

# DESARROLLO DE UN EQUIPO DE PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO POR ELECTRÓLISIS

Díaz L., Ortega J., Abuin G.  
INTI Procesos Superficiales  
ldiaz@inti.gob.ar

## INTRODUCCIÓN

El principal motor de desarrollo de equipos de producción de hidrógeno ( $H_2$ ) por electrólisis de agua (electrolizadores) es el almacenaje de energía basada en fuentes renovables: el  $H_2$  generado en períodos de sobre oferta se almacena y utiliza para generar energía en períodos de sobre demanda, y de este modo se compensan las fluctuaciones propias de fuentes tales como la solar, fotovoltaica o eólica.

Otra aplicación factible es la generación de  $H_2$  *in situ* a demanda, que constituye una alternativa ventajosa en términos de seguridad respecto del almacenaje del gas a presión para usos industriales y de laboratorio.

Se estima que existen en el país más de 5000 analizadores que utilizan  $H_2$ , la mayoría provisto por gas envasado en tubos. En algunos casos se utilizan electrolizadores de origen importado, ya que estos equipos no se fabrican en el país. Por lo tanto, el desarrollo propuesto representa una oportunidad para la fabricación nacional y sustitución de importaciones.

La electrólisis de agua en medio alcalino aparenta ser un tema ya estudiado, sin embargo propone desafíos en cuanto a la mejora constante de materiales y diseños para aumentar la vida útil del equipo y su rendimiento. Los electrolizadores alcalinos comerciales operan hasta 90 °C utilizando electrodos de níquel planos como ánodo y cátodo, una solución concentrada de KOH como electrolito y un diafragma poroso conocido como Zirfon® como separador.

## OBJETIVO

Desarrollar un generador de  $H_2$  *in situ* mediante la electrólisis de agua en medio alcalino para usos analíticos, tales como la alimentación de gas *carrier* a un equipo de cromatografía gaseosa. El electrolizador reemplaza así al  $H_2$  envasado a presión, suministrando el gas en una forma más fácil y segura.

## DESCRIPCIÓN

El presente trabajo comprende el desarrollo de materiales de cátodo y separadores de alta eficiencia, y el diseño de dos electrolizadores de escala laboratorio.

Como materiales catódicos se estudiaron aleaciones de níquel electrodepositadas sobre

base níquel y sobre base acero, evaluándose su desempeño en comparación con níquel mediante técnicas electroquímicas en una celda de tres electrodos. Los mejores resultados se obtuvieron con electro-depósitos de NiMo, obtenidos con un baño de  $NiSO_4 \cdot 6H_2O$  52  $gl^{-1}$ ;  $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$  73  $gl^{-1}$ ;  $Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$  88  $gl^{-1}$  y  $NH_4OH$  hasta pH 10,5; con una densidad de corriente de 16  $A \cdot dm^{-2}$ . En la figura 1 se observa la microestructura de los materiales obtenidos, globular y particulada, que permite obtener una gran área específica de electrodo y por lo tanto buenas propiedades electro-catalíticas.

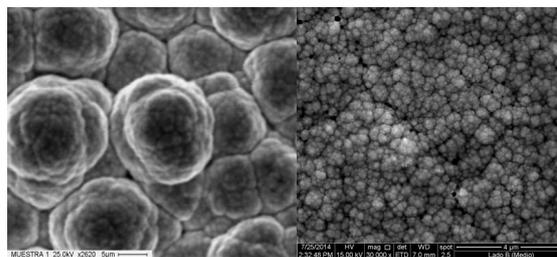


Figura 1: materiales catódicos electrodepositados. NiMo/Fe (izq.) y NiMo/Ni (der.). Escala: 5  $\mu m$

Como separador se evaluó un polímero neutro que se vuelve conductor de aniones una vez dopado. Se prepararon membranas de poli [2,5-benzimidazol] [1] lineales (L-ABPBI) y entrecruzadas (C-ABPBI), dopadas en soluciones acuosas de KOH; y se evaluó su desempeño en una monocelda *zero gap* (figura 2) con circulación de solución de KOH, basada en un diseño electrodo membrana con una mínima distancia entre ellos, a fin de minimizar la resistencia eléctrica del conjunto.

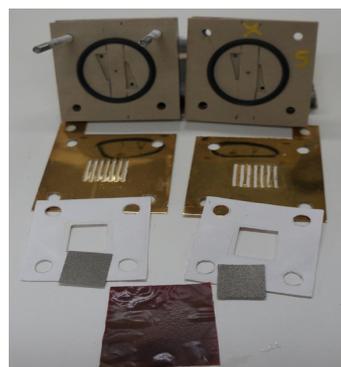
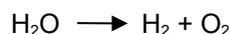
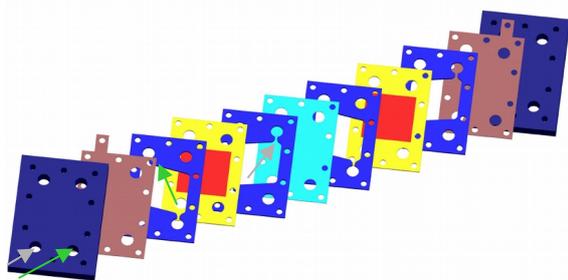


Figura 2: monocelda de configuración *zero gap*, con electrodos de espuma de Ni y membrana ABPBI.

Finalmente, se diseñó y construyó un prototipo de electrolizador líquido alcalino de escala laboratorio, de tipo *stack* con configuración bipolar y circulación de solución de KOH (figura 3). En el esquema se incluyen los flujos de electrolito hacia los compartimientos catódico y anódico, en los que se produce  $H_2$  y  $O_2$  respectivamente, de acuerdo a la reacción:



Los gases salen mezclados con las corrientes de electrolito, y son separados y purificados con posterioridad.



**Figura 3: electrolizador tipo *stack* con configuración bipolar. Esquema: electrodos colectores (marrón), sellos / contenedores de electrolito (azul), separadores (rojo), electrodo bipolar de Ni (celeste).**

## RESULTADOS

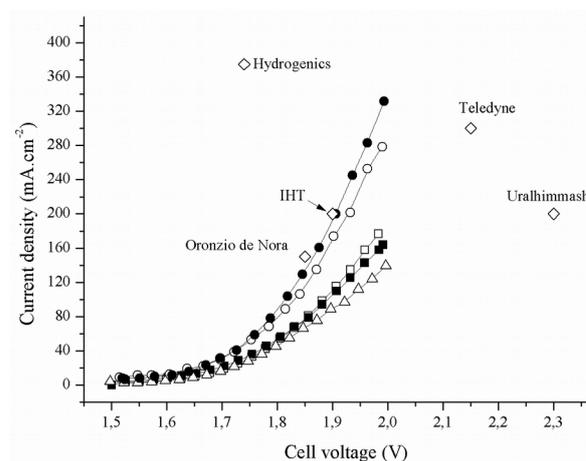
El recubrimiento NiMo como catalizador de la reacción de evolución de  $H_2$  es superior al Ni metálico. A una densidad de corriente de  $0,2 \text{ A.cm}^{-2}$  la mejora es de al menos 300 mV comparando a igual temperatura ( $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Comparando a igual temperatura, el desempeño del NiMo/Ni tiene una mejora 100 mV en cuanto al sobrepotencial del NiMo/Fe. A medida que aumenta la temperatura el desempeño del electrocatalizador aumenta, de acuerdo al comportamiento esperado. El material no presentó desactivación luego de 30 horas de ensayo.

El desempeño de las membranas de ABPBI lineales y entrecruzadas como separadores fue superior al del separador comercial de Zirfon en el rango de temperaturas de operación entre  $50$  y  $70 \text{ }^\circ\text{C}$ , con concentraciones de KOH entre 10% y 15%. El mejor desempeño se obtuvo con membranas C-ABPBI operando con 15% KOH a  $70 \text{ }^\circ\text{C}$ , siendo éste comparable o superior al desempeño de equipos comerciales, que operan típicamente a concentraciones de 30% KOH y temperaturas de  $80 - 90 \text{ }^\circ\text{C}$ . En la figura 4 se muestran como indicadores de desempeño, las curvas de carga -densidad de corriente obtenida para un dado voltaje de celda aplicado- de membranas evaluadas en la

celda *zero gap*, operada a  $50$  y  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  con circulación de solución 15% KOH.

El prototipo de electrolizador líquido alcalino se encuentra actualmente en etapa de puesta a punto. La celda de tipo *stack* ha pasado con éxito las primeras evaluaciones de funcionamiento, luego de diversos ajustes en el diseño de los componentes evitando pérdidas y mezclas de corrientes de electrolito catódico y anódico.

Seguidamente se diseñará y agregará el sistema de separación / purificación y control de presión del  $H_2$  generado, a fin de adaptarlo a las necesidades del dispositivo que lo requiera.



**Figura 4: curvas de carga en monocelda *zero gap* con circulación de 15% KOH con separadores: (□) L-ABPBI -  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ ; (■) C-ABPBI -  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ ; (○) L-ABPBI -  $70 \text{ }^\circ\text{C}$ ; (●) C-ABPBI -  $70 \text{ }^\circ\text{C}$ ; (△) Zirfon -  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ ; (◇) Equipos industriales [2].**

## CONCLUSIONES

Los catalizadores y las membranas ensayados son una potencial mejora para el desempeño de electrolizadores.

El prototipo terminado será probado para la provisión de  $H_2$  en usos internos del Centro INTI-Procesos Superficiales.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] L.A. Diaz, G.C. Abuin, H.R. Corti, Methanol sorption and permeability in Nafion and acid-doped PBI and ABPBI membranes. J. Membr. Sci. 411-412 (2012) 35-44
- [2] Jensen JO, Jensen SH, Tophøj N, Pre-investigation of water electrolysis, <https://www.energinet.dk/SiteCollectionDocuments/Danske/dokumenter/Forskning/PSOprojeke/6287/Elektrolyse/ved/over/100gr.C.pdf>