
EL HIDRÓGENO COMO VECTOR ENERGÉTICO: SU OBTENCIÓN POR ELECTRÓLISIS

MARÍA DE LOS ÁNGELES ISGRÓ

Directora

Dra ANA M. CASTRO LUNA



CITEMA

UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA NACIONAL
FACULTAD REGIONAL LA PLATA
2015

RESUMEN

La producción de electricidad emplea mayoritariamente tecnologías ineficientes que contaminan el medio ambiente. Una alternativa limpia y sustentable de producción de electricidad, consiste en usar energía renovable por ejemplo energía solar fotovoltaica, energía eólica o undimotriz, entre otras. Para el aprovechamiento integral de la energía renovable es necesario almacenarla, transportarla y facilitar su conversión según la demanda. Una solución a este problema es complementar su almacenamiento y consumo convirtiéndola en hidrógeno usando electrolizadores de agua y celdas de combustible alimentadas con hidrógeno y oxígeno. El hidrógeno es el vector energético que, obtenido por electrólisis de agua, es reconvertido en electricidad en la celda de combustible. La celda de combustible transforma la energía química de la reacción entre hidrógeno y oxígeno en electricidad, y mantiene el suministro de energía eléctrica mientras exista aporte de combustible, a diferencia de las baterías comunes.

En el grupo de Energías Alternativas, Tecnología y Desarrollo Sustentable, *EnAITecS*, Citema UTN FRLP se ha desarrollado por primera vez, a escala de laboratorio, un electrolizador de agua en medio alcalino utilizando materiales de bajo costo. El mismo se construyó utilizando un tubo de plástico adaptado para este fin considerando que se debe usar un material resistente al medio alcalino agresivo. En su interior se dispusieron mallas de Ni de gran área geométrica que cumplirán la función de ánodo y cátodo de la celda electrolítica, ambos electrodos están separados por un fieltro geotextil que impide que hidrógeno y oxígeno producidos se mezclen; el electrolito consistió en una solución acuosa de KOH al 6%. El voltaje necesario fue suministrado por una fuente de corriente continua, marca FCC Alamtec voltaje máximo 15V y intensidad de corriente 60 A. se trabajó a temperatura ambiente y presión atmosférica como primera aproximación. Se evaluó el comportamiento del electrolizador a diferentes voltajes para determinar las condiciones de producción óptimas.

CONTENIDO

RESUMEN	1
INTRODUCCIÓN	4
PARTE TEÓRICA.....	5
EL HIDRÓGENO	5
ELECTRÓLISIS	6
Aspectos Termodinámicos.....	7
Aspectos Electroquímicos	8
Eficiencia de la Celda.....	9
ELECTROLIZADOR	10
Clasificación de los electrolizadores según el pH del medio de reacción.....	10
Selección del electrolizador	11
PRINCIPIO DE FUNCIONAMIENTO	11
ELECTROCATALIZADORES.....	12
Electrocatalizadores Anódicos	12
Electrocatalizadores catódicos.....	13
Efecto de la temperatura	13
ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO	13
Almacenamiento del gas a presión.....	14
Almacenamiento como un hidruro de metal.....	14
Almacenamiento del hidrógeno en forma de un líquido criogénico	15
Almacenamiento en nano fibras o nano tubos de carbono	16
CONCLUSIONES DE LA PARTE TEÓRICA	16
PARTE EXPERIMENTAL	17
COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE DISTINTOS MATERIALES DE ELECTRODO.....	17
Voltametría Cíclica (VC)	18
Barrido lineal de potencial para Au, Pt y Ni: Análisis de la reacción de evolución de H ₂	20
Conclusiones de la experiencia	21
EXPERIENCIAS CON NÍQUEL EN MEDIO ALCALINO	22
Conclusión.....	23
CONSTRUCCIÓN DEL ELECTROLIZADOR.....	24
Lista de Herramientas	25
Lista de materiales:	26
Pasos para la construcción.....	27
Resultados.....	31

CONCLUSIÓN FINAL.....	32
Consideraciones y recomendaciones.....	32
BIBLIOGRAFIA	34

INTRODUCCIÓN

El uso de fuentes de energía renovables, ha sido ya ampliamente reconocido como la alternativa más viable para solucionar los problemas asociados a la creciente demanda de energía, la necesidad de proteger el medio ambiente y el requerimiento de una mejor calidad de vida. En la actualidad, la mayor parte de la energía que se consume mundialmente proviene de la combustión térmica de combustibles fósiles, la cual presenta serias desventajas, ya que es un método indirecto e ineficiente, y además libera gases a la atmósfera que contribuyen al calentamiento global.

Para resolver estos problemas se han desarrollado sistemas para el aprovechamiento integral de fuentes de energía limpia y renovable que puedan sustituir a los combustibles fósiles, tales como energía solar, energía eólica, energía hidráulica, energía mareomotriz, etc. La dificultad surge en el almacenamiento y el transporte de esa energía al lugar de consumo y la facilidad de su conversión de acuerdo a la demanda. En este aspecto los combustibles fósiles fluidos tienen ventajas y cualidades difícilmente igualables y es aquí donde aparece el hidrógeno como candidato ideal para su reemplazo, cumpliendo las funciones de almacenador y transportador de energía.

En el presente trabajo se analizarán los aspectos teóricos del proceso de electrólisis en medio alcalino, y luego se desarrollará la parte experimental, donde en principio se estudiará el comportamiento de distintos tipos de electrodos con especial interés en el níquel, se establecerá la influencia de la concentración de electrolito y la temperatura a la que se desarrolla el proceso, para finalmente, llevar a cabo la parte constructiva del electrolizador alcalino.

PARTE TEÓRICA

EL HIDRÓGENO

El hidrógeno es el elemento más ligero de la naturaleza, así como el más abundante, principalmente como componente del agua. En el universo también es abundante: se encuentra en las estrellas jóvenes, en el polvo interestelar y en las enormes nubes de gas suspendidas en el espacio, pero la mayor parte de él se encuentra formando diversos compuestos químicos. Presenta muy baja solubilidad en líquidos, y una alta solubilidad en metales. En su forma atómica puede solubilizarse en metales dando lugar a compuestos con relación estequiométrica del tipo de aleaciones, o no estequiométrica del tipo de hidruros.

La característica más importante del hidrógeno como vector energético que justifica su estudio, es que almacena mayor cantidad de energía por unidad de peso que cualquier otra sustancia y su combustión produce agua, sin contaminar el ambiente. Puede almacenarse como gas comprimido, como líquido a bajas temperaturas o como hidruro metálico formando estructuras sólidas. Recientemente, se han desarrollado nano-estructuras de carbono, que permitirían almacenar grandes cantidades de hidrógeno, aunque esta afirmación aún no está demostrada. El hidrógeno es también fácilmente transportable por tuberías y se puede usar directamente en quemadores o motores produciendo calor por combustión limpia, o convertir directamente su energía química en electricidad en dispositivos electroquímicos conocidos como celdas de combustible, en un proceso de alta eficiencia.

El hidrógeno, no obstante, no existe en forma natural en la tierra, sólo se puede encontrar en forma compuesta. Combinado con oxígeno como agua (H_2O), con carbón en compuestos orgánicos, como por ejemplo en hidrocarburos como el metano (CH_4), en alcoholes y otros compuestos sencillos (CH_3OH , $HCOOH$, etc), hulla, petróleo, entre otros. Por lo mencionado, es necesario emplear cierta cantidad de energía para obtenerlo en forma pura, por ejemplo por reformado de los compuestos orgánicos a muy altas temperaturas. El hidrógeno no es una fuente energética en sí, sino un intermediario entre la fuente primaria y el dispositivo de conversión de energía donde se lo utilice, es decir, es un portador de energía. Por tanto, para una utilización masiva del hidrógeno en sistemas sustentables de energía se lo debe producir a bajo costo.

En sistemas sustentables de energía, la necesaria complementación de dispositivos de funcionamiento aperiódico (convertidores solares fotovoltaicos o turbinas eólicas) puede lograrse en base a la producción de hidrógeno mediante electrólisis de agua fuera de las horas pico. El hidrógeno producido y convenientemente almacenado, puede posteriormente transportarse al centro de consumo, donde su combustión térmica

produce calor y agua si se utiliza aire como comburente, o alternatively, alimentar a celdas de combustible produciendo directamente electricidad y agua, que vuelve al ambiente, sin emisión de contaminantes. De este modo, el ciclo del hidrógeno constituye un sistema cerrado, a diferencia del ciclo de combustibles fósiles, ya que el combustible se regenera, como se muestra en la Figura 1.

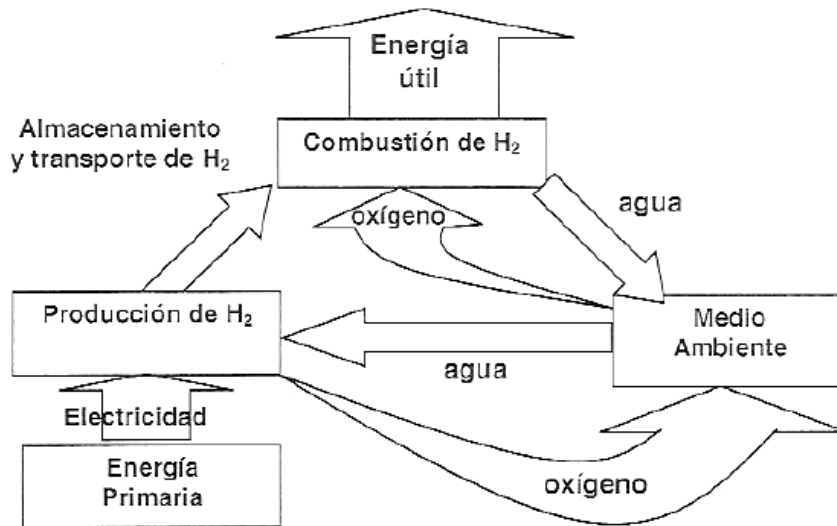


Figura 1: Ciclo del Hidrógeno

Fuente: HIDRÓGENO: ALMACENADOR Y TRANSPORTADOR DE ENERGÍA, Triaca, 2004.

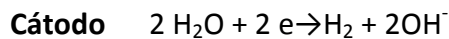
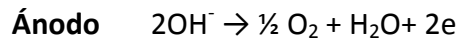
En este marco es muy importante el desarrollo de sistemas de producción y almacenamiento de energías basados en el hidrógeno. Si bien existen varios métodos de producción, el reformado de gas y la electrólisis del agua son los que se han desarrollado en mayor medida. El reformado es el método más económico al presente, pero emite dióxido de carbono al ambiente. En cambio la electrólisis de agua es un proceso limpio con alto rendimiento, pero implica altos costos especialmente en los materiales que componen el equipo. El objetivo en este proceso es buscar materiales de bajo costo para que el hidrógeno resulte competitivo económica y comercialmente con respecto a los combustibles actuales.

ELECTRÓLISIS

La electrólisis del agua es el camino más directo para la obtención de hidrógeno y oxígeno gaseosos con alto grado de pureza. El proceso de electrólisis consiste en la descomposición electroquímica del agua por medio de una corriente eléctrica que circula entre dos electrodos separados e inmersos en una solución acuosa conductora adecuada, como muestra la Figura 2. Los electrodos deben ser resistentes a la corrosión, tener buena conductividad eléctrica, exhibir buenas propiedades catalíticas e integridad estructural. El proceso también requiere la implementación de un diafragma o separador para evitar la recombinación de hidrógeno y oxígeno que se genera en los electrodos, pero a la vez deber tener alta conductividad iónica

para permitir el pasaje de iones. Los electrodos, el diafragma y la solución electrolítica son los elementos que configuran el dispositivo electroquímico llamado electrolizador. En él se convierte energía eléctrica y térmica en energía química que puede ser almacenada como combustible (hidrógeno).

En medio alcalino las reacciones son



La reacción global en la celda es:

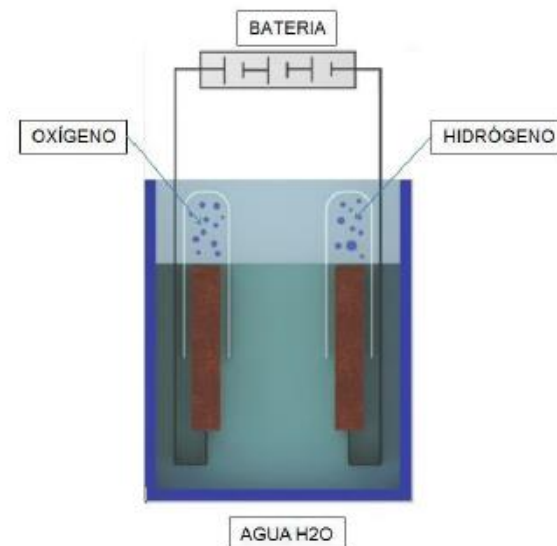
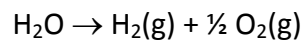


Figura 2: Electrolizador de Agua

Fuente: DISEÑO DE UN SISTEMA DE GENERACIÓN DE HIDRÓGENO POR ELECTRÓLISIS, 2013, <http://repositorio.utp.edu.co/dspace/bitstream/11059/3655/1/62143V434.pdf>

Aspectos Termodinámicos

Cuando una celda electrolítica opera a temperatura y presión constante, la energía requerida para la reacción de electrólisis del agua, está determinada por el cambio de entalpía (ΔH). Para que la reacción tenga lugar, parte de la energía debe ser eléctrica. Esta parte corresponde al cambio de la energía libre de Gibb's (ΔG). El resto es energía térmica (Q) que es igual al producto de la temperatura de operación (T) por el cambio de entropía (ΔS). La relación entre estas magnitudes es:

$$\Delta G = \Delta H - Q = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

La electrólisis es una reacción química endotérmica ($\Delta H > 0$) y no espontánea ($\Delta G > 0$). Lo opuesto ocurre en una celda de combustible, con una reacción exotérmica ($\Delta H < 0$) y espontánea ($\Delta G < 0$).

El potencial reversible de la celda E_{rev} es el mínimo potencial requerido para que la electrólisis tenga lugar. Puede ser expresado en función de ΔG como:

$$E_{rev} = \Delta G / z.F$$

Donde z es el número de moles de electrones transferidos por mol de oxígeno (2) y F es la constante de Faraday (96485 C/mol). Si se proporciona la energía térmica $T^* \Delta S$ por medio de la electricidad, la tensión mínima o voltaje para que la electrólisis del agua ocurra se conoce como potencial termoneutro E_{tn} . Este potencial es el que se requiere para mantener una reacción electroquímica sin generación de calor. En un proceso ideal, E_{tn} es igual al potencial entálpico $E_{\Delta H}$ debido a que la energía total es igual al cambio de entalpía (ΔH). En este caso, E_{tn} y $E_{\Delta H}$ pueden ser obtenidos así:

$$E_{\Delta H} = \Delta H / z.F \xrightarrow{\text{proceso ideal}} E_{tn} = V_{\Delta H}$$

En un proceso real el potencial termoneutro siempre es mayor al potencial entálpico, es decir que hay un consumo de energía adicional, tanto eléctrica como térmica, causado por las irreversibilidades termodinámicas que están relacionadas principalmente con el vapor de agua contenido en los flujos de hidrógeno y oxígeno, la temperatura más baja y la presión del agua de suministro con respecto al punto de operación, y el hecho de que el proceso no es en realidad adiabático, por lo tanto, se dan pérdidas térmicas debido a la convección y la radiación. En condiciones standard de temperatura y presión, el potencial reversible es de 1.23 V y el termoneutro es de 1.481 V para cualquier valor del pH en la electrólisis del agua. Sin embargo, la utilización de esa diferencia de potencial reversible ($E_{rev} = 1.23$ V) no conduce a la producción de los gases pues el sistema se encuentra en equilibrio termodinámico. Para que esos elementos sean efectivamente generados es necesario aplicar una diferencia de potencial mayor (E_{tn}).

Aspectos Electroquímicos

Cuando la corriente continua alimenta una celda electrolítica para producir hidrógeno, el potencial aplicado a la celda (E_{cell}) aumenta respecto al potencial reversible (E_{ev}). Este potencial toma en consideración la resistencia que el sistema interpone al paso de corriente eléctrica, siendo el sistema los electrodos, la solución y el separador. El potencial aplicado a la celda tendrá en cuenta la suma del potencial reversible y los sobrepotenciales adicionales:

$$E_{cell} = E_{rev} + \eta_{ohm} + \eta_{conc} + \eta_{activ}$$

El término η_{ohm} es el sobrepotencial óhmico, da cuenta de las resistencias eléctricas de los distintos componentes de la celda (electrodos, conexiones), al flujo de electrones,. η_{ohm} es proporcional a la corriente eléctrica que circula por la celda y a la resistencia de la misma que es la suma de todas las resistencias eléctricas de la celda: $i \cdot R_{cell}$.

El término η_{conc} es el sobrepotencial de concentración, causado por el transporte de masa convectivos y difusivo. Las limitaciones en el transporte reducen la concentración de reactivos en la interfase electrodo-electrolito. Usualmente el η_{conc} es mucho menor que los demás sobrepotenciales, especialmente en electrolizadores alcalinos.

El término η_{act} es el sobrepotencial de activación; está relacionado con la energía necesaria para que la reacción electroquímica se produzca a una cierta velocidad. La transferencia de carga entre las especies químicas y los electrodos demanda energía, esta barrera energética depende de las propiedades catalíticas de los materiales de los electrodos (caras cristalinas, elemento químico que lo constituye, etc), y es lo que causa un sobrepotencial de activación. La hemi-reacción anódica produce mayor sobrepotencial de activación que la hemi- reacción catódica.

El potencial aplicado finalmente a la celda suele estar entre 1.8-2.0V a una densidad de corriente entre 300 -1000 A m⁻²

$$\sum \eta = |\eta_{ánodo}(j)| + |\eta_{cátodo}(j)|$$

Es evidente que todos los sobrepotenciales **aumentan con** la densidad de corriente (corriente por unidad de área superficial) a la cual opera la celda electrolítica, y posiblemente sean causa de las ineficiencias de la electrólisis donde la energía eléctrica se degrada en calor.

Para obtener mayor eficiencia, la suma de todos los sobrepotenciales η **no** debería ser elevada.

Eficiencia de la Celda

La eficiencia energética usualmente se define como la relación entre la energía que sale del sistema y la energía que entra al sistema. Se define la eficiencia (ξ) como la relación entre el E teórico (E_{rev}) y el E aplicado (E_{cell}).

$$\xi = E_{rev} / E_{cell}$$

Para aumentar la eficiencia se necesita: i) disminuir el voltaje aplicado a la celda, una disminución del voltaje disminuye el costo de la producción de hidrógeno, ii) aumentar la densidad de corriente, un aumento

en la densidad de la corriente aumenta la cantidad de H_2 producido, pero estas dos opciones se contraponen, ya que por ejemplo, para aumentar la densidad de la corriente, necesariamente debe existir un aumento en el voltaje del sistema, en consecuencia, se debe encontrar un valor óptimo de voltaje en donde el electrolizador trabaje de la mejor manera posible.

Uno de los objetivos de la investigación del proceso de obtención de hidrógeno por electrólisis es lograr materiales de electrodo que posean una óptima actividad catalítica para la reacción de desprendimiento de hidrógeno (HER) y la reacción de desprendimiento de O_2 (OER). Por tanto, la electrocatálisis debe contribuir a reducir el voltaje aplicado a través de la celda electrolítica, para así disminuir los costos de producción.

ELECTROLIZADOR

Debido a que existe gran variedad de electrolizadores, es posible clasificarlos de diferentes maneras, a continuación se muestran las principales.

Clasificación de los electrolizadores según el pH del medio de reacción

Según el pH de la solución acuosa los electrolizadores se pueden clasificar en alcalinos y ácidos estos últimos usa la membrana intercambiadora de protones PEM.

Los electrolizadores alcalinos son más económicos y duraderos, son reconocidos por su tecnología madura, son seguros y pueden trabajar con presiones de hasta 25 bares, los PEM son más compactos que los alcalinos, pueden trabajar con presiones de varios cientos de bares, manejan densidades de corriente elevadas y su diseño aumenta la vida útil de las membranas. El desarrollo de los electrolizadores en medio ácido tipo PEM está limitado debido al alto costo de los materiales de fabricación, como el platino, que es el catalizador que se usa en los electrodos y la membrana de intercambio de protones, que es una membrana con una cadena larga de uniones carbono-carbono perfluoradas, con ramificaciones que terminan en grupos sulfónico que es en esas condiciones estructurales un superácido (muy cara alrededor de 40 dólares una lámina de 100cm^2). La electricidad necesaria para generar hidrógeno por medio de un electrolizador PEM llega a representar el 70% del costo de producción de este producto. Además, su vida útil es en general de unos 5 años, por lo que se necesita avanzar en estos dos puntos para generar una reducción importante si se pretende emplearlo en la producción de H_2 en gran escala.

Selección del electrolizador

En el presente proyecto se ha decidido construir y estudiar el **electrolizador alcalino** debido a que éste posee ciertas ventajas que lo destacan:

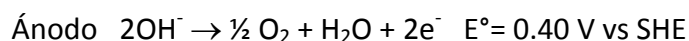
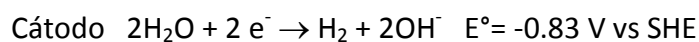
- Es una tecnología fiable con muchos años de experiencia
- El costo de operación está determinado por la electricidad que se utiliza
- Existen numerosos proveedores de equipos y componentes
- Permite obtener hidrógeno de gran pureza
- Puede construirse de materiales sencillos
- Son seguros y duraderos

PRINCIPIO DE FUNCIONAMIENTO

Un electrolizador alcalino es básicamente un aparato en el cual se realiza la electrólisis de agua ya descrita. El electrolito utilizado es un álcali o base fuerte en el cual se encuentran sumergidos los electrodos separados por un diafragma poroso.

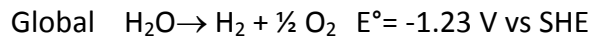
Para el caso específico de la electrólisis del agua alcalina se usa una base fuerte como electrolito. Para mejorar la conductividad, el electrolito utilizado en la celda debe tener alta movilidad de iones. El hidróxido de potasio (KOH) se utiliza normalmente evitando así los problemas de corrosión causados por electrolitos ácidos y además se prefiere sobre hidróxido de sodio (NaOH) debido a que el electrolito formado en las soluciones tiene mayor conductividad.

Cuando el proceso se ejecuta en un electrolito alcalino, las reacciones electroquímicas que ocurren en el cátodo y el ánodo están dadas por las ecuaciones:



- **Standard hydrogen electrode (SHE) (E=0.000 V) actividad H⁺=1**

La suma de estas dos ecuaciones dará la ecuación global:



En la Figura 3 se puede observar el funcionamiento de un electrolizador monopolar alcalino (monopolar porque el ánodo y el cátodo están aislados uno de otro por un separador o diafragma).

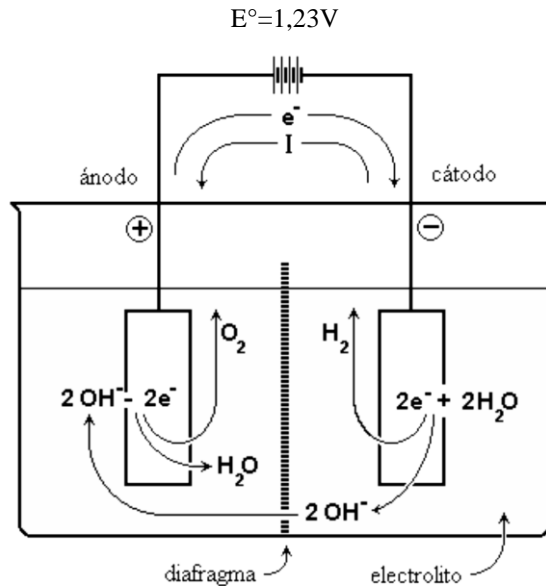


Figura 3: Principio de funcionamiento de un electrolizador monopolar
FUENTE: ELECTROQUÍMICA Y ELECTROCATÁLISIS Vol 1b, Alonso-Vante, 2002

$E_a - E_c = 1,229 \text{ V}$ es el menor potencial necesario para producción las reacciones planteadas. Este es el voltaje teórico de descomposición del agua a 25° y 1 atm de presión. La menor cantidad de electricidad requerida para producir un mol de hidrógeno es de $2F$, 236,96 kJ, mientras que la cantidad de energía liberada por la combustión de un mol de H_2 es de 285,58 kJ a 25°C .

ELECTROCATALIZADORES

Los materiales usados como electrocatalizadores deben ser altamente resistentes a las condiciones corrosivas del electrolito alcalino además de ser estables a la temperatura de operación.

Electrocatalizadores Anódicos

La función del **ánodo** es contribuir a la evolución o desprendimiento del oxígeno por electrolisis del agua pero puede sufrir corrosión disminuyendo la eficiencia del sistema completo uno de los materiales más convenientes es el Pt.

Debido a la baja disponibilidad y alto precio de los metales preciosos el desarrollo de electrocatalizadores anódicos se ha centrado en metales de transición de bajo costo entre los que destacan

Ni, Co y sus óxidos mixtos y también aleaciones Ni-Fe. En general los catalizadores basados en Níquel presentan una alta estabilidad y resistencia a la corrosión en electrolitos alcalinos con lo que las investigaciones se han centrado en este metal. Se encuentra bien establecido que la fase activa en los catalizadores de níquel para la reacción de evolución de oxígeno (OER) es un óxido, en lugar de un metal por lo que el control de la conductividad eléctrica resulta más importante. Es necesario un óxido, catalíticamente activo, pero que presente una elevada conductividad electrónica a la temperatura de trabajo.

Electrocatalizadores catódicos

Los electrocatalizadores catódicos basados en aleaciones de níquel metálico, tanto con estructura amorfa como cristalina, presentan una alta actividad catalítica en la reacción catódica de electrólisis del agua (reacción de evolución de hidrógeno HER).

La actividad catalítica de los materiales basados en níquel aumenta cuando se dopan con un segundo metal de transición como Cr, Ti, Sn, Mo, Pb, Tl y Cd. Las aleaciones **Ni-Mo** han mostrado los mejores resultados.

Con el fin de mejorar las propiedades de estos materiales también se puede aplicar la modificación textural del catalizador) y otras modificaciones con las que se obtengan una superficie del electrodo porosa y de alta área específica.

Efecto de la temperatura

Cuanto mayor es la temperatura, mayor es la conductividad del electrolito, menores los sobrepotenciales del cátodo y del ánodo, y mayor la eficiencia energética. Pero también cuanto mayor es la temperatura, más rápidamente se pueden corroer los materiales del electrolizador, o habrá que utilizar materiales más caros. El rango usual de temperaturas de operación es de 60-80 °C para el KOH y de 50-70 °C para el NaOH.

ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO

El hidrógeno producido debe almacenarse para cubrir diferencias estacionales entre disponibilidad de fuente primaria y la demanda. Pero el almacenamiento de este metal extremadamente ligero tiene algunas dificultades.

Almacenamiento del gas a presión

Para almacenar en gran escala, se ha propuesto el aprovechamiento de cavernas subterráneas existentes (de extracción de petróleo, gas, etc) o las resultantes de explotaciones mineras. El transporte del hidrógeno en estado gaseoso puede realizarse a través de tuberías o en contenedores. Los tanques de acero inoxidable clásicos permiten almacenar hidrógeno comprimido usualmente a 200 bar. El uso de cilindros de aluminio reforzados externamente con fibras de carbono posibilita aumentar la cantidad de hidrógeno almacenado de 1 % a 4% con respecto al peso del recipiente. También se han desarrollado materiales compuestos reforzados con fibras de carbón que permiten fabricar tanques que soportan presiones superiores a 450 bar.

El metal que se utilizará en el recipiente de presión es de gran importancia y debe ser seleccionado con cuidado, debido a que el hidrógeno es una molécula muy pequeña, de alta velocidad, y por lo tanto es capaz de difundirse en materiales que son impermeables a otros gases. Esto se agrava por el hecho de que una pequeña fracción de molécula de gas de hidrógeno se puede disociar en la superficie del material, pudiendo afectar el rendimiento mecánico de los materiales, acumulándose en ampollas internas, agrietando la pared del tanque. En los metales carbonosos tales como el acero inoxidable el hidrógeno puede reaccionar con el carbono formando burbujas atrapadas de metano (CH_4). La presión del gas en los huecos internos puede generar una tensión interna lo suficientemente alta para generar fisuras, grietas, o una ampolla de acero. El fenómeno es bien conocido y se denomina fragilización por hidrógeno. Algunas aleaciones ricas en cromo y molibdeno Cr-Mo, se han encontrado que son resistentes a la fragilización por hidrógeno.

Almacenamiento como un hidruro de metal

Las reacciones de formación de hidruros y la posibilidad de extraer el hidrogeno del hidruro se realiza con materiales que permitan absorber y desorber hidrógeno por variación de la temperatura y presión. El interés de este método de almacenamiento se basa en que ciertos metales y aleaciones pueden acomodar intersticialmente más átomos de hidrógeno que los correspondientes al mismo volumen de hidrógeno líquido. Un hidruro es un compuesto formado por hidrógeno con numero de oxidación -1 y un elemento metálico, los hidruros son los métodos de almacenamiento con mayor capacidad para gas hidrógeno y para hidrógeno líquido, por lo que este tipo de almacenamiento se convierte en el método más atractivo para grandes cantidades de hidrógeno, sin embargo, el rendimiento del sistema en la carga y la descarga de hidrógeno depende de la transferencia de calor, haciéndose necesario incluir como parte del diseño intercambiadores de calor para acelerar la absorción y expulsión/liberación del hidrógeno. Las investigaciones mostraron que cuando se utiliza intercambiador, los tiempos de carga y descarga se reducen considerablemente. El gran inconveniente de este sistema es que el tiempo de carga y descarga del

hidrógeno en el metal puede mejorarse pero sus efectos son visibles en la parte superficial del material, cuando se profundiza en este el tiempo de absorción se aumenta disminuyendo su rendimiento.

Almacenamiento del hidrógeno en forma de un líquido criogénico

El almacenamiento de hidrógeno como líquido resulta particularmente atractivo para algunas aplicaciones (transporte aéreo y espacial) por la mayor densidad de energía volumétrica respecto a la del hidrógeno comprimido. El almacenamiento criogénico presenta, sin embargo, la desventaja que el proceso de licuefacción del hidrógeno y su mantenimiento, insumen 35-40% de su contenido energético. El método consiste en enfriar el hidrógeno hasta una temperatura aproximada de 22 K (-251 °C), temperatura mucho menor de 123 K (-150°C) temperatura a partir de la cual una sustancia se denomina en estado criogénico. Para almacenar el hidrógeno se utiliza un recipiente vacío, fuertemente reforzado, la presión en el depósito se mantiene normalmente por debajo de los 3 bar, pero se podrían tener presiones mayores dependiendo de las características del tanque utilizado. El abastecimiento desde el depósito hacia el lugar requerido se realiza mediante evaporación, el hidrógeno se va evaporando lentamente dentro del contenedor, cuando la evaporación del hidrógeno supera la demanda se utilizan sistemas de ventilación para asegurar que la presión en el tanque no suba demasiado, lo que podría ocasionar graves daños. Para problemas de sobrepresión también se suelen utilizar válvulas que permiten el escape del hidrógeno a la atmósfera en pequeñas cantidades, pero para sistemas demasiado grandes se pasa el hidrógeno por un quemador en el cual eventualmente es quemado como medida de seguridad para evitar incendios o explosiones. Antes de realizar el llenado del tanque con hidrógeno se debe asegurar que no haya aire en el sistema ni que haya posibles filtraciones, ya que se podría formar una mezcla explosiva lo que es altamente peligroso, para evitar esto el tanque se purga con nitrógeno previamente.

El problema de utilizar este tipo de almacenamiento para abastecer una celda de combustible es que necesariamente el hidrógeno tendrá que ser un gas al entrar a la celda, lo que podría implicar un calentamiento previo del mismo, lo que significa una disminución en la eficiencia del sistema, pero se ha tratado de solucionar utilizando el mismo calor expulsado por la celda para realizar este precalentamiento con la ayuda de intercambiadores de calor.

Hay otro tipo de problemas que se presentan con el almacenamiento criogénico, como lo son el peligro de congelación, debido a que el hidrógeno criogénico estará inevitablemente cerca de las personas el contacto con este o con cualquier tipo de superficie criogénica, generaría el congelamiento inmediato de la piel, lo cual sería extremadamente peligroso, por lo cual todo el sistema de tubos y demás que intervienen en el sistema deben estar muy bien aislados.

Almacenamiento en nano fibras o nano tubos de carbono

Este tipo de almacenamiento consiste en utilizar nano fibras o nano tubos de carbono los cuales absorberán el hidrógeno, su principal ventaja es que el hidrógeno almacenado estaría en condiciones de presión y temperatura ambiente lo que podría ser una gran ventaja, sin embargo se han dado grandes discusiones acerca de la viabilidad de este tipo de almacenamiento ya que investigaciones y resultados experimentales realizados inicialmente sugerían que las nano fibras de grafito podían absorber un exceso del 67% de hidrógeno, lo que daría una impresionante eficiencia a este tipo de almacenamiento.

CONCLUSIONES DE LA PARTE TEÓRICA

En el presente trabajo se ha seleccionado el electrolizador monopolar alcalino. En base a éste se ha investigado sobre los distintos tipos de materiales que constituyen los electrodos y que pueden actuar como catalizadores de las reacciones, así como los que pueden utilizarse para almacenar hidrógeno. La selección de los materiales se fundamentará en la eficiencia así como también en la disponibilidad de éstos. En este marco, se decide utilizar una malla de níquel como ánodo y cátodo.

La forma geométrica del electrolizador influye en su funcionamiento, una forma de sección transversal circular, ayuda a evitar la acumulación de gases dentro del electrolizador, lo que alarga su vida útil, además disminuye posibles sobrepresiones dentro de éste y mejora la eficiencia del electrolizador debido al flujo uniforme de gas dentro del mismo.

En la actualidad no es muy viable el almacenamiento a baja escala de hidrógeno, esto se debe a las bajas eficiencias que se manejan en los sistemas actuales, por este motivo se está trabajando en el desarrollo de un sistema más eficiente, para conseguir una disminución en el costo del valor del hidrógeno, que lo haga más competitivo respecto de los combustibles fósiles.

Existen gran variedad de sistemas de almacenamiento de hidrógeno, pero para el caso en el que se desee generar una cantidad pequeña de gas (inferior a los 2 L) es más viable diseñar un sistema de generación de hidrógeno que funcione alimentando directamente a la celda de combustible.

PARTE EXPERIMENTAL

COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE DISTINTOS MATERIALES DE ELECTRODO

La voltametría es una técnica electroquímica que mide la respuesta de la corriente de un electrodo llamado electrodo de trabajo cuando se le aplica un programa de variación de potencial aplicado el cual puede variar en función del tiempo, generalmente se trata de una variación lineal. El electrodo de trabajo, un contraelectrodo y el electrodo de referencia (cuyo valor es constante en toda la experiencia) se ubican en una celda electroquímica en contacto con la solución de trabajo. El potencial del electrodo de trabajo es medido respecto del electrodo de referencia, el cual se debe ubicar lo más cerca al electrodo de trabajo para que la caída de potencial, causada por la resistencia ohmica que ofrece la solución, sea mínima. Esto se logra generalmente ubicando el electrodo de referencia en un tubo que termina en un capilar de Luggin muy próximo al electrodo de trabajo. Se estudian los cambios de corriente, como una función del potencial aplicado al electrodo de trabajo a través de la celda electroquímica. La técnica voltamétrica estudia la respuesta electroquímica de una o más especies electro-activas, lo que implica la reacción de la especie electroactiva con participación de electrones en alguna etapa de la reacción.

En la voltamperometría cíclica, la variación de potencial con el tiempo consiste en una señal de forma triangular. El potencial varía linealmente desde E_o hasta E_f , cuando se ha alcanzado este valor E_f el sentido de barrido se invierte y el potencial vuelve a su valor original E_o , este ciclo de perturbación puede ser repetido cuantas veces sea necesario. El intervalo de potenciales de cambio elegido para un experimento dado, es aquel en el que tiene lugar la oxidación o reducción de una o más especies. Mediante la técnica de voltamperometría se estudió el comportamiento electroquímico de tres metales: oro (Au), platino (Pt) y níquel (Ni) en una solución acuosa alcalina de NaOH con concentraciones variables entre 0.1 M y 1M a temperaturas variables entre 25°C y 40 °C. Cada experiencia se realizó a dos velocidades de barrido de potencial distintas: 100mVs⁻¹ y 20 mVs⁻¹, siendo la región de potenciales en que se realiza la experiencia la comprendida entre el desprendimiento de hidrogeno y aquella donde ocurre el desprendimiento de oxígeno. En las experiencias, dependiendo del potencial pueden verse picos de corriente cuya intensidad varía con la velocidad de cambio del potencial o la temperatura del sistema. Según las respuestas a variaciones de velocidad de barrido, temperatura, concentración de electrolito, etc, puede postularse cómo están relacionados los procesos representados por los picos. Cada metal exhibirá un comportamiento diferente con relaciones corriente /potencial particulares para cada uno de los electrodos. Los potenciales de cambio fueron adecuados a cada experiencia por el tipo de metal, siempre teniendo en cuenta que el

electrodo de referencia utilizado es el de calomelanos (SCE) en solución saturada de KCl ($E_{\text{calomel/SCE}} = 0.24\text{V vs SHE}$).

Voltametría Cíclica (VC)

Electrodo de trabajo: Lámina de Pt

Las experiencias usando VC se realizaron variando el potencial del electrodo de trabajo entre -1.0 V y 0.7 V . Se observó a los potenciales extremos la aparición de burbujas de H_2 sobre la superficie del electrodo de trabajo a -1.0V y de O_2 a $+0.7\text{ V}$. En la experiencia realizada a menor velocidad de cambio de potencial, 20 mV/s , se observa que la intensidad de corriente es menor. Existe una relación exponencial entre la corriente y el potencial, dada por la relación de Butler Volmer

Si se considera la reacción electroquímica



Si se incluye la contribución eléctrica a la energía libre de activación de la reacción, se obtiene para la reacción de electroreducción (para un mol de iones reaccionantes la energía eléctrica vale nFE):

$$\Delta G_{\text{red}}^{\text{O}\#} = \Delta G_{\text{q,red}}^{\text{O}\#} - \beta nF(-\Delta E)$$

Y para la reacción de electrooxidación

$$\Delta G_{\text{ox}}^{\text{O}\#} = \Delta G_{\text{q,ox}}^{\text{O}\#} + (1-\beta)nF(-\Delta E)$$

El factor de simetría β representa la fracción de la energía eléctrica en la interfase que afecta la energía de activación total de la reacción y por lo tanto, la velocidad de reacción expresada como

$$j = I/A = \frac{1}{AnF} k_{\text{q,ox}} C_{\text{R}} e^{\{(1-\beta)nFE/RT\}} - \frac{nF k_{\text{q,red}} C_{\text{O}} e^{-(\beta nFE/RT)}}$$

$$j_0 = I_0/A = \frac{1}{A} nF k_{\text{q,ox}} C_{\text{Red}}^p e^{\{(1-\beta)nFE_{j=0}/RT\}} = F k_{\text{q,red}} C_{\text{Ox}}^p e^{-(\beta nFE_{j=0}/RT)}$$

Finalmente la Ecuación de Butler Volmer

$$j = j_0 \{ e^{\{(1-\beta)nF\eta/RT\}} - e^{-(\beta nF\eta/RT)} \}$$

En voltametría cíclica

$$v = \Delta E / \Delta t$$

Debido a que la densidad de corriente cambia con la velocidad de cambio del potencial (v) en forma exponencial, una menor intensidad de corriente será observada a 20 mVs^{-1} , y una mayor intensidad de corriente se medirá a velocidad 100 mVs^{-1} .

Se puede observar en la Figura 4 que cuando el catalizador es Pt, en la región de potenciales para la evolución de O_2 se forman óxidos incipientes antes del desprendimiento de O_2 , y en la zona de potenciales para la evolución de hidrógeno existen procesos previos de adsorción y desorción de hidrógeno sobre la superficie del metal policristalino con energías diferentes según la cara cristalina expuesta.

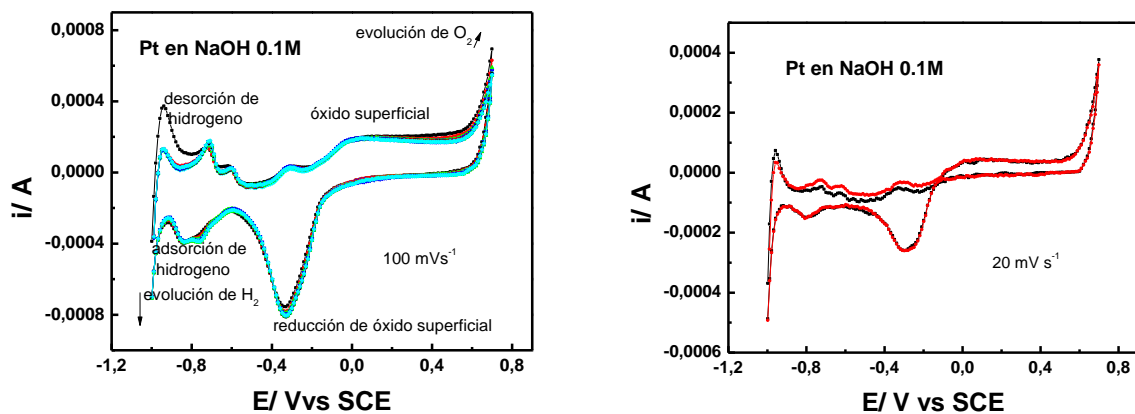


Figura 4: Voltamperograma cíclico con electrodo de Pt en solución NaOH a 0,1M

Electrodo de trabajo Lámina de Au

El barrido de potencial se realizó entre -1.4 V y 0.7 V (a 100 mV/s). El nuevo límite inferior indica que se requiere mayor cantidad de energía cuando el material es Au, esto es un potencial más catódico o negativo para lograr la producción de hidrógeno. Se puede observar en la Figura 5 que hay formación de *óxidos* antes de lograr el desprendimiento de oxígeno (a la derecha del gráfico), y también se observa en el hemicycle de reducción la reducción de óxidos. En tanto, que en la zona de potenciales para el desprendimiento de hidrógeno no se observa formación de hidrógeno adsorbido como en el electrodo de Pt.

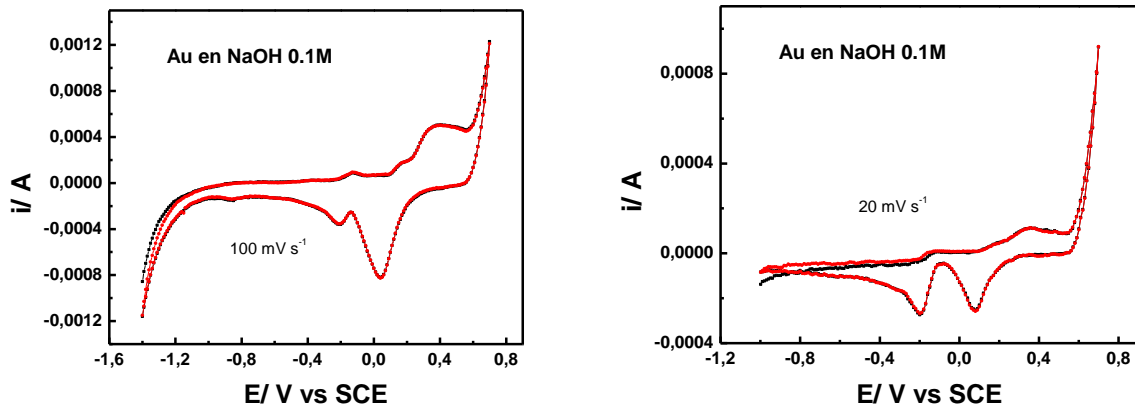


Figura 5: Voltamperograma cíclico con electrodo de Au en solución de NaOH 0.1M

Electrodo de trabajo de Níquel (Ni)

La experiencia se realizó entre -1.5V y 0.7V, como se observa en la Figura 6, para poder visualizar el desprendimiento de los gases O₂ e H₂, además se observa la formación de óxidos de níquel a potenciales inferiores al de desprendimiento de O₂, y la posterior reducción de los mismos. En la zona catódica no se observa adsorción de hidrogeno previo a la reacción de desprendimiento de hidrogeno HER.

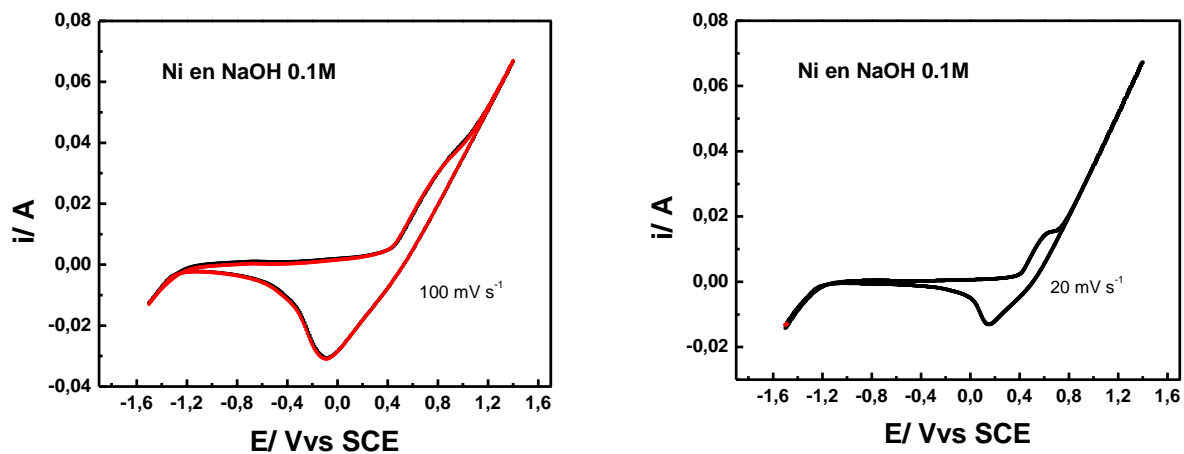


Figura 6: Voltamperograma cíclico con electrodo de Ni en solución de NaOH 0.1M

Barrido lineal de potencial para Au, Pt y Ni: Análisis de la reacción de evolución de H₂

En una experiencia de barrido lineal de potencial que sólo realiza la polarización catódica del electrodo, se puede analizar detalladamente la reacción catódica del desprendimiento de hidrógeno para cada metal. Para el Pt se realizó desde -0.5V hasta -1.2V vs SCE y para el Au y Ni desde -0.5V a -1.4V vs SCE. Se requieren un mayor potencial aplicado para que ocurra el desprendimiento de H₂ con electrodo de Au y Ni.

Cabe destacar, que aquel metal donde el desprendimiento se realice a menores potenciales es el más catalítico, y como muestra la Figura 7, entre los materiales estudiados el Pt es el mejor. El problema de usar Pt es que se trata de un metal muy caro, por eso como se observa que el segundo metal más catalítico es el Ni, y este es más barato, se elige Ni para utilizar como electrocatalizador en la electrólisis de agua alcalina.

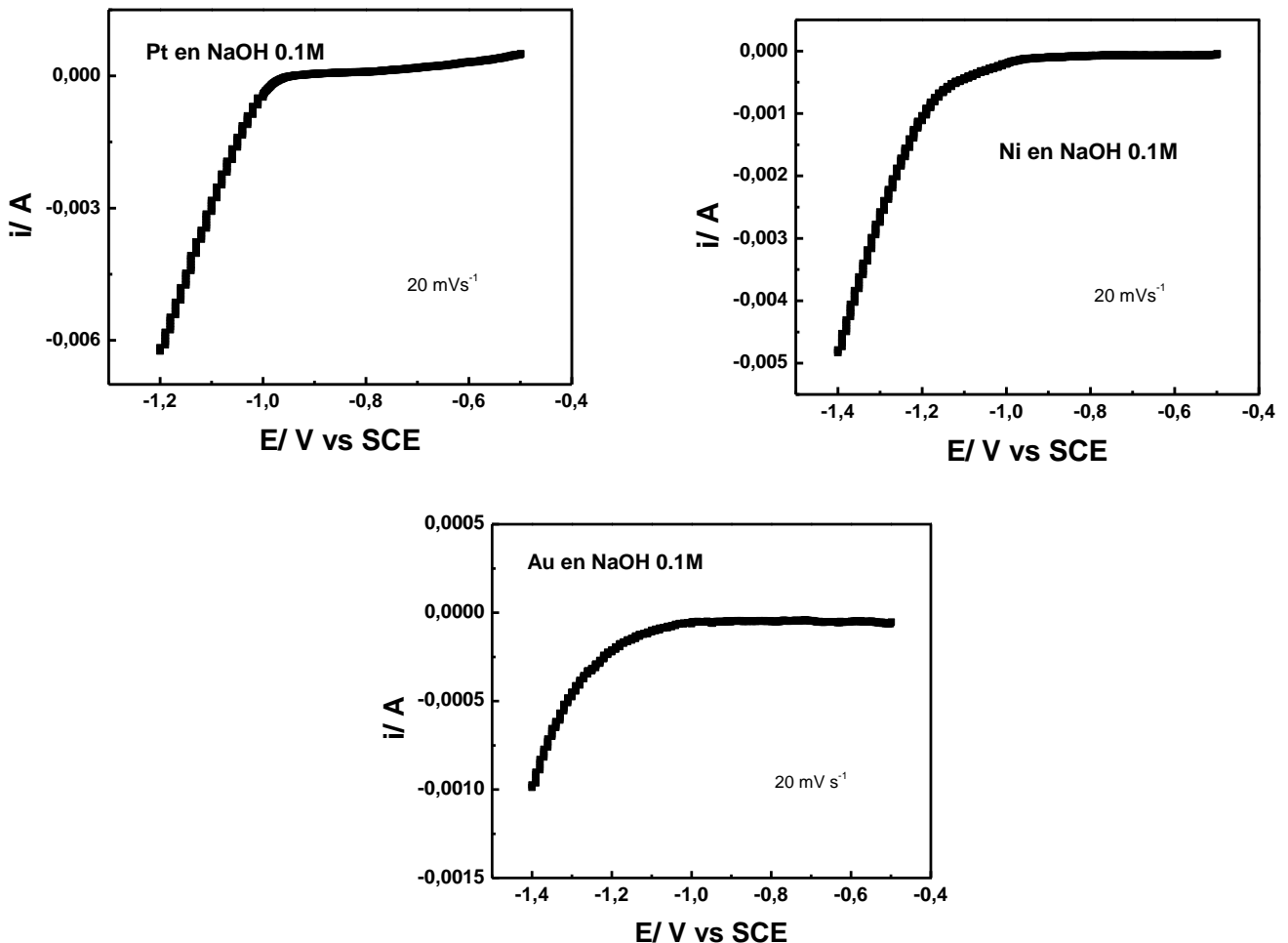


Figura 7: Barrido lineal de los electrodos Pt, Au y Ni en solución de NaOH 0.1M

Conclusiones de la experiencia

Se observa diferentes respuestas electroquímicas según la naturaleza del material empleado como electrodo. Solo el Pt muestra procesos de adsorción de hidrogeno antes del desprendimiento de H_2 . En Au y Ni no hay adsorción de hidrogeno y la reacción ocurre a potenciales más negativos. El Ni permite el desprendimiento de H_2 a potenciales moderadamente negativos.

EXPERIENCIAS CON NÍQUEL EN MEDIO ALCALINO

El objetivo de esta experiencia es conocer el comportamiento de níquel en la electrólisis de agua alcalina, para determinar las mejores condiciones de operación observando los efectos de la concentración de la solución alcalina y de la temperatura.

Todas las experiencias se realizaron con una malla de Níquel de 6 cm² de área geométrica en medio alcalino la concentración de NaOH (se usó esta base en vez de KOH por cuestiones de Sedronar, ya que la experiencia fue llevada a cabo en INIFTA) se varió entre 0,1M y 1M. Se utilizó como referencia un electrodo de calomel saturado (SCE). Por último se evaluó el comportamiento de dicho metal en una solución a NaOH 1M a 20°C y a 40°C.

Se realizaron voltamperogramas a distintas velocidades de barrido. En todos se observa la aparición de los picos característicos de óxidos y oxihidróxidos de Níquel (oxidación y reducción) en las zonas intermedias de los límites de potenciales elegidos.

La evolución de hidrógeno y oxígeno se observó a potenciales inferiores a -1,2 V y superiores a 0,6V respectivamente, como se puede ver en la Figura 8

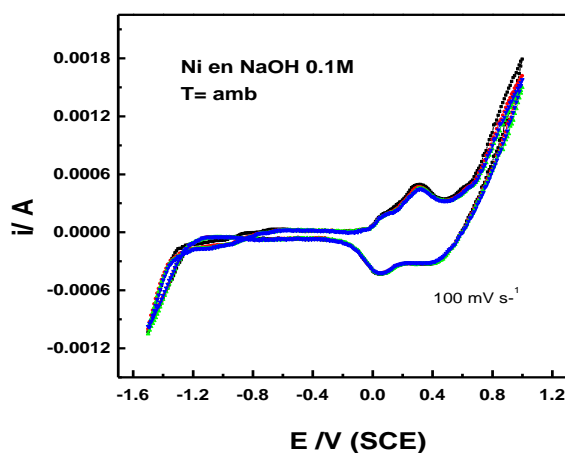


Figura 8: Voltamperograma cíclico de Ni en solución de NaOH 0.1M y a 25°C.

Se realizaron estudios de voltamperometría cíclica a diferentes concentraciones de NaOH y se observa una influencia positiva al aumentar la concentración de álcali, dado que a la máxima concentración se observa claramente que la reacción de desprendimiento de oxígeno ocurre a un menor potencial.

También se analizó la influencia de la temperatura en la velocidad de las reacciones de evolución de H₂ y O₂, concluyéndose que un aumento de temperatura aumenta la velocidad de la reacción y la eficiencia del proceso.

En la figura 9 se visualizan ambos efectos.

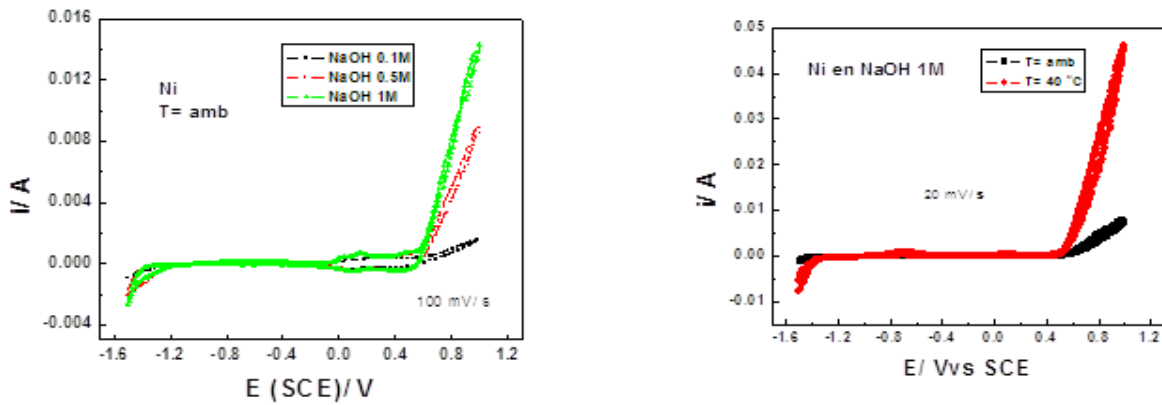


Figura 9: Voltamperogramas cíclicos de Ni en solución de NaOH a diferentes concentraciones y 25°C y a diferentes temperatura en solución NaOH 1M.

En los estudios de barrido lineal, podemos observar detalladamente la reacción de desprendimiento de hidrógeno. Como se evidencia en la Figura 10, un aumento de concentración de electrolito aumenta considerablemente la eficiencia del sistema, al igual que ocurre con un aumento de temperatura.

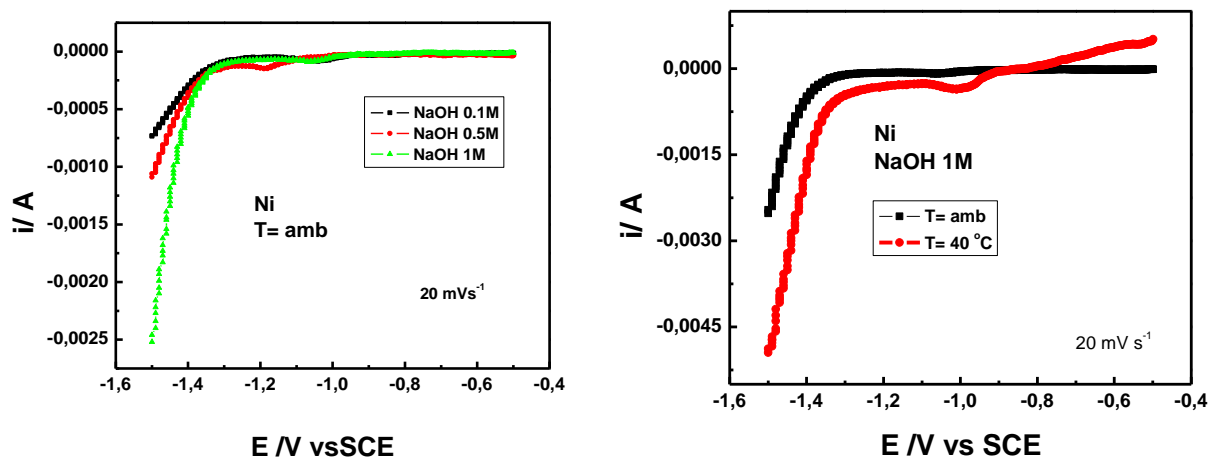


Figura 10: Barrido Lineal de Ni en solución de NaOH a diferentes concentraciones y 25°C y a diferentes temperatura en solución NaOH 1M.

Conclusión

La evolución de hidrógeno y oxígeno se ve favorecida con el aumento de la concentración de NaOH ya que en las experiencias se observó que las corrientes aumentan con mayor concentración del álcali. Dicha evolución se ve favorecida también con el aumento de la temperatura, ya que, como se observó en las experiencias de barrido lineal de potencial, el sobrepotencial necesario para el desprendimiento de hidrógeno y oxígeno disminuye con el aumento de la temperatura.

Para la construcción del electrolizador se utilizará una solución al 6%p/p ya que por razones de disponibilidad de álcali, no fue posible conseguir mayor cantidad. Para operar en el punto óptimo sería ideal que la solución tenga un 30%p/p de KOH, según referencias bibliográficas.

En cuanto a la temperatura, debido a que hubo limitaciones por cuestiones de costo principalmente, por ser la primera vez que se construye el electrolizador, se experimentará a temperatura ambiente. Además en caso de trabajar a mayores temperaturas, del orden de 80°C, ésta debe ser controlada minuciosamente y esto implica mayor costo y equipamiento que aún no se dispone.

CONSTRUCCIÓN DEL ELECTROLIZADOR

El electrolizador consiste en una serie de materiales fáciles de adquirir y de bajo costo. Es compatible con fuentes de energía renovable, como paneles solares o generadores eólicos, y tiene una capacidad de producción alta en comparación con el tamaño del mismo.

Este electrolizador puede ser construido con herramientas y materiales muy fáciles de adquirir en ferreterías o comercios de la construcción. Como electrodos se utilizará una malla níquel tanto para ánodo como cátodo, debido a que presenta un desprendimiento de hidrógeno a valores negativos aceptables, es accesible y de bajo costo. El dispositivo en sí es un tubo de polipropileno utilizado usualmente para transportar fluidos cloacales. La forma geométrica del electrolizador influye en su funcionamiento, una forma de sección transversal circular, ayuda a evitar la acumulación de gases dentro del electrolizador, lo que alarga su vida útil, además disminuye posibles sobrepresiones dentro de este y mejora la eficiencia del electrolizador debido al flujo uniforme de gas dentro de este.

El electrolito es una solución de hidróxido de potasio en agua destilada que se puede preparar fácilmente, aunque deben tenerse los recaudos necesarios en cuanto a seguridad debido a la causticidad del soluto. Debido a esto, todos los materiales deben constatar que poseen resistencia química por lo menos hasta en soluciones al 30%p/p.

El costo ha sido una consideración importante en la construcción, por lo cual se trabajará a temperatura ambiente. En este sistema, la presión del gas estará dada por una columna hidrostática de líquido. Esto se consigue mediante un recipiente para alimentar electrolito que esté en altura, aproximadamente 1,5 m del nivel de alimentación para que pueda llenarse por completo y puedan fluir los gases. Como el reservorio estará en altura, debe estar muy bien asegurado.

Para el funcionamiento también será necesaria una fuente de corriente continua que alimente al electrolizador. Todos los sistemas eléctricos tienen límites razonables de corriente y potencial que, si se exceden, pueden deteriorar la producción o destruir el equipamiento. El voltaje mínimo para iniciar la producción estará cerca de los 1.49 V. El voltaje que puede ser aplicado a los electrodos se encuentra en el rango de 2.5 a 6 V, pero para este electrolizador en particular se sugiere que los parámetros de operación estén entre 1.7 y 4 volts.



Figura 11: Electrolizador alcalino construido en EnAITecS

Lista de Herramientas

- Pegamento epoxi (2 componentes)
- Alicates de punta larga
- Tijera
- Destornillador largo (6" o más)
- Cutter o trincheta metálica
- Antorcha o soplete a gas butano.
- Pistola para aplicar silicona
- Destornillador estándar

- Taladro manual eléctrico o fijo
- Mechas para taladro tamaño ¼" y 3/8"
- Lija fina

Lista de materiales:

- 11 tuercas de acero inoxidable para tornillos 10-24
- 6 arandelas de acero inoxidable de 1/2" para acomodar tornillos 10-24
- 2 tornillos de acero inoxidable cabeza plana 10-24 x 1"
- 1 tornillo de acero inoxidable cabeza plana 10-24x 1 ¼"
- 3 conectores (acoples) roscados para mangueras de 3/8"
- 1 conector de manguera de 1 ¼"
- 1 sellador de silicona transparente
- 1 anillo o junta de goma de 1" de diámetro interno
- 2 o-rings de 6 cm
- 1 sellador de silicona rojo para alta temperatura por 300 ml (necesario para realizar 4 espaciadores de silicona que soporten alta temperatura cuyas medidas sean 1/8" de espesor, por ¼" de ancho y 6" de largo; y dos arandelas del mismo material de 1" de diámetro).
- 1 tubo de polipropileno PP, 110mm diametro interno, 35 cm de largo
- 2 tapa para tubo de PP de 62,5mm DI.
- 1 tapa para tubo de PP de 1" de diametro interno
- 2 tapas (1 juego de tapas) para tubo de PP de 110mm de DI
- Filtro de polipropileno blanco de 1/16" de espesor, 7 ¾" de largo y 5 15/16" de ancho. Su densidad es de 12 lbs/sq yd @ 1" espesor (se utilizó un geosintético del Dpto de Ing. Civil).
- Malla de Níquel de 3mm de abertura de malla.
- Primer activador para superficies difíciles
- 4 Abrazaderas
- Recipiente de PP para la solución de trabajo.
- Sella Roscas
- Cinta teflón
- Taco de madera de 15*15*4cm
- 235g de KOH puro.
- Fuente de Corriente continua marca FCC Alamtec voltaje máximo 15V y 60 A
- Multímetro
- 6 m de manguera 3/8" DI

- 6 m de manguera 1 ¼ " DI
- Solución de KOH al 6% p/p

Pasos para la construcción

Recipiente electrolizador

Consiste en un tubo de polipropileno y 2 tapas. El electrolizador propiamente dicho, debe contar con tubos colectores o salidas para hidrógeno y oxígeno bien selladas. Para ello se dispusieron en las tapas acoples roscados para mangueras.



Figura 12: Tapa del electrolizador con los conectores para salida de los gases H₂ y O₂

Conexiones para el electrodo positivo o Ánodo

Un trozo de la malla de níquel de 18x34 cm será el electrodo positivo que permitirá el desprendimiento de oxígeno y se colocará en la cara interna del tubo de PP pero sin tocar las paredes internas, para no perder área superficial en la reacción. Esto se logra colocando juntas de silicona a lo largo del tubo. A una altura de 17 cm (casi llegando al nivel del electrodo) y en lados opuestos del turbo, se encuentran los conectores para el electrodo hechos con tornillos de acero inoxidable y ajustados con arandelas de silicona roja por el lado interno.



Figura 13: Ánodo de malla de níquel

Separador de gases o diafragma

Se utiliza un fieltro de polipropileno (geotextil) blanco en cual se curva para formar un conducto que irá dentro del tubo de PP. Si bien el material es poroso (lo cual es necesario para la transferencia de electrolito), éste proporcionará la separación entre los gases, permitiendo un flujo preferencial tanto para O_2 como H_2 . En la parte superior al cerrarse el equipamiento quedará en el interior de la tapa de 6,25 cm para proporcionarle salida al H_2 .



Figura 14: Filtro geotextil separador de gases

Conexiones del Electrodo Negativo o Cátodo

El electrodo negativo será un trozo de malla de níquel, y su misión será desprender gas hidrógeno. Esta malla se doblará en pliegues determinados formando una especie de tubo en forma de estrella, y en uno de los pliegues en el centro, se dispondrá un tornillo que será atornillado en la base del electrolizador.

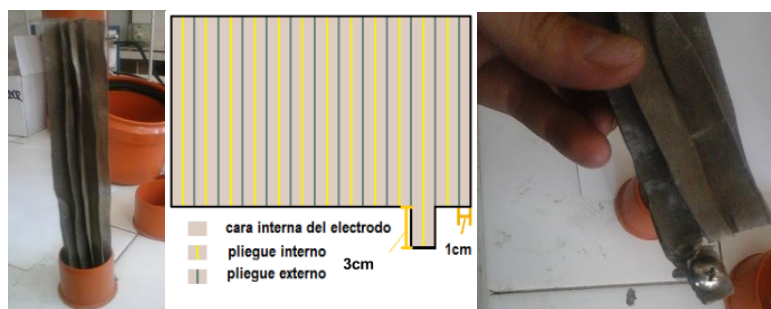


Figura 15: Preparación y pliegues del electrodo negativo (cátodo) de malla de Níquel

Base de madera

Dado que de la tapa inferior sobresale el conector para el electrolito y el puerto del electrodo negativo, es necesario realizar un soporte porque no se mantendrá firme por sí mismo el dispositivo. Para ello se

realizó una base de madera de pino, posee un orificio para el puerto y otro delante para la conexión de agua y electrolito.

Armado del dispositivo

Se inserta el fieltro separador dentro del tubo de PP, y luego se colocan las tapas cerrando el mismo y cuidando de que el fieltro encaje dentro de la tapa que le corresponde. Por último es necesario sellar todas las posibles fugas de gas, esto se realiza con silicona alrededor de los acoples y conectores.

Prueba Hidrostática

Para testear la integridad del sellamiento realizado con silicona, y los conectores roscados colocados, es necesario realizar una prueba de llenado con agua. Se utiliza un recipiente al cual se le conecta otro conector para colocarle una manguera que llegue hasta la alimentación del electrolizador. Las mangueras deben ser lo suficientemente largas para sumergir el electrolizador completamente en agua y lograr que ninguno de los 3 conectores eléctricos tenga pérdida de agua.

Prueba del electrolizador con KOH

Cuando el electrolizador ha superado satisfactoriamente las pruebas de fugas de agua, se debe realizar la prueba con la solución que va a soportar el electrolizador. Este tubo debe ser lo suficientemente largo para llegar por encima de la parte superior del electrolizador y debe ser asegurado al electrolizador con una banda elástica o cuerda para mantenerlo en su lugar. Las mangueras de los puertos de gas deben ser lo suficientemente largas para ponerlas en un vaso de agua. Conectar el electrolizador a la fuente de alimentación y esperar a que comience la acción burbujeante. Si todo parece estar funcionando, vaciar el electrolizador con cuidado, la prueba está completa.

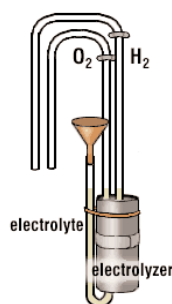


Figura 16: Esquema de la prueba de funcionamiento del electrolizador

Configuración final

Las mangueras de los puertos de salida deben elevarse al menos 10 cm por encima del nivel del líquido en el depósito. La razón de esto es que en el arranque y el funcionamiento inicial del electrolizador, pueden

acumularse burbujas y espuma que crece en los tubos de salida de gas. Es necesario nivelar el reservorio a una altura considerable para mantener una columna hidrostática de presión y proveer de electrolito al sistema.

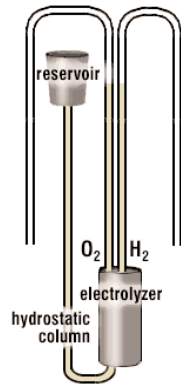


Figura 17: Esquema del funcionamiento del electrólizador

Se deben realizar las correspondientes conexiones de cableado en los puertos de los electrodos hacia la fuente de corriente continua. Son dos electrodos positivos (ánodos) y uno negativo (cátodo) debajo del dispositivo.

Finalmente, se debe llenar con electrolito (KOH) el reservorio con todas las medidas de seguridad mencionadas para manipular una base fuerte. Y luego conectar la fuente al electrólizador para comenzar la producción. Se debe tener en cuenta la salida de los gases que deben ir en lo posible a la atmósfera ya que se corre peligro de explosión.



Figura 18: Electrólizador funcionando

Resultados

Para testear los resultados se utiliza un multímetro, con el cual es posible determinar tanto el potencial del electrolizador, como la intensidad de corriente que circula en ese momento (de la fuente al electrolizador). Con el cálculo del volumen del recipiente, se determinó la cantidad de electrolito a llenar, y además sirviéndonos del nivel hidrostático de la manguera, conseguimos cargar el recipiente sin sobrepasarlo. Al comenzar la producción de gas, la presión interna aumenta, se genera un burbujeo vigoroso que aumenta el nivel de electrolito por encima del recipiente, con lo cual se observa claramente la producción de burbujas en las mangueras de caucho transparente.

Las primeras burbujas de gas comenzaron a observarse a un potencial de 2,7 V, y luego se pudo visualizar una producción de hidrógeno y oxígeno continua a 2,5 V. Esto se debe a que se trabajó con una solución de KOH muy diluida 6% p/p, y lo recomendable es trabajar entre el 12 y 30% P/P de concentración para mejorar la eficiencia. Se requería una cantidad muy grande de KOH para llegar al 12% (0,5 kg de KOH aproximadamente para el volumen requerido del recipiente) y se presentan dificultades en SEDRONAR para conseguir estas cantidades, por esta razón se trabajó con la cantidad que pudimos obtener dentro de CITEMA. Igualmente, se observó burbujeo vigoroso, por lo que el electrolito cumplió su función.

Se realizó una única prueba a la fecha de terminación de este informe (25/11/2015) y de acuerdo a los primeros resultados, el electrolizador trabaja con una eficiencia eléctrica alrededor del 50%. Lo cual se encuentra dentro de lo esperado.

La energía necesaria para extraer el hidrógeno de un litro de agua se obtiene en base a la energía de formación del agua líquida, a partir del hidrógeno y oxígeno moleculares, que es de 285,8 kJ/mol. 18 gramos de agua forman un mol, así que en un litro hay 55,56 moles de agua. Por lo tanto la energía necesaria para disociar un litro de agua por electrólisis en sus componentes Oxígeno e Hidrógeno es: 15793,31 KJ, esta cantidad corresponde a 4,39 kWh. Luego de la disociación de dos moles de agua se obtienen dos moles de hidrógeno y un mol de oxígeno, por lo tanto de un litro de agua se obtienen 111,1 g H₂.



Figura 18: Burbujeo de O₂ y H₂

CONCLUSIÓN FINAL

En el presente trabajo se estudió el proceso de electrólisis alcalina del agua, sus aspectos fundamentales y la importancia de producir hidrógeno.

Se evaluaron diferentes materiales de electrodo mediante técnicas de voltamperometría, concluyendo que debido a la eficiencia y disponibilidad, el más conveniente para llevar a cabo el proceso es el níquel. Cabe destacar, que el metal más apto (en cuanto a eficiencia) es el platino, pero dado su elevado precio se ha descartado en este estudio.

Igualmente se logró construir un electrolizador alcalino monopolar para la producción de hidrógeno a escala de laboratorio por primera vez en el grupo del CITEMA "EnAITecs", cuyo diseño se encuentra en un manual existente "BUILD A SOLAR HYDROGEN FUEL CELL SYSTEM", aunque tuvo que ser redimensionado para efectuar la construcción con materiales de disponibilidad nacional. Durante el armado se realizó un manual de seguimientos de modo que queden informados aspectos intrínsecos a la construcción del electrolizador para futuros estudios. El mismo funcionó con una eficiencia aceptable del 50%.

Este es el primer paso, que abre el camino a la investigación de diferentes cuestiones relacionadas con la electrólisis y el dispositivo que lleva a cabo dicho proceso, con el fin de aumentar la eficiencia del sistema y a la misma vez considerar el factor económico que se pone en juego. Esas cuestiones están relacionadas con el material de los electrodos, la disponibilidad de electrolito, la capacidad para almacenar el hidrógeno o utilizarlo directamente en otro sistema, la posibilidad de medir el caudal de hidrógeno o realizar procesos de purificación al mismo, etc.

Aunque las investigaciones avanzan cada vez más rápido y llegan más lejos en el campo de la generación de hidrógeno, hoy no es posible suprimir completamente la dependencia que existe hacia los combustibles fósiles. Por lo tanto, es necesario que se continúen efectuando estudios e investigaciones sobre el tema, para lograr que la producción de hidrógeno mediante electrólisis pueda ser competitiva frente a otros tipos de energía.

Consideraciones y recomendaciones

Se ha encontrado que electrolizadores basados en níquel aleado con otros metales también son altamente eficientes. La actividad catalítica de los materiales basados en Níquel aumenta cuando se dopan con un segundo metal de transición como Cr, Ti, Sn, Mo, Pb, Tl y Cd. Las aleaciones Ni-Mo han mostrado los mejores resultados.

Otro de los electrocatalizadores catódicos mejor conocidos y que proporciona mayor actividad en la reacción de evolución de hidrógeno (HER) es el Ni-Raney el cual se obtiene por aleaciones de Ni-Al o Ni-Zn en disoluciones concentradas de NaOH. Este tratamiento, llamado "activación", disuelve la mayor parte del aluminio presente en el bloque, dejando una estructura de níquel porosa con una gran área superficial, lo que le confiere su gran actividad catalítica. Un catalizador típico tiene un 85% en masa de níquel, porcentaje que corresponde a unos dos átomos de níquel por cada átomo de aluminio. El aluminio que queda tras la activación contribuye a preservar la estructura porosa del catalizador

En la actualidad no es económicamente conveniente el almacenamiento a baja escala de hidrógeno, esto se debe a las bajas eficiencias que se manejan, por este motivo se trabaja en el desarrollo de un sistema más eficiente, para conseguir una disminución en el costo del valor del hidrógeno. Para el caso en el que se desee generar una cantidad pequeña, es conveniente diseñar un sistema de generación de hidrógeno que funcione alimentando directamente a la celda de combustible.

Para definir las dimensiones y el alcance que tendrá el generador de hidrógeno, es necesario conocer la demanda de potencia y especialmente la corriente a la que funciona la celda de combustible que va a ser conectada a este sistema, pues a partir de esta información se determinan las dimensiones del dispositivo (tubo de PP), y la cantidad de material electrodo que determina la capacidad del electrolizador.

BIBLIOGRAFIA

- Phillip Hurley, "BUILD A SOLAR HYDROGEN FUEL CELL SYSTEM", (2006)
- Walter E. Triaca, "HIDRÓGENO: ALMACENADOR Y TRANSPORTADOR DE ENERGÍA" Reunión Hidrógeno y la energía del futuro (Marzo 23 y 24 de 2004) organizada por la Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales y la Academia Nacional de Ingeniería (2004)
- Nicolás Alonso Vante, "ELECTROQUÍMICA Y ELECTROCATÁLISIS VOL 1B": Materiales y Aspectos Fundamentales (2003)
- A. Ursúa, L. Gandía, P. Sanchis; "HYDROGEN PRODUCTION FROM WATER ELECTROLYSIS: CURRENT STATUS AND FUTURE TRENDS" (2012)
- A. Bard, L.R. Faulkner, "ELECTROCHEMICAL METHODS: FUNDAMENTALS AND APPLICATIONS" (2001)
- V.S. Bagotsky, "FUNDAMENTALS OF ELECTROCHEMISTRY" (2006)
- Cynthia G. Zosky, "HANDBOOK OF ELECTROCHEMISTRY" (2007)
- http://webdelprofesor.ula.ve/ciencias/rmhr/Index_archivos/GuiAIV2.pdf
- "PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO MEDIANTE ELECTROLIZADORES. ESTADO DEL ARTE DE LA TECNOLOGÍA". <http://www.ingenieriaquimica.net/articulos/302-produccion-de-hidrogeno-mediante-electrolizadores-estado-del-arte-de-la-tecnologia-electrolizadore>
- "DISEÑO DE UN SISTEMA DE GENERACIÓN DE HIDRÓGENO POR ELECTRÓLISIS", 2013, <http://repositorio.utp.edu.co/dspace/bitstream/11059/3655/1/62143V434.pdf>