

HIDRÓGENO COMO VECTOR ENERGÉTICO: DESARROLLO DE MATERIALES POLIMÉRICOS PARA SU PRODUCCIÓN POR ELECTRÓLISIS DE AGUA

Roxana Coppola, Graciela Abuin

Gerencia Operativa de Desarrollo Tecnológico e Innovación
Instituto Nacional de Tecnología Industrial (INTI).

Av. General Paz 5445, San Martín CP B1650KNA, Buenos Aires.

www.inti.gob.ar (54) (11) 47246333. E mail rcoppola@inti.gob.ar

RESUMEN: El hidrógeno, es un combustible limpio que, cuando se consume en una celda de combustible para obtener energía, solo produce agua. Actualmente, puede producirse por distintos métodos, siendo uno de ellos la electrólisis de agua, la cual permite obtener hidrógeno de alta pureza. Además, esta tecnología puede utilizarse como almacenamiento del excedente energético procedente de fuentes renovables. En la actualidad, un componente clave de los electrolizadores, dispositivos generadores de hidrógeno a partir de agua, son las membranas de intercambio aniónico. Las mismas permiten la conductividad de aniones entre ánodo y cátodo. El objetivo del trabajo fue desarrollar una nueva membrana y evaluar su desempeño en un electrolizador de escala laboratorio. Los resultados obtenidos son promisorios cuando se los compara con membranas de intercambio aniónico comercialmente disponibles. Por esta razón, la membrana descrita en este trabajo puede ser considerada como un posible material alternativo y económico para su uso en electrolizadores.

Palabras clave: Energía. Hidrógeno. Electrólisis. Polímeros. Membranas.

INTRODUCCIÓN

Las últimas décadas se han caracterizado por un crecimiento en el desarrollo de tecnologías que utilizan fuentes de energías renovables, principalmente basadas en biomasa, eólica y solar. Sin embargo, su participación en la matriz energética global aún es minoritaria frente a las fuentes basadas en combustibles fósiles convencionales, como petróleo y gas natural (SGAyDS, 2018).

En la Argentina, se sancionó en 2015 la Ley 27.191 (Régimen de Fomento Nacional para el uso de Fuentes Renovables de Energía destinada a la Producción de Energía Eléctrica) a fin de asumir un compromiso en materia de reducción de emisiones de gases de efecto invernadero para la mitigación del cambio climático. Uno de sus objetivos energéticos es lograr que el 20 % de la matriz de generación de energía eléctrica nacional provenga de fuentes renovables. Sin embargo, su adaptación a los sistemas de distribución de energía representa un importante desafío técnico debido a su naturaleza fluctuante e irregular, lo cual genera periodos de demanda insatisfecha o de exceso de oferta. Por lo tanto, resulta necesario desarrollar sistemas de almacenamiento a gran escala capaces de integrarse a las redes de distribución, y asimismo lograr una gestión más eficiente de la producción de energía de origen renovable.

En este sentido, una alternativa atractiva de almacenamiento de energía es el hidrógeno, el cual puede obtenerse a partir de la electrólisis del agua mediante un proceso versátil, seguro y de bajo impacto ambiental. Generar hidrógeno “in situ” por esta vía en periodos de sobreoferta permite luego su

utilización en celdas de combustible en periodos de picos de demanda para generar energía (Ursúa et al. 2012; Staffell et al. 2019).

El hidrógeno es considerado un vector energético pues puede obtenerse a partir de energías renovables y utilizarse para la obtención de energía mediante celdas de combustible, en un ciclo libre de emisiones de CO₂.

Teniendo en cuenta las ventajas que el hidrógeno ofrece, algunas empresas petroleras como Repsol, BP y Shell lanzaron diversos proyectos para su obtención a partir de fuentes renovables. En nuestro país, el Proyecto de Actualización de la Ley Nacional 26.123, promueve su investigación, desarrollo, producción y uso como combustible y vector energético.

En Argentina, se produce hidrógeno electrolítico en la ciudad de Comodoro Rivadavia, Provincia de Chubut. La planta cuenta con dos electrolizadores con una capacidad total de 120 Nm³/h de hidrógeno y 60 Nm³/h de oxígeno. El hidrógeno producido es utilizado para alimentar un moto-generator de 1,4 MW, siendo previamente mezclado con gas natural (Hychico, 2021).

Al presente, hay un amplio consenso en que, a mediano plazo, la electrólisis de agua será una de las principales fuentes sustentables de producción de hidrógeno, planteándose su producción a partir de fuentes no renovables como una tecnología de transición. Sin embargo, aún existen muchos desafíos por abordar, como ser reducir sus costos que actualmente se estiman en un orden de magnitud mayor al de otras fuentes no renovables basadas en combustibles fósiles (Parkinson et al. 2019). También, la durabilidad y baja flexibilidad de respuesta son retos a superar (Brandon et al. 2015).

La producción de hidrógeno mediante electrólisis de agua requiere el uso de electrolizadores. En su descripción más simple, este dispositivo consiste en un arreglo de dos electrodos separados por un electrolito y un diafragma. En cada electrodo (cátodo y ánodo) se producen las reacciones electroquímicas de formación de hidrógeno y oxígeno, respectivamente. El electrolito cierra el circuito eléctrico permitiendo que los iones se muevan entre los electrodos, a fin de mantener la electroneutralidad de la solución. Por su parte, el diafragma separa los compartimentos anódico y catódico permitiendo únicamente el paso de los iones (Jensen et al. 2008; López Ramírez 2010).

Recientemente, los electrolizadores alcalinos han recibido una atención creciente, ya que reducen dramáticamente el costo por unidad de potencia al utilizar metales no preciosos como componentes de los electrodos. Por tal motivo, se considera estratégico desarrollar materiales adecuados que aumenten el rendimiento de dichos sistemas, siendo las membranas de intercambio aniónico un componente clave de los mismos.

Las membranas de intercambio aniónico o AEMs (anion exchange membranes) tienen la función de transportar iones hidróxido y separar la reacción catódica de la reacción anódica. Comúnmente están formadas por una matriz polimérica sólida con grupos catiónicos en su estructura (como ser amino o imidazolio) y grupos aniónicos móviles (generalmente OH⁻). Existen algunas membranas comerciales de este tipo (Morgane®-ADP, Tokuyama), pero aún están siendo sometidas a estudios sobre aplicabilidad en estos dispositivos, atendiendo sobre todo a la estabilidad química y mecánica y a la conductividad iónica.

Recientemente, hemos desarrollado AEMs compuestas por alcohol polivinílico (PVA) y poli(2,5-benzimidazol) (ABPBI), obtenido un desempeño en electrolizador competitivo (Diaz et al. 2017; Coppola et al. 2021). El PVA es un polímero económico, hidrofílico y buen formador de películas. Cuando se lo utiliza en conjunto con ABPBI, los grupos oxidrilos aportados por el primero facilitan la conducción de los iones OH⁻, siendo ésta una propiedad atractiva para su aplicación como membranas conductoras. Por otra parte, el ABPBI puede entrecruzarse con 6-metil-3-fenil-3,4-dihidro-2H-1,3-benzoxazina (BZ), obteniéndose una membrana con un óptimo desempeño en electrolizador (Diaz et

al. 2016). Por lo tanto, en este trabajo informamos nuestros continuos esfuerzos para desarrollar una AEM económica y con buen desempeño en electrolizador. Para ello, desarrollamos una membrana novedosa, formada por la combinación de PVA y ABPBI entrecruzado con BZ. Dicha membrana se caracterizó por la técnica de espectroscopia infrarroja (FTIR) y se evaluó su desempeño en un electrolizador alcalino.

METODOLOGÍA

Síntesis de ABPBI

El polímero ABPBI se sintetizó a partir del monómero 3,4-ácido diaminobenzoico (DABA) por tratamiento con ácido polifosfórico (PPA), en atmósfera de nitrógeno (Figura 1), de acuerdo con el procedimiento reportado en bibliografía (Asensio et al. 2002). El peso molecular promedio del polímero obtenido fue de $23000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

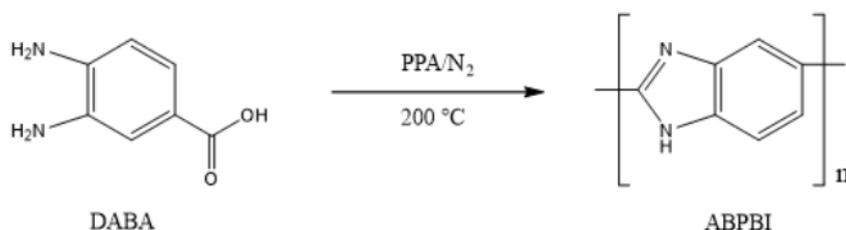


Figura 1: Síntesis de ABPBI.

Síntesis del agente entrecruzante BZ

La síntesis de BZ se realizó a partir de p-cresol, anilina y formaldehído, bajo atmósfera de nitrógeno, como muestra la Figura 2 y según lo reportado previamente (Diaz et al. 2016). El punto de fusión del producto obtenido fue de 44-46 °C.

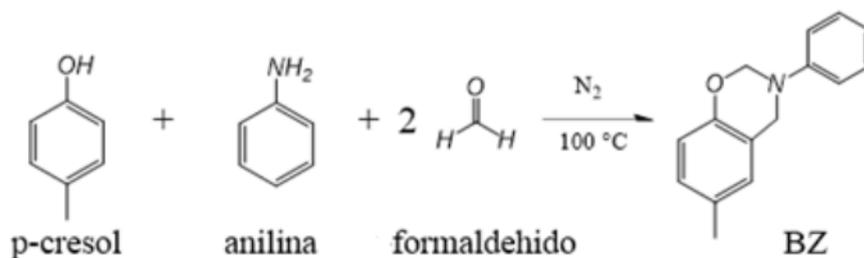


Figura 2: Síntesis de BZ.

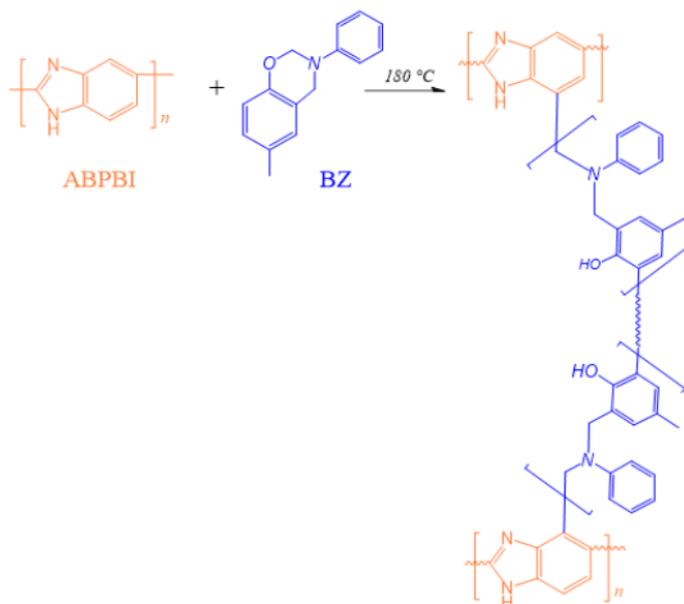
Preparación de las membranas

Se prepararon una serie de membranas de PVA: ABPBI: BZ en distintas relaciones másicas, las cuales se denotaron PVA.ABPBI.BZ (X: 1: 0,35) donde X= (4,6,8) representan la masa relativa de PVA en función de ABPBI. La relación másica ABPBI: BZ se fijó en (1: 0,35) para todas las membranas.

Las mismas se prepararon a partir de la disolución de los materiales de partida. A 1 g de ABPBI se adicionó 30 ml de etanol con 0,7 g de NaOH y se mantuvo a 60 °C, en reflujo. Una vez disuelto el polímero se adicionaron BZ y una solución 5 % m/m de PVA en DMSO, según la relación másica deseada. La solución resultante se mantuvo en agitación por 5 minutos y luego se colocó en una cápsula de Petri, tapándose con un vidrio reloj. Las muestras se secaron durante 16 h a 50 °C. Posteriormente, se llevó a cabo la reacción de entrecruzamiento entre el ABPBI y BZ, mediante

tratamiento térmico a 180 °C, durante 16 h (Figura 3). Posteriormente, las membranas se sumergieron por 7 días en una solución 2,3 M de KOH.

a)



b)

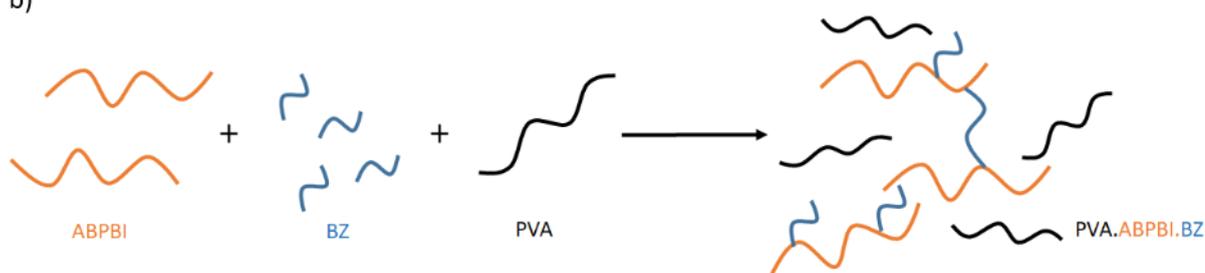


Figura 3: a) Reacción de entrecruzamiento entre ABPBI y BZ. b) Esquema de la membrana PVA.ABPBI.BZ

Caracterización y prueba en electrolizador alcalino

Los productos sintetizados y las distintas membranas se caracterizaron por FTIR, utilizando un equipo Thermo Scientific Nicolet 6700 FTIR. El desempeño de las membranas se evaluó en un electrolizador alcalino *zero gap* compuesto de dos electrodos de espuma de níquel (Sigma Aldrich, porosidad 95%, espesor 1,6 mm) en contacto con la superficie de la membrana y como electrolito se utilizó una solución 2,3 M de KOH al. Las curvas corriente-potencial se realizaron a 50 °C, entre 1,5 y 2,0 V y utilizando un equipo Potenciostato / Galvanostato / ZRA marca Gamry, modelo Referente 3000.

RESULTADOS

Las membranas PVA.ABPBI.BZ obtenidas, de espesor promedio de 60 μm , fueron homogéneas y transparentes. La relación másica ABPBI: BZ se optimizó en (1: 0,35), pues las membranas que contenían una mayor proporción de BZ resultaron heterogéneas (Figura 4).

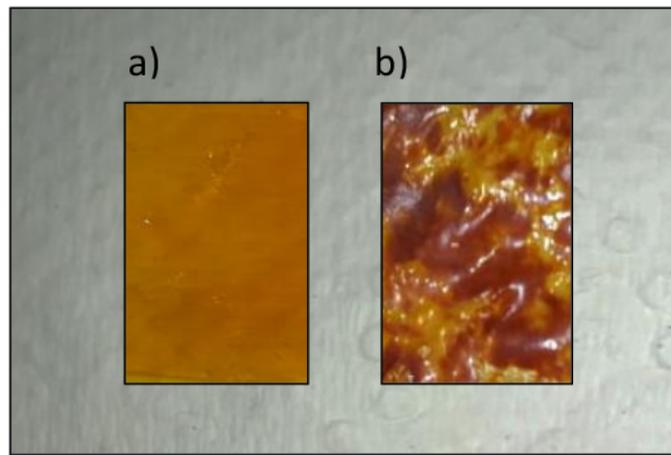


Figura 4: Membranas PVA.ABPBI.BZ con relación másica a) (6: 1: 0,35) y b) (6: 1: 0,5).

A diferencia de las membranas PVA.ABPBI.BZ (4: 1: 0,35) y (6: 1: 0,35), la membrana (8: 1: 0,35) era gomosa y de difícil manipulación. Por lo tanto, se descartó dicha proporción para los ensayos posteriores.

Por medio de FTIR se caracterizaron las distintas membranas y los materiales de partida (Figura 5). Esta técnica permite identificar los grupos funcionales que hay presentes en una molécula, pues la misma absorberá a frecuencias características según sea su estructura.

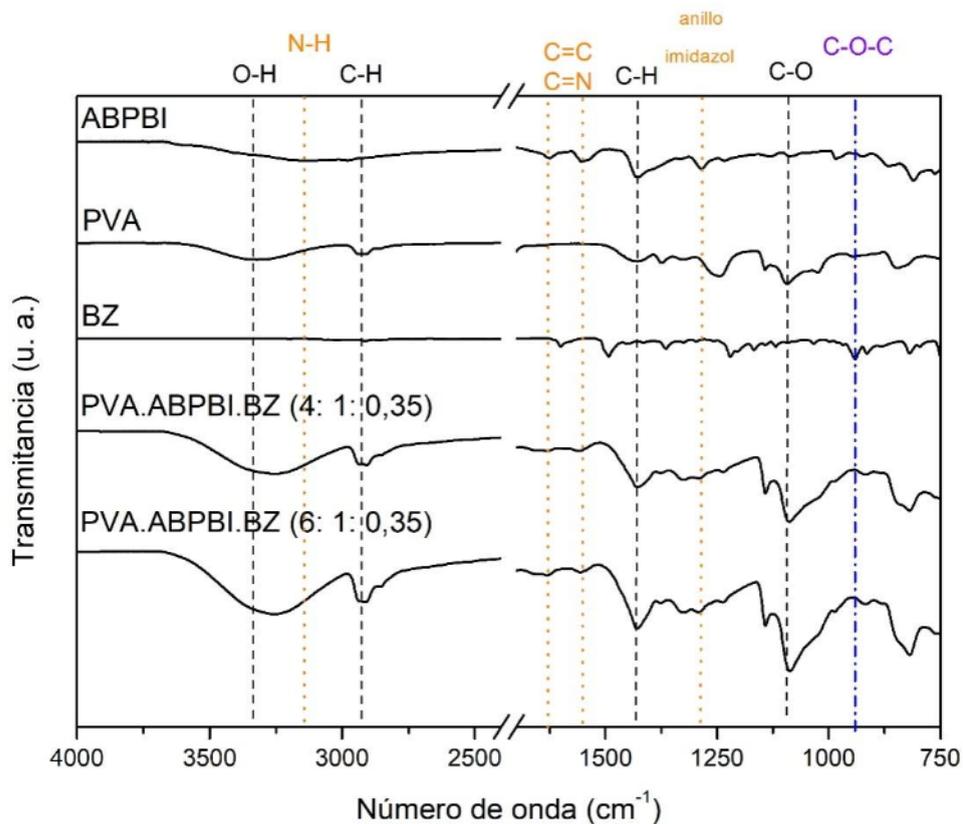


Figura 5: Espectros FTIR de ABPBI, BZ, PVA y de las membranas PVA.ABPBI.BZ (4: 1: 0,35) y (6: 1: 0,35).

Como puede observarse en la figura anterior, los espectros de las membranas presentaron las bandas características tanto del ABPBI (línea punteada naranja), como de BZ (línea punteada azul), y del PVA (línea punteada negra). La asignación de bandas se realizó de acuerdo con lo reportado en bibliografía (Asensio et al. 2002; Mansur et al. 2008; Kim et al. 2012).

Las distintas membranas desarrolladas se evaluaron como AEM en un electrolizador alcalino *zero gap*, a escala laboratorio y a 50 °C.

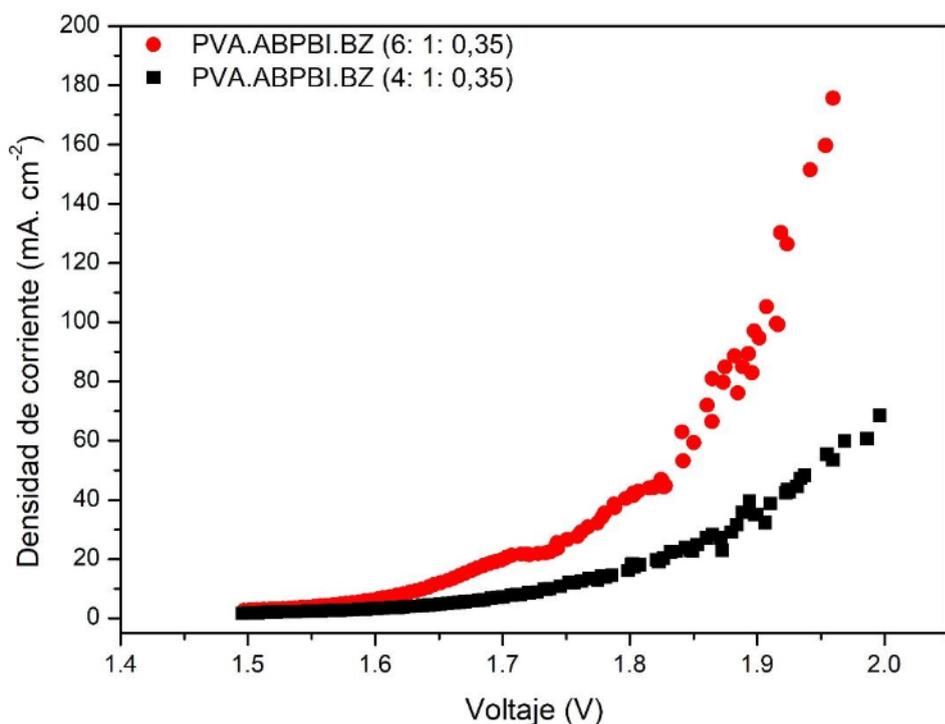


Figura 6: Desempeño de las membranas PVA.ABPBI.BZ (4: 1: 0,35) y (6: 1: 0,35) en un electrolizador alcalino.

Comparativamente, la membrana PVA.ABPBI.BZ (6: 1: 0,35) mostró un rendimiento mayor que la membrana PVA.ABPBI.BZ (4: 1: 0,35). Estos resultados son prometedores en comparación al desempeño de los distintos electrolizadores comerciales que operan en condiciones de mayor temperatura y concentración de KOH.

Electrolizador	Membranas	Circulación de KOH (M)	Temperatura operativa (°C)	Voltaje de celda (V)	Densidad de corriente (mA·cm ⁻²)
Este trabajo	PVA.ABPBI.BZ (6: 1: 0,35)	2,3	50	2,0	220*
Hydrogenics (Bertuccioli et al. 2014)	Diafragma poroso (DP)	6,7	80-90	1,7	375
Oronzio de Nora (Bertuccioli et al. 2014)	DP	6,7	80-90	1,8	150
IHT (Bertuccioli et al. 2014)	DP	6,7	80-90	1,9	200
Teletype (Bertuccioli et al. 2014)	DP	6,7	80-90	2,2	300
Uralkhimmash (Bertuccioli et al. 2014)	DP	6,7	80-90	2,3	200

Tabla 1: Comparación del rendimiento de un electrolizador alcalino operando con diferentes membranas comerciales y con la membrana descrita en este trabajo. *valor extrapolado

CONCLUSIONES

Se desarrollaron con éxito nuevas membranas de PVA y ABPBI entrecruzado en distintas proporciones. Como agente entrecruzante se empleó BZ. Las membranas de PVA.ABPBI.BZ (4: 1: 0,35) y (6: 1: 0,35) resultaron ser homogéneas y estables mecánicamente para su manipulación y posterior prueba en electrolizador.

Mediante FTIR se caracterizaron las muestras desarrolladas, comparándolas con los materiales de partida.

Por último, se evaluó el desempeño de las membranas PVA.ABPBI.BZ (4: 1: 0,35) y (6: 1: 0,35) en un electrolizador alimentado con KOH 2,3 M y operando a 50 °C. Los mejores resultados se obtuvieron para la membrana de proporción (6: 1: 0,35), los cuales son muy promisorios cuando se los compara con los de sus análogas comerciales que operan a mayor temperatura y concentración de KOH. Desarrollar una membrana capaz de trabajar en un electrolizador en condiciones suaves es una gran ventaja respecto a la estabilidad a largo plazo del material. Por lo tanto, la membrana descrita puede contribuir como una alternativa de bajo costo para ser utilizada en electrolizadores alcalinos.

REFERENCIAS

- Asensio J. A., Borrós S. y Gómez-Romero P. (2002). Proton-Conducting Polymers Based on Benzimidazoles and Sulfonated Benzimidazoles. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 40, 21, 3703–10.
- Bertuccioli L., Chan A., Hart D., Lehner F., Madden F. y Standen E. (2014). Study on Development of Water Electrolysis in the EU. *Fuel Cells and Hydrogen Joint Undertaking*, 1-160.
- Brandon N. P., Edge J. S., Aunedi M., Barbour E. R., Bruce P. G., Chakrabarti B. K., Esterle T., Somerville J. W., Ding Y. L., Fu C., Grant P. S., Hall P. J., Huang C., Leng G. H., Li Y. L., Martins V. L., Navarro M. E., Gil Posada J. O., Rennie A. J. R., Rogers D. J., Strbac G., Perez Villar S., Yufit V., Wang J. y Worsley D.A. (2015). UK Research Needs in Grid Scale Energy Storage Technologies.
- Coppola R. E., Molinari F. N., D'Accorso N. B. y Abuin G. C. (2021). Polyvinyl Alcohol Nanofibers Reinforced with Polybenzimidazole: Facile Preparation and Properties of an Anion Exchange Membrane. *Polymers for Advanced Technologies* 32, 9, 3505-3514.
- Diaz L. A., Coppola R. E., Abuin G. C., Escudero-Cid R., Herranz D. y Ocón P. (2017). Alkali-Doped Polyvinyl Alcohol – Polybenzimidazole Membranes for Alkaline Water Electrolysis. *Journal of Membrane Science* 535, 45-55.
- Diaz L. A., Hnát J., Heredia N., Bruno M. M., Viva F. A., Paidar M., Corti H. R., Bouzek K. y Abuin G. C. (2016). Alkali Doped Poly (2,5-Benzimidazole) Membrane for Alkaline Water Electrolysis: Characterization and Performance. *Journal of Power Sources* 312, 128–36.
- Hychico (2021). <http://www.hychico.com.ar/esp/index.html>.
- Kim S. K., Choi S. W., Jeon W. S., Park J. O., Ko T., Chang H. y Lee J. C. (2012). Cross-Linked Benzoxazine-Benzimidazole Copolymer Electrolyte Membranes for Fuel Cells at Elevated Temperature. *Macromolecules* 45, 3, 1438-1446
- Jensen J. O., Bandur V., Bjerrum N. J., Jensen S. H., Ebbesen S., Mogensen M., Tophøj N. y Yde L. (2008). Pre-investigation of water electrolysis. *Risø DTU National Laboratory for Sustainable Energy* 1–195.
- López Ramírez J. R. (2010). Modelo Dinámico de Un Electrolizador Alcalino. Universidad de Sevilla.
- Mansur H. S., Sadahira C. M., Souza A. N. y Mansur A. A. (2008). FTIR Spectroscopy Characterization of Poly (Vinyl Alcohol) Hydrogel with Different Hydrolysis Degree and Chemically Crosslinked with Glutaraldehyde. *Materials Science and Engineering C* 28, 4, 539-548.
- Parkinson B., Balcombe P., Speirs J. F., Hawkes A. D. y Hellgardt K. (2019) Levelized Cost of CO₂ Mitigation from Hydrogen Production Routes. *Energy and Environmental Science* 12, 1, 19-40.
- SGAyDS (2018). Informe Del Estado Del Ambiente 2018. Secretaría de Ambiente y Desarrollo Sustentable de La Nación, 2ª edición, Libro Digital, DOC Archivo Digital: Des. Informes Del Estado

Del Ambiente, Ciudad Autónoma de Buenos Aires.

Staffell I., Scamman D., Abad A. V., Balcombe P., Dodds P. E., Ekins P., Shah N. y Ward K. R. (2019). The Role of Hydrogen and Fuel Cells in the Global Energy System. *Energy and Environmental Science* 12, 2, 463–491.

Ursúa A., Gandía L. M. y Sanchis P. (2012). Hydrogen Production from Water Electrolysis: Current Status and Future Trends. *Proceedings of the IEEE* 100, 2, 410–426.

ABSTRACT: Hydrogen gas, considered one of the energy sources of the future, is a clean fuel whose consumption in a fuel cell to obtain energy generates only water as product. Currently, it can be produced by different methods, being water electrolysis the one that allow to obtain it with the highest purity. Besides, this technology can be used as a way of storage energy excess from renewable sources. A key component in electrolysis cells, water-fueled hydrogen generating devices, are the ionic exchange membranes. These membranes allow the ionic conduction between cathode and anode. The objective of this work is to develop a new AEM membrane and to measure its performance in a laboratory scale electrolysis cell. Promising results were obtained, with competitive performance compared with commercially available membranes. For this reason, this membrane can be considered as a good candidate for water electrolysis systems.

KEYWORDS: Energy. Hydrogen. Electrolysis. Polymers. Membranes.