que la compañía también suministra la membrana reforzada para poder utilizarla en condiciones de alta presión. El precio de una unidad (30 cmx30 cm) es de 231\$, mientras que reforzada con teflón es de 340 \$ .

En un ensayo de electrólisis, con una celda compuesta con la membrana Sustainion 37-50 y NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> como catalizador en el ánodo y NiFeCo en el cátodo se obtuvo una densidad de corriente de 1 A/cm<sup>2</sup> a 1.9 V durante 2000 h [40].

Diseño y evaluación de electrolizadores basados en membranas de intercambio aniónico (AEM)

### 3.3.2.3 Membrana Tokuyama A201

Tokuyama es una gran empresa japonesa que lleva 100 años produciendo productos químicos. En su catálogo se encuentra la membrana de intercambio aniónico Tokuyama A201. El espesor de la membrana es de 28  $\mu\text{m}$ , siendo la de menor espesor de todas las analizadas. En cuanto a su estructura química, solamente se conoce que los grupos funcionales son amonio cuaternario. Actualmente la membrana no se encuentra disponible en su catálogo.

### 3.3.2.4 Membrana Aemion™

Ionomr es una compañía canadiense, ubicada en Vancouver, que desarrolla y produce membranas de intercambio iónico para pilas de combustible y electrolizadores. La empresa se fundó en 2015 y actualmente su plantilla consta de 40 empleados. Aemion™ es la membrana de intercambio aniónico que fabrican. El esqueleto polimérico es polibencimidazol metilado. La degradación de dicho polímero ocurre debido al ataque de los hidróxidos a la posición C2 de la fracción de imidazolios. La estabilidad alcalina puede mejorarse aumentando la densidad de electrones en C2. Esto puede conseguirse cambiando el enlace 2-fenilo por un grupo más largo, de este modo las cargas positivas de dos iones imidazolios colindantes son estabilizados por dos anillos fenilo [41]. Aunque no se conoce la estructura exacta de la membrana se puede ver en la Figura 28 un ejemplo de un polímero similar.

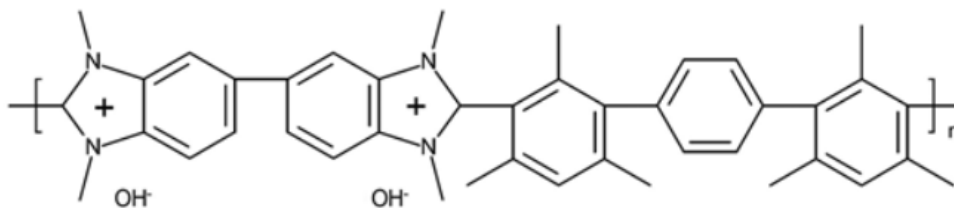


Figura 28: Estructura polímero HMT-PDMBI (hexametilterfenil-polidimetilbenzimidazol) [42]

Recientemente se han llevado a cabo estudios de la membrana Aemion [43]. Se ha obtenido una densidad de corriente de 500  $\text{mA}/\text{cm}^2$  a 1.7 V con electrolito 1 M KOH a 50°C. Esta membrana destaca por ofrecer la mayor conductividad iónica.

### 3.3.2.5 Membrana Orion AMX™1

Orion Polymer es una start-up estadounidense que fabrica membranas e ionómeros. Orion AMX™1 es la membrana de intercambio aniónico que fabrican. Las dimensiones de la membrana en venta son de 10x 10 cm y un espesor de 35  $\mu\text{m}$ . El precio de una unidad es de 450 \$. La membrana fue desarrollada por el grupo de investigación del profesor Chulsung Bae en el Instituto Politécnico de Rensselaer. La síntesis de la membrana parece sencilla y fácil de escalar. Sin embargo, el polímero utilizado, es relativamente caro (8\$/g). La estructura de la membrana ha sido diseñada para evitar la degradación del esqueleto polimérico ya que no contiene grupos éter, los cuales han sido identificados como los encargados de la degradación en algunas membranas AEM. La longitud de la cadena de enlace, a la cual se une el grupo amonio cuaternario, ha sido diseñada con gran longitud debido a que las cadenas mayores mejoran la

Diseño y evaluación de electrolizadores basados en

membranas de intercambio aniónico (AEM)

movilidad de los iones y la estabilidad alcalina. La estructura de la membrana Orion AMX<sup>TM1</sup> se puede ver en la Figura 29.

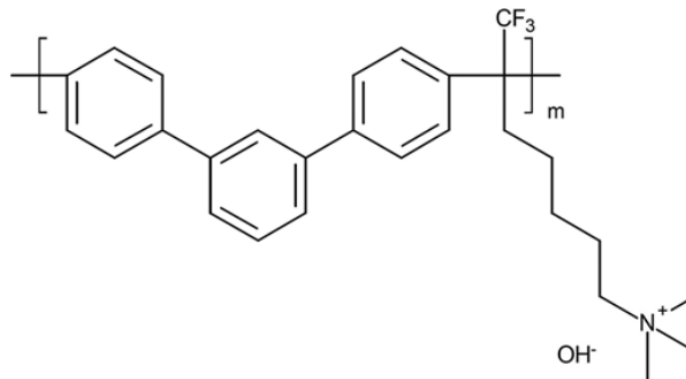


Figura 29: Estructura química de la membrana Orion AMX<sup>TM1</sup> [35]

Según un estudio reciente realizado por el centro nacional de energías renovables de EEUU (NREL), en el cual han sido comparadas 50 membranas AEM, la membrana Orion AMX<sup>TM1</sup> ha sido la única que no se ha degradado y ha mantenido sus propiedades después de 1000h [44].

### 3.3.2.6 Estudio comparativo de membranas comerciales

Después de conocer las características y estructuras de las principales membranas AEM comerciales, en el presente apartado se van a comparar entre sí. La mayoría de la información se ha obtenido de las fichas de cada membrana. Sin embargo, dichos datos no son los más adecuados para comparar las propiedades de las membranas ya que no se conoce en qué condiciones se han medido dichas propiedades. Es decir, las membranas operan de distinta manera dependiendo de la temperatura, concentración de electrolito, electrocatalizadores etc. Como consecuencia, para realizar una comparación adecuada es necesario que las membranas se estudien en las mismas condiciones. Cabe destacar que hasta ahora no se han realizado muchos estudios de este tipo, en la mayoría de las investigaciones, se estudian las propiedades de una única membrana. Es por ello que, a continuación, se van a recopilar los resultados obtenidos en dos estudios comparativos y la información que los fabricantes ofrecen de las membranas.

En el estudio realizado por Richard Masel, fundador de Dioxide Materials [40], se han comparado las membranas Fumasep<sup>®</sup> y Sustainion<sup>®</sup>. Para la construcción de la celda de electrólisis, en el cátodo se han utilizado nanopartículas de NiFeCo como catalizadores depositadas en una GDL de papel de carbón utilizando como ionómero Nafion, mientras que en el ánodo los catalizadores eran NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> depositados en una malla de acero inoxidable con el mismo ionómero. El electrolito utilizado es 1 M KOH. Por un lado, se ha realizado un estudio de degradación en el cual se ha mantenido la corriente de la celda a 1 A/cm<sup>2</sup> y se ha medido el potencial a lo largo del tiempo. En los resultados obtenidos, Figura 30, se puede ver claramente que la membrana Sustainion<sup>®</sup> apenas se degrada mientras que la membrana Fumasep<sup>®</sup> sí. El incremento de potencial medio de la membrana Sustainion<sup>®</sup> a lo largo de las 1950 h de ensayo es de 5 µV/h, en comparación con los 200 µV/h de la membrana Fumasep<sup>®</sup>. También se han medido las corrientes de fuga en ambas membranas, siendo 1 µA/cm<sup>2</sup> en la membrana Sustainion<sup>®</sup> y 200 µA/cm<sup>2</sup> en la Fumasep<sup>®</sup>. Por otro lado, se ha obtenido la

Diseño y evaluación de electrolizadores basados en

membranas de intercambio aniónico (AEM)

curva de polarización de las celdas para comparar el funcionamiento de las membranas. En la Figura 30 se puede ver que con la celda con la membrana Sustainion® se obtiene más corriente para un mismo potencial, es decir, para una misma potencia se obtendrá más hidrógeno.

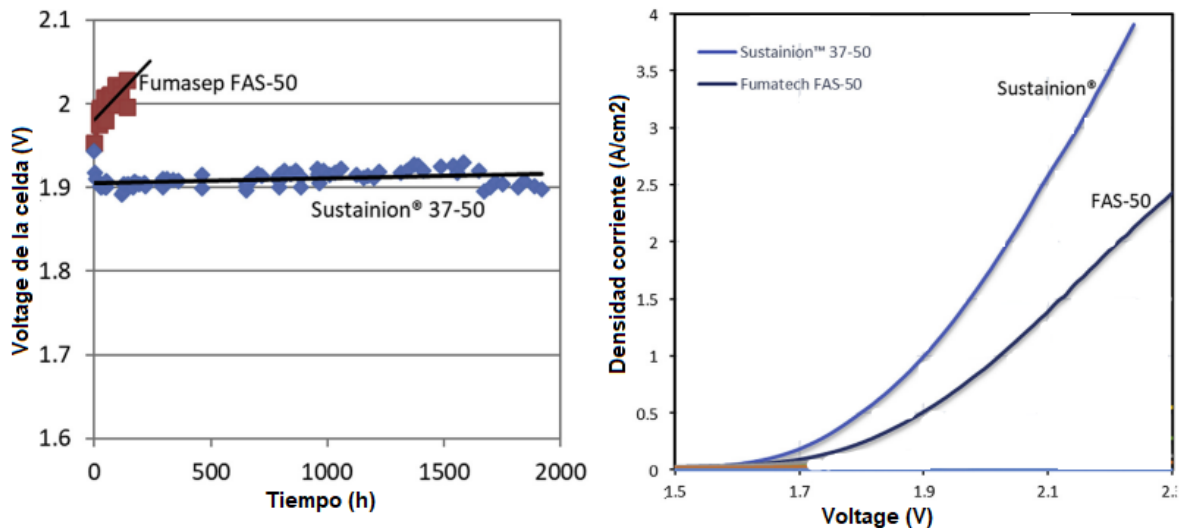


Figura 30: Degradación y curva de polarización de las membranas Fumasep® y Sustainion® [40]

En un estudio realizado por D.G. Bessarabov [45], se han comparado las membranas Sustainion®, Aemion™ y Tokuyama A-201. Al igual que en el estudio anterior, se han utilizado catalizadores  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  sobre papel de fibra de Ni en el ánodo y  $\text{NiFeCo}$  sobre papel de fibra de acero en el cátodo para fabricar las MEAs, sobre las que se han realizado los ensayos. Concretamente, el objetivo de este estudio ha sido comparar las curvas de polarización de las celdas con las diferentes membranas. En la Figura 31 se puede ver el resultado obtenido a  $60^\circ\text{C}$  y con electrolito 1 M KOH, donde a bajas corrientes la membrana A-201 es mejor, mientras que a partir de  $1 \text{ A/cm}^2$  la Sustainion® presenta el mejor resultado.

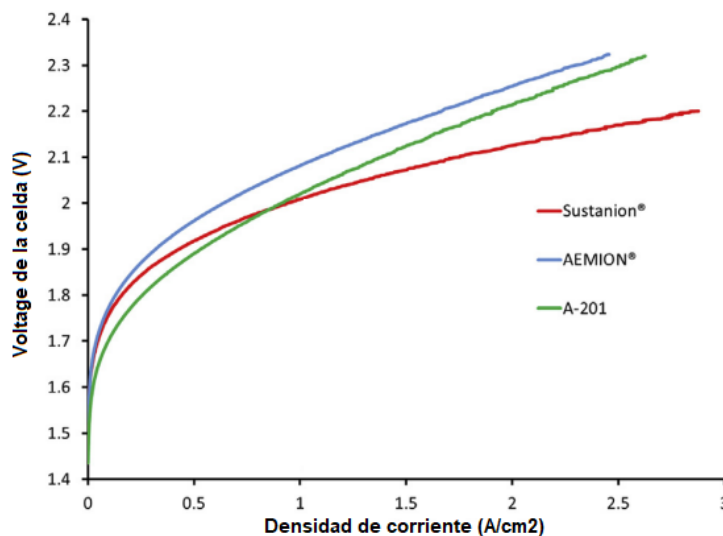


Figura 31: Curva de polarización de las membranas Sustainion®, Aemion® y Tokuyama A201 [45]



## Diseño y evaluación de electrolizadores basados en

### membranas de intercambio aniónico (AEM)

En conclusión, basándose en los anteriores resultados, la membrana Sustainion® es la mejor de las membranas comerciales actuales, ya que presenta la mejor curva de polarización y estabilidad alcalina, incluso parecida a la degradación de una membrana de un electrolizador PEM. En la Figura 32 se puede ver claramente el rendimiento de cada membrana en las distintas condiciones de operación. Sin embargo, no se pueden sacar conclusiones definitivas debido a que no se ha encontrado ningún estudio comparativo con la membrana Orion AMX™<sup>1</sup>, la cual parece ser la que mejor estabilidad alcalina presenta. Además, en estos estudios no se ha tenido en cuenta el precio de la membrana y la complejidad de su fabricación, dos parámetros importantes para un futuro escalado de la fabricación y precio competitivo del electrolizador AEM. Por ello, a continuación, en la Tabla 4 se presentan las características de cada membrana, información obtenida tanto de distintos estudios como de los propios fabricantes.

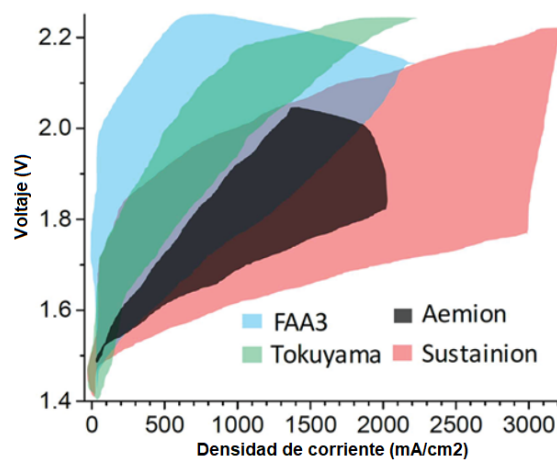


Figura 32: Rendimiento de las membranas en distintas condiciones de operación [46]

Diseño y evaluación de electrolizadores basados en membranas de intercambio aniónico (AEM)

Tabla 4: Membranas AEM comerciales y sus propiedades

Membrana	Fabricante	País	Espesor (µm)	IEC (meq/g)	Conductividad iónica (mS/cm)	ASR (Ωcm <sup>2</sup> )	Tensión de rotura (MPa)	Degradación (µV/h)
<b>Fumasep®FAA3</b>	Fumatech	Alemania	50 <sup>a</sup>	1.85 <sup>a</sup>	40 <sup>a</sup>	0,3-0,5 <sup>a</sup>	25-40 <sup>a</sup>	200 [40]
<b>A201</b>	Tokuyama	Japón	28 <sup>a</sup>	1.8 <sup>a</sup>	42 <sup>a</sup>	-	96 [47]	[42]
<b>AEMION™</b>	Ionomr	Canada	50 <sup>a</sup>	2.1-2.5 <sup>a</sup>	>80 <sup>a</sup>	0.13 <sup>a</sup>	60 <sup>a</sup>	-
<b>Sustainion®</b>	Dioxide Materials	EEUU	50 <sup>a</sup>	-	80 [40]	0.045 (1M KOH) [40]	Se agrieta en seco	5 [40]
<b>Orion™1</b>	Orion Polymer	EEUU	35 <sup>a</sup>	2.19 <sup>a</sup>	>60 <sup>a</sup> 54 [49]	-	30 [49]	Muy baja <sup>a</sup>

<sup>a</sup>información del fabricante

Diseño y evaluación de electrolizadores basados en membranas de intercambio aniónico (AEM)

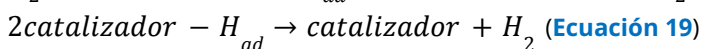
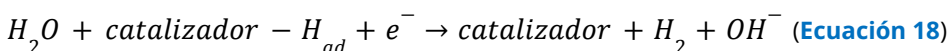
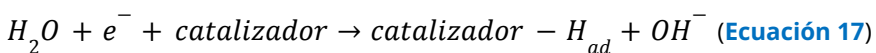
### 3.4 Estado del arte de los electrocatalizadores en AEM

Como se ha explicado anteriormente, los electrocatalizadores son partículas que aceleran las reacciones reduciendo la energía de activación, en este caso de la electrólisis. En una celda AEM se encuentran en la capa catalítica aglutinados con un ionómero. Una de las ventajas de la electrólisis AEM es la posibilidad de utilizar metales no nobles, también denominados en la bibliografía como libres de platino, a diferencia de la tecnología PEM, que reduce el coste del electrolizador considerablemente. El desarrollo de catalizadores que no sean de metales nobles, tanto para el HER como para el OER, es crucial para reducir el coste de la electrólisis AEM. El reto consiste en optimizar la composición química, la estabilidad y la actividad de estos materiales. Debido a la actividad específica de los metales que no son del PGM (*Platinum Group Metals*), relativamente baja en comparación con la de los metales nobles, se requieren grandes cargas de catalizador, lo que conlleva grandes pérdidas de resistencia óhmica.

En el presente apartado se llevará a cabo un estudio del arte sobre los avances realizados en los electrocatalizadores tanto del ánodo como del cátodo.

#### 3.4.1 Electrocatalizadores en el cátodo

En el cátodo se produce la reacción de evolución de hidrógeno (HER). Se sabe que la cinética de HER es lenta en condiciones alcalinas (en comparación con un pH bajo), especialmente en metales sin PGM. La cinética de HER es dos o tres órdenes de magnitud menor a pH altos en la electrólisis AEM en comparación con las condiciones PEM. La HER en medios alcalinos comienza con la disociación inicial de agua y la formación de intermediarios de hidrógeno ( $H_{ad}$ ) en el paso Volmer **Ecuación 17**, seguido del paso electroquímico de Heyrovsky **Ecuación 18**, o del paso químico de recombinación de Tafel **Ecuación 19**.

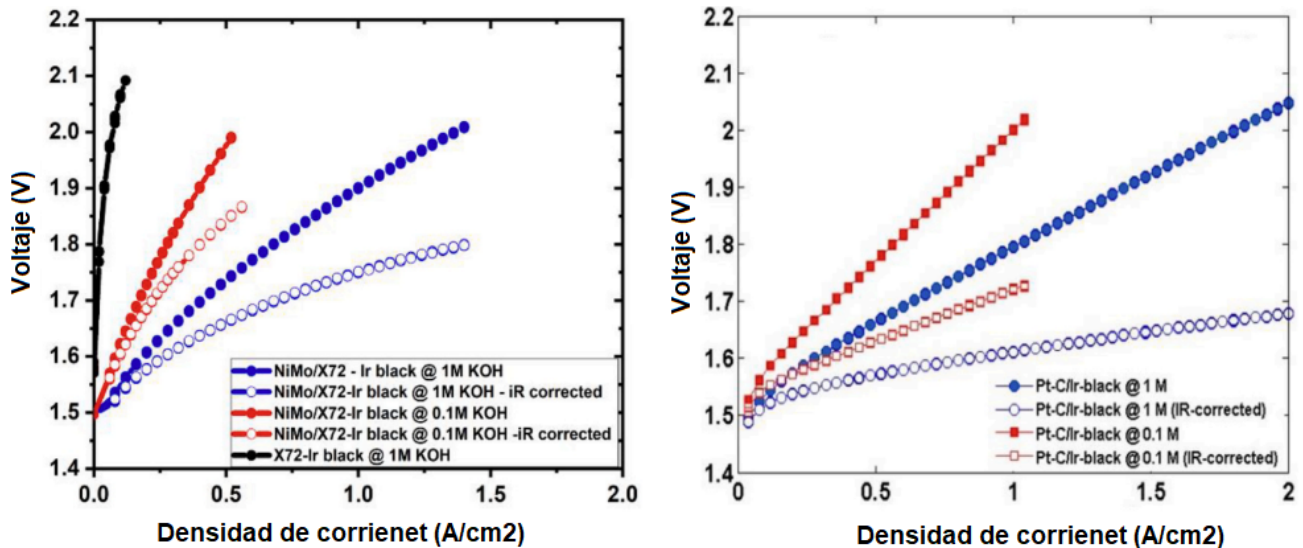


En los estudios realizados hasta el momento,  $CuCoO_x$ , aleaciones de Ni y grafeno se han utilizado como catalizadores en el cátodo. Entre todos ellos, el Ni puede considerarse como el más prometedor, aunque la actividad catalítica sigue siendo menor que la conseguida con metales nobles. En un estudio se utilizó Ni con una carga de  $2 \text{ mg/cm}^2$  y se obtuvo una densidad de corriente de  $100 \text{ mA/cm}^2$  a  $1.99 \text{ V}$  [50]. Para mejorar la actividad del Ni se combina con otros metales como Mo, Fe o Cr. Una aleación de NiMo en el cátodo y NiFe en el ánodo fueron utilizadas en un estudio [51]. Tanto en el ánodo como en el cátodo se utilizó una carga alta,  $40 \text{ mg/cm}^2$ , con la que se obtuvo una densidad de corriente de  $400 \text{ mA/cm}^2$  a  $1.8 \text{ V}$  a  $70^\circ\text{C}$  con agua destilada como electrolito. En otro estudio, se sintetizaron nanoplacas de  $Ni_{0.9}Mo_{0.1}$  ( $5 \text{ mg/cm}^2$ ) para el cátodo y se comparó el resultado con el obtenido con nanopartículas de Pt ( $1 \text{ mg/cm}^2$ ). La estructura de esponja de la aleación NiMo ( $5 \text{ mg/cm}^2$ ) se cree que tiene un área específica superficial mayor [52]. Con la aleación NiMo/X72 se consiguió una densidad de corriente de  $1 \text{ A/cm}^2$  a  $1.9 \text{ V}$  en  $1 \text{ M KOH}$ , mientras que con

Diseño y evaluación de electrolizadores basados en

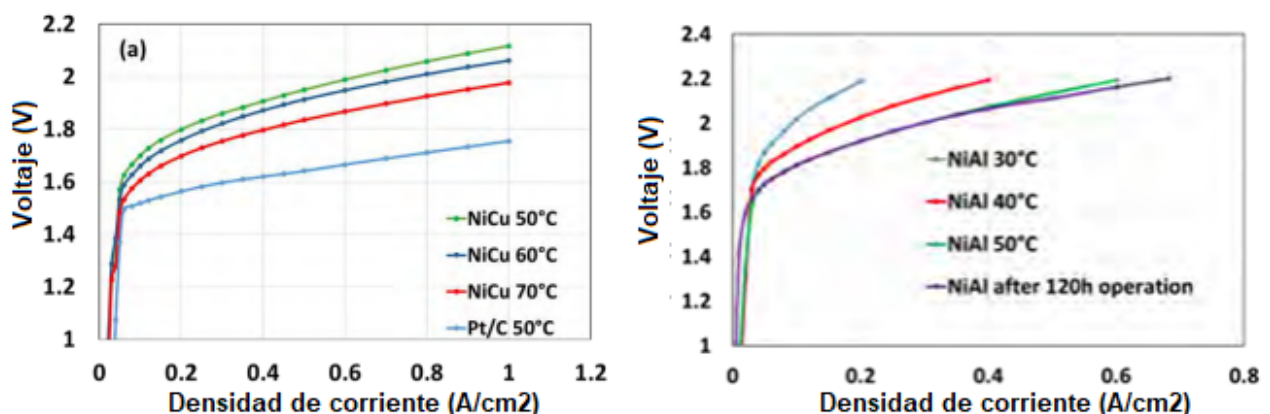
membranas de intercambio aniónico (AEM)

las partículas de Pt dicha densidad de corriente se ha conseguido a 1.8 V, siendo un rendimiento parecido, [Figura 33](#). El resultado de dicho estudio sugiere que la aleación NiMo es la más prometedora para la reducción del agua. Aunque se haya demostrado que se pueden conseguir buenos rendimientos con metales no nobles aún se requiere seguir investigando y desarrollando nuevos electrocatalizadores, sobre todo para en un futuro poder llevarlos a la práctica.



**Figura 33:** curvas de polarización con catalizadores NiMo (izquierda) y Pt (derecha) [52]

En el proyecto europeo ANIONE, el cual tiene como objetivo desarrollar un electrolizador AEM de 2 kW con una producción de 0.4 Nm<sup>3</sup>/h, se están realizando diversos estudios para desarrollar catalizadores con metales no nobles. Han desarrollado distintas aleaciones de Ni. En la [Figura 34](#) se pueden ver las curvas de polarización de celdas AEM con aleaciones de NiCu y NiAl como electrocatalizadores. La aleación de NiCu (1 A/cm<sup>2</sup> a 2.1 V, 50°C) es mejor que la NiAl (0.6 A/cm<sup>2</sup> a 2.2 V, 50°C). A lo largo del proyecto se ha visto que la aleación de NiMo es la que mejor resultado ha dado.



**Figura 34:** Curvas de polarización con catalizadores en el cátodo de NiCu y NiAl [53]

Además de la actividad catalítica hay que tener en cuenta la durabilidad del catalizador. En muchos casos el catalizador demuestra muy buena actividad catalítica pero una alta degradación, lo que no lo hace adecuado para el uso en la electrólisis.

Diseño y evaluación de electrolizadores basados en membranas de intercambio aniónico (AEM)

En el proyecto ANIONE se han realizado ensayos de durabilidad, en los que se ha sometido la celda a distintas corrientes durante 30 horas a 60°C. Cuando la MEA está formada por Pt en el cátodo y NiFe en ánodo no se observa ninguna degradación, mientras que, si el cátodo estaba compuesto por NiCu sí, como se puede ver en la Figura 35. Por ello, la degradación y, por lo tanto, la pérdida de eficiencia se relaciona con el cátodo en este caso.

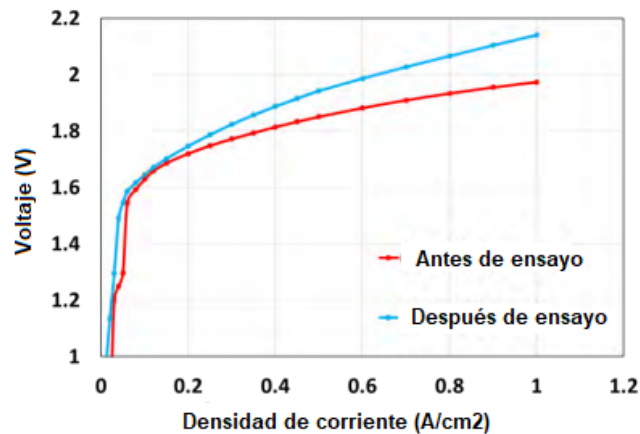
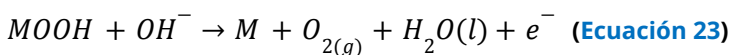
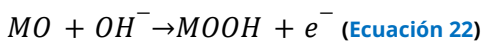
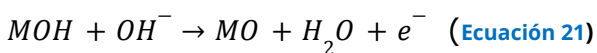
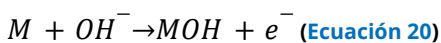


Figura 35: Curvas de polarización con cátodo NiCu y ánodo NiFe antes y después de un ensayo de durabilidad [53]

### 3.4.2 Electrocatalizadores en el ánodo

En el ánodo se produce la denominada reacción de evolución de oxígeno (OER), siendo una reacción con una cinética más lenta y sobrepotencial más alto que la reducción del agua. Por esta razón, la mayoría de los estudios sobre la electrólisis AEM se centran en optimizar los catalizadores del ánodo. En la reacción se consumen los aniones OH<sup>-</sup> en múltiples pasos como se puede ver en las ecuaciones Ecuación 20, Ecuación 21, Ecuación 22 y Ecuación 23, donde M es el catalizador.



La OER requiere la transferencia de cuatro electrones por molécula de O<sub>2</sub>, mientras que para la reacción HER sólo es necesario transferir dos electrones para la formación de una sola molécula de H<sub>2</sub>. Esto da lugar a una cinética de OER intrínsecamente lenta, a una contribución significativa al voltaje de la celda y, en muchos casos, a un mecanismo más complejo, ya que cuatro iones de OH tienen que participar en el ciclo catalítico. Cuando el agua de alimentación contiene un electrolito como el KOH, éste ayuda a la reacción al suministrar OH a los sitios activos. En el caso de la tecnología AEM, la única fuente de OH es el ionómero conductor de iones.

Diseño y evaluación de electrolizadores basados en

membranas de intercambio aniónico (AEM)

Entre los catalizadores más prometedores se encuentran las aleaciones de Ni, óxidos de Co o grafeno, que han demostrado tener alta actividad y estabilidad. En un estudio se examinó el rendimiento de diferentes catalizadores de metales no nobles [54]. Para el ensayo, el cátodo se ha sintetizado con una carga de Pt de 3 mg/cm<sup>2</sup>. En la Figura 36 se puede ver que el catalizador con más actividad es NiCoO<sub>x</sub>Fe, llegando a densidades de corriente de 900 mA/cm<sup>2</sup>. Los autores también descubrieron que el óxido Ni-Co presentaba la mayor conductividad eléctrica, con lo que concluyeron que podría tener relación con la actividad catalítica.

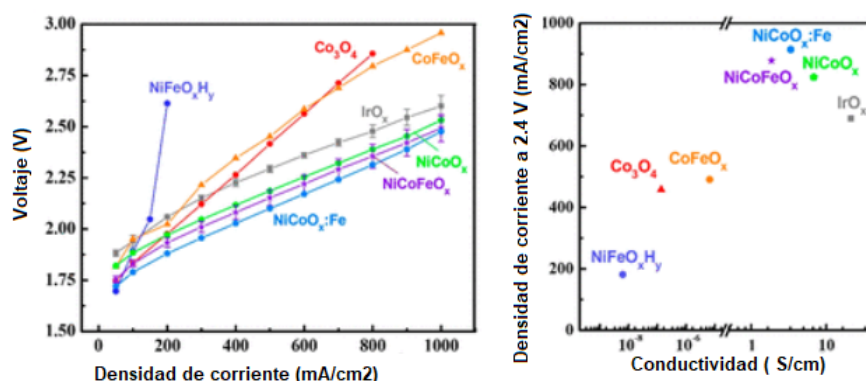


Figura 36: Curva de polarización con distintos catalizadores en el ánodo (izquierda) y densidad de corriente a 2.4 V vs conductividad de los catalizadores (derecha) [54]

En otros trabajos de investigación, se han conseguido buenos resultados con la aleación NiFe. Por un lado, un estudio utilizó catalizadores NiFeO<sub>x</sub> en el ánodo obteniendo una densidad de corriente de 650 mA/cm<sup>2</sup> a 2 V; sin embargo, presentaban una baja durabilidad en un ensayo de 500 h [55]. Por otro lado, se ha comprobado que los hidróxidos dobles en capas a base de NiFe (NiFe-LDH) son buenos catalizadores para el ánodo [56], consiguiendo una densidad de corriente de 1 A/cm<sup>2</sup> a 1.59 V. Dicha eficiencia es la mejor obtenida hasta el momento por un catalizador de metal no noble. Además, cabe destacar que en el proyecto ANIONE en todos los casos el ánodo está compuesto por una aleación de NiFe.

### 3.5 Estado del arte de ionómeros

Los ionómeros son polímeros orgánicos que actúan como aglutinante de los electrocatalizadores, además de conducir los iones entre la membrana y la parte activa de la capa catalítica. Por ello, la conductividad iónica (IEC) es un parámetro crucial para evaluar la eficiencia del ionómero. Cuantos más grupos de intercambio de iones tenga el polímero mayor será la conductividad iónica. Sin embargo, el exceso de estos grupos genera que el ionómero absorba más agua, y como consecuencia que se disuelva en el electrolito. Encontrar un "cross-linker" adecuado que dote al ionómero de estabilidad mientras mantiene la conductividad iónica es necesario para un futuro uso comercial. Para la tecnología AEM no hay un ionómero estándar, a diferencia del Nafion® en PEM. El polímero polisulfona (PSF) es uno de los más utilizados, ya que presenta una alta estabilidad térmica y química, con un bajo precio [57]. También existen ionómeros comerciales los cuales muchos de ellos están

Diseño y evaluación de electrolizadores basados en

membranas de intercambio aniónico (AEM)

fabricados por las mismas compañías que fabrican membranas AEM: Fumion FAA-3 (Fumatech), Aemion™ (Ionomr), AS-4 (Tokuyama) o I<sub>2</sub> (Acta Spa).

La proporción de ionómero y catalizadores en la capa catalítica es muy importante debido a que tiene influencia en el funcionamiento y rendimiento de la celda de electrólisis. Es por ello por lo que dicha proporción debe ser optimizada para cada caso. En un estudio se investigó el efecto de dicha proporción con el ionómero I<sub>2</sub> [58]. El porcentaje de ionómero variaba entre 9-33% y se concluyó que la mayor eficiencia se conseguía con el menor porcentaje. Si la proporción de ionómero se bajaba del 9% se formaban fisuras en la capa catalítica. En otro estudio se optimizó el contenido del ionómero FAA-3-Br en una MEA compuesta por IrO<sub>2</sub> en el ánodo y Pt/C en el cátodo, obteniendo la mejor eficiencia con un porcentaje del 20%, en la Figura 37 se puede ver el resultado. Dicha proporción es la óptima porque se consigue la morfología porosa apropiada para la difusión de los reactivos y productos. Con porcentajes mayores al óptimo el ionómero empieza a cubrir los catalizadores y como consecuencia estos se desactivan, por otro lado un exceso de ionómerobloquea los poros que proporcionan una vía a los reactivos y productos, como consecuencia, la eficiencia de la celda empeora.

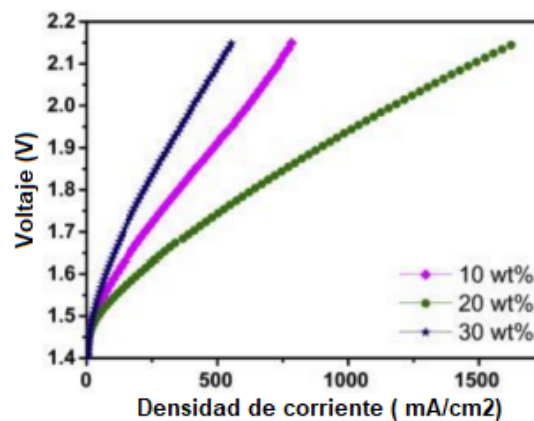


Figura 37: curvas de polarización variando porcentaje de ionómero [57]

### 3.6 Estado del arte capa de difusión de gases (GDL)

Los electrodos en AEM están compuestos por la capa catalítica depositada sobre una capa de difusión de gases (GDL), aunque los catalizadores pueden estar directamente sobre la membrana. La capa de difusión de gases tiene distintas funciones: sirve de apoyo a la capa catalítica, conduce los iones entre la placa bipolar y la capa catalítica, polariza los catalizadores para activar las reacciones y realiza la conducción de los gases generados hasta el exterior de la celda.

Las capas de difusión de gases pueden ser distintas en el ánodo y cátodo. Por un lado, en el ánodo se han utilizado GDLs de papel de carbono, papel de Ti, acero inoxidable o espuma de Ni. El Ti y el Ni han demostrado tener una alta estabilidad termodinámica como GDLs en medio alcalino. El carbono no es adecuado si se busca una vida útil larga, debido a que los iones OH<sup>-</sup> lo degradan. Por otro lado, en el cátodo se pueden utilizar carbono, Ni o Ti. [59]

## Diseño y evaluación de electrolizadores basados en membranas de intercambio aniónico (AEM)

### 3.7 Estado del arte placas bipolares en AEM

Las placas bipolares se encuentran situadas en los extremos de la celda y llevan mecanizados una serie de canales, que permiten la entrada del electrolito y la salida de los gases generados. Además, son el componente que conecta en serie las celdas del stack, es decir, el ánodo de una celda se conecta con el cátodo de la siguiente, garantizando el correcto funcionamiento. A continuación, se detallan las funciones y características que deben de tener las placas bipolares:

- i. Evacuar los gases productos que se generan en cada cara de la placa bipolar, por lo que el material utilizado debe presentar baja permeabilidad a los gases y un diseño eficiente para el transporte del flujo.
- ii. Asegurar una distribución homogénea del electrolito a la membrana para garantizar que la membrana esté totalmente humedecida. Para esta función las placas bipolares deben tener un diseño apropiado de canales, por lo que es necesario un material fácil de mecanizar.
- iii. Conectar en serie eléctricamente las diferentes celdas, por esta razón el material tiene que ser buen conductor eléctrico. Para aislar eléctricamente las placas del cátodo y ánodo de una misma celda se utilizan juntas.
- iv. Soportar estructuralmente la celda, ya que el resto de los componentes de una celda se deforman con mayor facilidad. Las placas bipolares están sometidas a un par de apriete y presiones durante el funcionamiento, de modo que el material debe presentar alta resistencia mecánica.
- v. Resistencia a la corrosión.
- vi. Conducir el calor, por lo que el material debe tener baja resistencia térmica.

Las placas bipolares constituyen aproximadamente un 30% del tamaño de la celda, por lo que si el material de construcción es caro, se encarece mucho el producto. Ese es el caso de las placas bipolares en la tecnología PEM, al ser un medio más agresivo que el alcalino están compuestas por Ti recubiertas de Pt. Estos materiales elevan el precio de las placas bipolares al 60% del coste total de un stack. Por el contrario, en un electrolizador AEM las placas bipolares son normalmente de Ni lo que reducen el coste a 7% del total del stack. Este ahorro es una de las ventajas de la tecnología AEM frente a la PEM. También podrían estar fabricadas en un material como acero inoxidable con un recubrimiento de Ni, lo que disminuiría aún más el coste de este componente con respecto a las placas de Ni puro.

En cuanto a la geometría de las placas bipolares, el diseño de sus canales es fundamental para que el electrolito llegue a la MEA. Como se ha dicho anteriormente es importante que el electrolito se distribuya homogéneamente por la membrana. El esquema de una placa bipolar está compuesto por un distribuidor inferior que suministra el electrolito, una zona activa compuesta por canales la cual está en contacto con la MEA y un distribuidor superior que evacua los gases generados, [Figura 38](#).



## Diseño y evaluación de electrolizadores basados en membranas de intercambio aniónico (AEM)

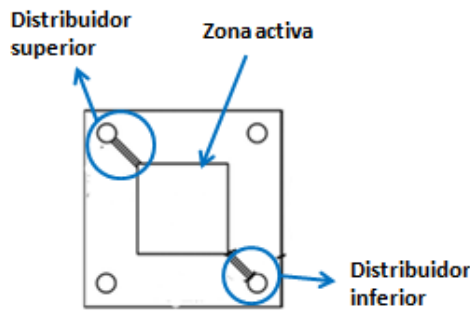


Figura 38: Esquema de una placa bipolar [60]

### 3.8 Balance de planta de electrolizadores AEM

Como la tecnología AEM aún está en desarrollo, hasta la fecha no existen referencias de balances de planta superiores a 2 kW. El balance de planta de un electrolizador AEM es parecido a uno de PEM. Esto se debe a que ambas tecnologías proporcionan hidrógeno a alta presión y más puro que en la tecnología alcalina convencional, debido al uso de membranas en lugar de diafragma. De este modo se ahorran etapas de purificado y compresión. Concretamente como la tecnología AEM utiliza una membrana que minimiza el crossover de los gases y permite que haya una diferencia de presiones entre la cámara catódica y anódica, y aunque también es necesario utilizar los separadores gas/líquido, el control de la presión no es tan crítico como en alcalina convencional. Además, los electrolizadores AEM pueden ser de cátodo seco. Es decir, no se suministra electrolito al cátodo por lo que el hidrógeno es seco y muy puro. De esta manera no es necesario instalar separador en el lado del cátodo.

En la Figura 41 se puede ver una configuración del balance de planta propuesto por IRENA [2]. En él se puede ver como se diferencia el lado de baja presión (ánodo) y el lado de alta presión (cátodo). La configuración propuesta es para un electrolizador AEM de cátodo seco. Por un lado, en el lado del oxígeno se encuentra un separador líquido/gas que se encarga de separar el oxígeno del electrolito. Posteriormente, ese electrolito es recirculado mediante una bomba de nuevo al ánodo. Para compensar la pérdida de agua debido a su consumo en la electrólisis, es necesario un aporte de la misma cada cierto tiempo. Por otro lado, en el lado del cátodo en primer lugar se encuentran unos intercambiadores que forman la etapa de secado y purificación del hidrógeno con el fin de aumentar su pureza. Después de dicha etapa se puede comprimir el hidrógeno hasta alcanzar la presión deseada, además de los compresores necesarios en una etapa de compresión, se añaden intercambiadores de calor para enfriar el hidrógeno ya que ha aumentado su temperatura. En el balance de planta de la Figura 41 no aparece el sistema de refrigeración.

## Diseño y evaluación de electrolizadores basados en membranas de intercambio aniónico (AEM)

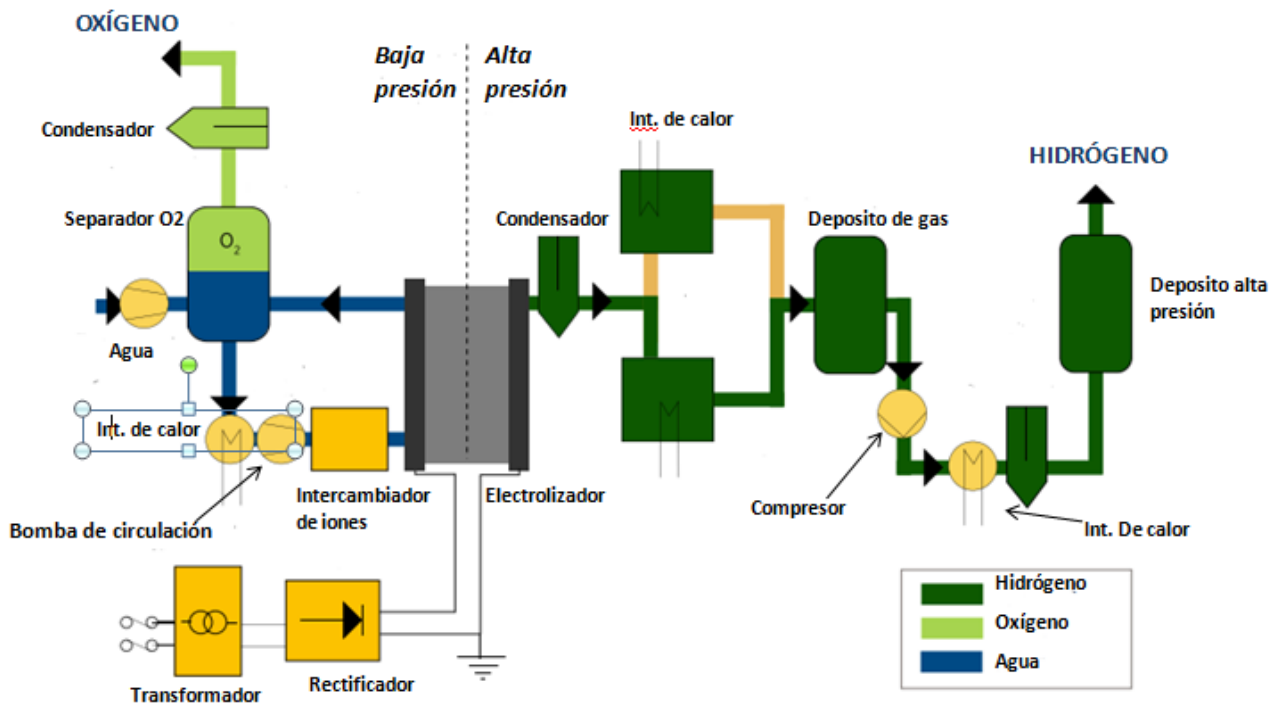


Figura 41: Balance de planta de un electrolizador AEM [2]

Aunque existe muy poca información sobre el balance de planta (BoP) de un electrolizador AEM la empresa Ionomr Innovations realizó un estudio económico para determinar el coste total del sistema, basándose en la información obtenida de la literatura y de proveedores. Compararon el BoP de AEM con el de alcalina convencional y PEM. Las conclusiones fueron las siguientes:

- Debido a la mayor pureza del hidrógeno que se obtiene, se estima que se puede ahorrar un 20% respecto a un BoP de alcalina convencional ya que, en la mayoría de los casos solo será necesario un separador separadores y la etapa de purificación requiere menos pasos.
- Como el hidrógeno se obtiene a alta presión, la parte del equipo que esté conectada al cátodo debe aguantar dicha presión, por lo que se estima que esta modificación encarecería el BoP de AEM un 30% respecto al de alcalina convencional.
- Una de las ventajas de la tecnología AEM es la baja concentración del electrolito. Como consecuencia, no haría falta utilizar materiales resistentes a la corrosión en medio alcalino fuerte, lo que podría abaratar el BoP un 15% respecto a la alcalina convencional.
- Ambas tecnologías alcalinas necesitan equipos de refrigeración menores, por lo que se ahorra un 50% respecto a la PEM.

### 3.9 Indicadores claves de eficiencia (KPI) de la electrolisis AEM

Los KPIs son valores medibles que demuestran la eficiencia de un producto o empresa. En el caso de los electrolizadores AEM, al ser una tecnología en desarrollo, sirven para establecer objetivos y saber si se está cerca de cumplirlos. Organizaciones como IRENA y *Hydrogen Europe* han definido distintos KPIs de la tecnología AEM y

Diseño y evaluación de electrolizadores basados en membranas de intercambio aniónico (AEM)

establecido unos valores a alcanzar en los años 2020 y 2050, Tabla 5. A continuación, se explican cada uno de los KPIs:

- Densidad de corriente nominal: la densidad de corriente es proporcional a la producción de hidrógeno, por lo que interesa que sea la más alta posible.
- Voltaje de la celda: el voltaje nominal se espera que aumente gracias a la mayor resistencia que tendrán los catalizadores y demás materiales.
- Temperatura de operación: se espera que aumente gracias a la mayor resistencia a la temperatura de los materiales que componen la celda.
- Presión de operación: cuanto más alta sea la presión a la que se genera el hidrógeno más se ahorrará en posteriores etapas de compresión.
- Degradación de la membrana: es el indicador que actualmente más limita el desarrollo industrial de la tecnología. El objetivo es reducir drásticamente su degradación.
- Pureza hidrógeno: cuanto más alta sea la pureza, menor será la inversión que habrá que realizar en el sistema de purificación del BoP
- Cantidad catalizadores PGM: una de las ventajas de la tecnología AEM es el uso de metales no nobles como catalizadores. Sin embargo, muchos investigadores siguen utilizando metales nobles, aunque el objetivo es no utilizarlos.
- Concentración electrolito: actualmente en los equipos AEM se utiliza una concentración de electrolito de 1wt% KOH. Pero el objetivo es utilizar agua pura.
- Eficiencia de voltaje: para que el indicador mejore se necesita reducir los sobrepotenciales generados. Cuanto mayor sea la eficiencia significa que se reducirá el voltaje de la celda a aplicar, por lo que menor potencia será consumida.
- Eficiencia eléctrica (stack): eficiencia global de las celdas que componen el stack.
- Eficiencia (sistema): eficiencia global del sistema compuesto por el stack y BoP.
- Vida útil: tiempo que el sistema podrá estar funcionando. Hoy en día, la vida útil está limitada sobre todo por la degradación de la membrana.
- Tamaño stack: potencia del stack. El objetivo de los electrolizadores es llegar a la escala de MW.
- Arranque en frío: tiempo que el sistema tarda en funcionar a potencia nominal desde que se enciende. Cuanto menor sea mejor.
- CAPEX: gasto en capital.

Diseño y evaluación de electrolizadores basados en membranas de intercambio aniónico (AEM)

Tabla 5: KPIs electrólisis AEM

KPI	Unidades	2020	2050
Densidad de corriente nominal	A/cm <sup>2</sup>	0,22	2
Voltage de la celda	V	1,42	<2
Temperatura de operación	°C	40-60	80
Presión de operación	bar	<35	>70
Degradación membrana	%/1000h	>1	0,5
Pureza hidrógeno	%	99,9-99,999	>99,9999
Cantidad catalizadores PGM	mg/W	1.7	0
Coconcentración electrolito	wt%	1	0
Eficiencia de voltaje	%	52-67	>75
Eficiencia electrica (stack)	kWh/Kg H <sub>2</sub>	51,566	42
Eficiencia electrica( sistema)	kWh/KgH <sub>2</sub>	5769	45
Vida útil	h	>5000	100000
Tamaño stack	kW	2,5	2000
Arranque en frío	min	<20	<5
CAPEX (stack)	\$/kW	-	100
CAPEX (sistema)	\$/kW	-	200

Diseño y evaluación de electrolizadores basados en membranas de intercambio aniónico (AEM)

## 4 BIBLIOGRAFÍA

- [1] Centro de Estudios de la Energía Solar, Era Solar 181, 2014.
- [2] International Energy Agency, Global Hydrogen Review 2021, 2021.
- [3] «European Mechanical Science 2,» 2018, pp. 20-30.
- [4] I. H. Cardona, Desarrollo de nuevos materiales de electrodo para la obtención de Hidrógeno a partir de la electrólisis alcalina del agua, 2012.
- [5] E. M. M. d. I. Santos, Reactor de cámara única para la generación de hidrógeno a partir de residuos orgánicos, 2017.
- [6] F. R. G. Miguel Ángel Laborde, La energía del hidrógeno, 2010.
- [7] Sustainable Fuel Technologies, Elsevier, 2020.
- [8] Renewable and Sustainable Energy Reviews 82, 2018.
- [9] K. M. Maier, «Mass transport in PEM water electrolyser: A review,» *Hydrogen Energy*, vol. 47, pp. 30-56, 2022.
- [10] N. B. Martínez, Electrolizadores de alta temperatura basados en cerámicas protónicas, 2020.
- [11] A. Godula-Jopek, Hydrogen Production by Electrolysis, 2015.
- [12] J. S. S. R. Gerken, «A survey of diverse earth abundant oxygen evolution electrocatalysts showing enhanced activity from Ni-Fe oxides containing a third metal,» *Energy Environ*, nº 7, pp. 2376-2382, 2014.
- [13] W. Hu, «Electrocatalytic properties of new electrocatalysts for hydrogen evolution in alkaline water electrolysis,» *Hydrogen Energy*, vol. 2, nº 25, pp. 11-118, 2000.
- [14] D. W. R. See, «Temperature and concentration dependence of the specific conductivity of concentrated solutions of potassium hydroxide,» *Eng. Data*, vol. 6, nº 42, pp. 1266-1268, 1997.
- [15] J. S. R. Varcoe, «(ethylene-co-tetrafluoroethylene)-derived radiation-grafted anion-exchange membrane with properties specifically tailored for application in metal-cation-free alkaline,» *Chem. Mater*, vol. 10, nº 19, pp. 2686-2693, 2007.
- [16] J.-B. B. Changqing Li, «The promise of hydrogen production from alkaline anion exchange membrane electrolyzers,» *Nano energy*, 2021.
- [17] R. G. J. T. S. Gilliam, «A review of specific conductivities of potassium hydroxide solutions for various concentrations and temperatures,» *Hydrogen Energy*, vol. 3, nº 32, pp. 359-364, 2007.
- [18] C. G. S. F. Y. A. d. L.-C. Ester Lopez-Fernandez, «Recent Advances in Alkaline Exchange Membrane Water Electrolysis and Electrode Manufacturing,» *Molecules*, nº 26, 2021.

Diseño y evaluación de electrolizadores basados en membranas de intercambio aniónico (AEM)

- [19] E. A. N. R. M. K. Margarita Sánchez-Molina, «Additive manufacturing of bipolar plates for hydrogen production in proton exchange membrane water electrolysis cells,» *International Journal of Hydrogen Energy*, nº 46, pp. 38983-38991, 2021.
- [20] S. D. A. Roy, «Comparison of electrical energy efficiency of atmospheric and high-pressure electrolyzer,» *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 31, pp. 1964-1979, 2006.
- [21] M. S. Delgado, Desarrollo y validación de un modelo para la simulación de sistemas de electrólisis, 2019.
- [22] J.C. Ganley, «High temperature and pressure alkaline electrolysis,» *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 34, pp. 3604-3611, 2009.
- [23] G. E. A. f. c. a. c. view, «Alkaline fuel cells: a critical view,» *J Power Sources*, vol. 61, pp. 99-104, 1996.
- [24] D. B. Immanuel Vincent, «Low cost hydrogen production by anion exchange membrane electrolysis: A review,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017.
- [25] I. R. E. Agency, Green Hydrogen Cost Reduction: Scaling up Electrolysers to Meet the 1,5 degrees Climate Goal, Abu Dhabi, 2020.
- [26] T. Pham, J. Olsson y P. Jannasch, «Poly(arylene alkylene)s with pendant N-spirocyclic quaternary ammonium cations for anion exchange membranes,» *Journal Material Chemistry*, vol. 6, pp. 16537-16547, 2018.
- [27] R. Phillips y C. Dunnill, «Zero Gap Alkaline Electrolysis Cell Design for Renewable Energy Storage as Hydrogen Gas,» *RSC Adv*, vol. 6, pp. 100643-100651, 2016.
- [28] T. Y. Shoji Miyaniishi, «Highly conductive mechanically robust high Mw polyfluorene anion exchange membrane for alkaline fuel cell and water electrolysis application,» *Polymer Chemistry*, vol. 11, pp. 3812-3820, 2020.
- [29] H. A. K. Kristina M. Hugar, «Imidazolium Cations with Exceptional Alkaline Stability: A systematic Study of Structure-Stability Relationships,» *Journal of the American Chemical Society*, 2015.
- [30] S. J. B. L. KFL. Hagesteijn, «A review of the synthesis and characterization of anion exchange membranes,» *Journal Material Science*, vol. 53, pp. 11131-11150.
- [31] A. Z. U. K. J. V. D. J. Muller, «Practical ex-situ technique to measure the chemical stability of anion-exchange membranes under conditions simulating the fuel cell environment,» *ACS Mater. Lett.*, vol. 2, pp. 169-173, 2020.
- [32] M. Hibbs, «Alkaline stability of poly(phenylene)-based anion exchange membranes with various cations,» *Journal of Polymer Science*, vol. 51, pp. 1736-1742, 2012.
- [33] C. A. V. R. J. Parrondo, «Degradation of anion exchange membranes used for hydrogen production by ultrapure water electrolysis,» *RSC Adv*, vol. 4, pp. 9875-9879, 2014.

Diseño y evaluación de electrolizadores basados en membranas de intercambio aniónico (AEM)

- [34] J. O. P. J. T.H. Pham, «N-spirocyclic quaternary ammonium ionenes for anion-exchange membranes,» *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 139, pp. 2888-2891, 2017.
- [35] C. y. R. V. Aegr, «Two-Dimensional NMR Spectroscopy Reveals Cation-Triggered Backbone Degradation in Polysulfone-Based Anion Exchange Membranes,» *Proc. Nat. Ac. Sci.*, vol. 110, nº 7, pp. 2490-24955, 2013.
- [36] J. K. S. O. S. K. J. S. Y. Park, «High-Performance Anion-Exchange Membrane Water Electrolysis,» *Electrochim. Acta*, vol. 295, pp. 99-106, 2019.
- [37] R. C. Q. Y. H. S. S. L. Z. M. I. Kutz, «Sustainion Imidazolium-Functionalized Polymers for Carbon Dioxide Electrolysis,» *Energy Technol.*, vol. 5, nº 6, pp. 929-936, 2017.
- [38] K. K. H. Hugar, «Imidazolium Cations With Exceptional Alkaline Stability: A Systematic Study of Structure-Stability Relationships,» *j. Am. Chem. Soc.*, vol. 137, nº 27, pp. 8730-8737, 2015.
- [39] R. Masel, «Polymers for Fuel Cells, Energy Storage and Conversion,» *Pacific Grove*, 2017.
- [40] Z. S. S. G. Y. Y. H. M. R. Liu, «The effect of Membrane on an Alkaline Water Electrolyzer,» *Int. J. Hydr. Energy*, vol. 42, nº 50, pp. 29661-29665, 2017.
- [41] D. C. H. K. C. Henkensmeier, «Polybenzimidazolium Hydroxides-Structure, Stability and Degradation,» *Polym. Degrad. Stability*, vol. 97, nº 3, pp. 264-272, 2011.
- [42] A. H. S. Wright, «Hydroxide-Stable Ionenenes,» *ACS Macro Lett.*, vol. 3, nº 5, pp. 444-447, 2014.
- [43] P. K. T. C. X. H. S. Fortin, «High-Performance Alkaline Water Electrolysis Using Aemion Anion Exchange Membranes,» *J. Power Sour.*, vol. 451, p. 227814, 2020.
- [44] K. y. P. B. Meek, «High-Troughput Anion Exchange Membrane Characterization at NREL,» *ECS Trans.*, vol. 92, nº 8, pp. 723-731, 2019.
- [45] B. D. Pushkareva I., «Comparative study of anion exchange membranes for low-cost water electrolysis,» *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 45, pp. 26070-26079, 2020.
- [46] M. N. K. B. Dirk Henkensmeier, «Overview: State of the Art Commercial Membranes for Anion Exchange Membrane Water Electrolysis,» *Eelectrochemical Energy Conversion and Storage*, vol. 18, nº 2, 2021.
- [47] A. H. D. Marinkas, «Anion-Conductive Membranes Based on 2-Mesityl-Benzimidazolium Functionalised Poly( 2,6-Dimethyl-1,4-Phenylene Oxide) and Their Use in Alkaline Water Electrolysis,» *Polymer*, pp. 242-251, 2018.
- [48] C. C. M. Pavel, «Highly Efficient Platinum Group Metal Free Based Membrane-Electrode Assembly for Anion Exchange Membrane Water Electrolysis,» *Angew. Chemie. Int Ed.*, vol. 53, pp. 1378-1381, 2014.

Diseño y evaluación de electrolizadores basados en membranas de intercambio aniónico (AEM)

- [49] W. B. Lee, «Poly( Terphenylene) Anion Exchange Membranes: the Effect of Backbone Structure on Morphology and Membrane Property,» *ACS Macro Lett.*, vol. 6, nº 5, pp. 566-570, 2017.
- [50] X. W. K. C. Cao, «A quaternary ammonium grafted poly vinyl benzyl chloride membrane for alkaline anion exchange membrane water electrolyzers with no-noble-metal catalysts,» *Hydrogen Energy*, vol. 37, pp. 9524-9528, 2012.
- [51] J. L. X. Ge, «Alkaline anion-exchange membranes containing mobile ion shuttles,» *Adv. Mater.*, vol. 28, pp. 3467-3472, 2016.
- [52] S. S. A. Y. Faid, «Highly active nickel-based catalyst for hydrogen evolution in anion exchange membrane electrolysis,» *Catalysts*, vol. 8, 2018.
- [53] ANIONE, «[www.anione.eu](http://www.anione.eu),» 2020. [En línea]. Available: [https://anione.eu/wp-content/uploads/2021/11/ANIONE-\\_D4.1-Data-set-on-catalytic-activity-electrochemical-performance-and-stability-of-enhanced-catalysts\\_2020-12-31\\_klein\\_part3.1.pdf](https://anione.eu/wp-content/uploads/2021/11/ANIONE-_D4.1-Data-set-on-catalytic-activity-electrochemical-performance-and-stability-of-enhanced-catalysts_2020-12-31_klein_part3.1.pdf).
- [54] M. B. S. S. W. Dongyu Xu, «Earth-Abundant Oxygen Electrocatalysts for Alkaline Anion-Exchange-Membrane Water Electrolysis: Effect of Catalyst Conductivity and Comparison with Performance in Three-Electrode Cells,» *ACS Catalysis*, vol. 9, pp. 7-15, 2019.
- [55] A. A. S. C. Zignani, «Investigation of NiFe-based catalysts for oxygen evolution in anion-exchange membrane electrolysis,» *Energies*, vol. 13, 2020.
- [56] H. M. T. H. Y. T. H. Kosshikawa, «Single nanometer-sized NiFe-layered double hydroxides as anode catalyst in anion exchange membrane water electrolysis cell with energy conversion efficiency of 74.7% at 1.0 A/cm<sup>2</sup>,» *ACS Catalysis*, vol. 10, pp. 1886-1893, 2020.
- [57] Y. M. L. Nanjun Chen, «Anion exchange polyelectrolytes for membranes anionomers,» *Progress in Polymer Science*, vol. 113, 2021.
- [58] A. K. D. B. Immanuel Vincent, «Development of efficient membrane electrode assembly for low cost hydrogen production by anion exchange membrane electrolysis,» *Int. Journal of Hydrogen Energy*, vol. 2017, pp. 10752-10761, 2017.
- [59] S. L. Hamish Andrew Miller, «Green hydrogen from anion exchange membrane water electrolysis: a review of recent developments in critical materials and operating conditions,» *Sustainable Energy and Fuels*, vol. 5, 2020.
- [60] J. H. K. B. Michaela Plevová, «Optimization of the membrane electrode assembly for an alkaline water electrolyser based on the catalyst-coated membrane,» *Journal of Power Sources*, vol. 539, 2022.
- [61] S. K. Y. S. J. E. Park, «High-performance anion-exchange membrane water electrolysis,» *Electrochimica Acta*, vol. 295, pp. 99-106, 2019.