



industriales
etsii

**Escuela Técnica
Superior
de Ingeniería
Industrial**

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE CARTAGENA

Producción de hidrógeno a partir de energía eléctrica: Electrolizadores de alta y baja temperatura

TRABAJO FIN DE MÁSTER

MÁSTER EN ENERGÍAS RENOVABLES

Autora: Lucía Navarro López
Director: Jose Javier López Cascales



**Universidad
Politécnica
de Cartagena**

Cartagena, 25 de enero de 2024

AGRADECIMIENTOS

Quiero empezar dando las gracias a todos los profesores y profesoras que se han cruzado a lo largo de mi camino educativo, fuese cual fuese la etapa, y que con su pasión y vocación me han inspirado a seguir por la ruta de la inquietud y de la inconformidad.

En este grupo quiero agradecer en especial a mi director, Jose Javier López Cascales, por su paciencia conmigo y por ayudarme en este tramo del camino.

A mis padres porque siempre me han dado la oportunidad y la confianza que a veces incluso a mí me ha flaqueado para proponerme nuevos retos, cumplirlos, y convertirme en una persona autosuficiente en todos los sentidos.

Y a Jorge, por conseguir sostenernos mutuamente siempre y tanto.

RESUMEN

En la actualidad, el hidrógeno se ha erigido como un vector energético clave en el escenario mundial debido a su versatilidad y su potencial para reducir las emisiones de carbono en sectores industriales, de transporte y de la energía. Esta creciente popularidad del hidrógeno se debe en gran medida a la idea del "hidrógeno verde", una forma de producción que se alimenta exclusivamente de fuentes de energía renovable, lo que lo convierte en una alternativa sostenible y amigable con el medio ambiente.

El hidrógeno verde se genera mediante la electrólisis del agua, un proceso que implica la descomposición del agua en hidrógeno y oxígeno utilizando electricidad de fuentes renovables, como la solar o eólica, en electrolizadores. Estos dispositivos son fundamentales para la producción de hidrógeno limpio, ya que permiten generar este recurso sin producir emisiones de carbono. La tecnología de electrólisis se ha convertido en una pieza clave en el desarrollo de una economía basada en energías renovables, al ofrecer la posibilidad de almacenar y distribuir energía en forma de hidrógeno.

Actualmente se están desarrollando y optimizando electrolizadores más eficientes y económicos para hacer que la producción de hidrógeno sea más accesible y competitiva en el mercado energético global, tanto de los tipos que ya existían desde hace décadas como los alcalinos hasta los más novedosos como son los de membrana de intercambio aniónico. Estos avances en tecnología de electrólisis están allanando el camino para una mayor adopción del hidrógeno como vector de la energía, ofreciendo soluciones sostenibles para reducir la dependencia de los combustibles fósiles.

Además, el hidrógeno verde tiene un gran potencial en un campo tan importante como es el de la movilidad sostenible, ya que puede utilizarse en pilas de combustible para vehículos eléctricos, lo que permite una movilidad libre de emisiones. Además, su aplicación en la industria como combustible limpio y materia prima en procesos químicos podría impulsar una transformación significativa.

ABSTRACT

Currently, hydrogen has emerged as a key energy vector globally due to its versatility and potential to reduce carbon emissions in industrial, transportation, and energy sectors. This growing popularity of hydrogen largely stems from the concept of "green hydrogen," a form of production exclusively powered by renewable energy sources, making it a sustainable and environmentally friendly alternative.

Green hydrogen is generated through water electrolysis, a process involving the splitting of water into hydrogen and oxygen using electricity from renewable sources such as solar or wind power in electrolyzers. These devices are pivotal for clean hydrogen production, enabling the generation of this resource without carbon emissions. Electrolysis technology has become a cornerstone in the development of a renewable energy-based economy by offering the capability to store and distribute energy in the form of hydrogen.

Currently, more efficient and cost-effective electrolyzers are being developed and optimized to make hydrogen production more accessible and competitive in the global energy market, ranging from those that have existed for decades, such as alkaline electrolyzers, to newer technologies like anion exchange membrane electrolyzers. These advancements in electrolysis technology are paving the way for greater adoption of hydrogen as an energy vector, providing sustainable solutions to reduce dependence on fossil fuels.

Additionally, green hydrogen holds significant potential in the critical field of sustainable mobility, as it can be used in fuel cells for electric vehicles, enabling emissions-free mobility. Moreover, its application in the industry as a clean fuel and raw material in chemical processes could drive a substantial transformation.

ÍNDICE

1.	INTRODUCCIÓN	1
1.1.	Los comienzos del hidrógeno	1
1.2.	El hidrógeno: Propiedades y tipos	3
1.3.	Aplicaciones del hidrógeno.....	8
1.4.	Producción de hidrógeno: Celda electroquímica y electrolizadores	10
1.5.	Almacenamiento y transporte	14
1.6.	Contexto actual en España y Europa.....	16
2.	ELECTROLIZADORES	18
2.1.	La electrólisis	18
2.2.	Electrocatalizadores	21
2.3.	WAE (Water Alkaline Electrolysis)	29
2.4.	PEMWE (electrólisis con electrolito polimérico).....	36
2.5.	SOECWE (Electrólisis de óxido sólido).....	40
2.6.	AEMWE (Electrólisis de membrana aniónica).....	45
3.	CONCLUSIONES.....	52
4.	BIBLIOGRAFÍA.....	54

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Los comienzos del hidrógeno

El uso del hidrógeno como fuente de energía se remonta a los albores de la Revolución Industrial en el siglo XVIII. Varios científicos notables contribuyeron significativamente a esta exploración temprana del potencial como vector energético del hidrógeno.

A continuación, se mencionan algunos de los pioneros y sus experimentos clave que allanaron el camino hacia la aplicación moderna del hidrógeno como fuente de energía:

- Henry Cavendish (1731-1810)

Henry Cavendish, el científico británico conocido por medir la densidad de la Tierra con su famosa balanza de torsión, realizó experimentos pioneros con el hidrógeno en el siglo XVIII. Cavendish fue uno de los primeros en producir hidrógeno gaseoso, lo que facilitó el camino para su posterior uso como vector de energía. Utilizó la reacción de ácidos con metales, en particular el zinc, para liberar hidrógeno. Aunque no lo aplicó directamente como vector energético en su época, sus investigaciones sentaron las bases para futuros avances. [1]

- Antoine Lavoisier (1743-1794) y Marie-Anne Pierrette Paulze (1758-1836)

El renombrado químico francés Antoine Lavoisier desempeñó un papel fundamental en la comprensión de la química del hidrógeno. Lavoisier y su esposa Marie-Anne Pierrette Paulze llevaron a cabo experimentos clave en la década de 1780 que demostraron que el agua estaba compuesta de hidrógeno y oxígeno. Este hallazgo fue esencial para el entendimiento de la composición química del agua y el hidrógeno, sentando las bases para futuras investigaciones en el campo de la energía. [2]

- François Isaac de Rivaz (1752-1828)

François Isaac de Rivaz, un científico e inventor suizo nacido en Francia, es considerado uno de los primeros pioneros en la aplicación práctica del hidrógeno como fuente de energía. En 1806, Rivaz diseñó y construyó un vehículo propulsado por hidrógeno, que se considera uno de los primeros automóviles impulsados por una fuente de energía no animal. Utilizó hidrógeno generado mediante la reacción de ácidos con metales en un sistema de celdas de combustible tempranas. Su experimento marcó el comienzo de la exploración de aplicaciones del hidrógeno como fuente de energía práctica.[3]

- Sir William Grove (1811-1896)

El abogado e inventor británico Sir William Grove realizó investigaciones pioneras en el campo de las celdas de combustible a mediados del siglo XIX. En 1839, construyó una de las primeras celdas de combustible conocidas, conocida como la "celda de Grove". Esta celda utilizaba hidrógeno y oxígeno para generar electricidad mediante reacciones químicas. Aunque sus celdas iniciales eran ineficientes, sentaron las bases para el desarrollo posterior de tecnologías de celdas de combustible. [4]

Estos científicos pioneros desempeñaron un papel crucial en la exploración temprana del hidrógeno como posible “generador” de energía. Sus experimentos sentaron las bases para futuras investigaciones y aplicaciones del hidrógeno en campos que van desde la propulsión de vehículos hasta la generación de energía eléctrica. Sus contribuciones históricas marcan el comienzo de la era moderna de la exploración y aplicación del hidrógeno a nivel energético y de almacenamiento de energía.

1.2.El hidrógeno: Propiedades y tipos

El hidrógeno se caracteriza por ser un gas que, en condiciones normales, se presenta como inodoro, incoloro y no tóxico. Además, es más ligero que el aire, y representa alrededor de un 0'00005% de la atmósfera terrestre. Es el elemento químico más común y abundante en el universo. En nuestro planeta se encuentra formando parte de multitud de compuestos, siendo su asociación más común junto con oxígeno en la molécula de agua o en las moléculas de los hidrocarburos. [5][6]

El hidrógeno, en sí mismo, no constituye una fuente de energía, sino más bien un vector energético. Su producción proviene de diversas fuentes de energía, como las de origen renovable, nuclear, fósil, entre otras, mediante diversos procesos de conversión. La peculiaridad del hidrógeno radica en que, al quemarse en presencia de oxígeno, libera calor como resultado de la reacción, generando agua como producto residual y no emite gases de efecto invernadero a la atmósfera (**Ecuación 1**).



Ecuación 1: Combustión del hidrógeno. [7]

El hidrógeno en estado gas como combustible ha sido empleado en diversas aplicaciones a lo largo de la historia debido a su alta eficiencia energética por unidad de masa, superando a otros combustibles como el metanol, el gasóleo o el keroseno o la nafta. Su rango de inflamabilidad es más amplio, y si se maneja en áreas bien ventiladas, no supone un peligro en términos de inflamabilidad. Sin embargo, es importante destacar que el hidrógeno molecular también presenta ciertas desventajas, como su baja densidad energética por unidad de volumen en comparación con los combustibles mencionados anteriormente. Esto implica que su almacenamiento y transporte son más desafiantes en términos de volumen. Estas características hacen que el hidrógeno sea una buena elección en aplicaciones donde la reducción de peso es crítica, como en el transporte pesado por carretera, pero sus volúmenes y logística requieren una consideración cuidadosa y que aún no se está llevando a cabo a escalas industriales.[8], [9].

Tabla 1: Propiedades del hidrógeno. [6], [9]

Propiedad	Valor (unidad)
Densidad (Gaseoso)	0'089 kg/m ³ (0°C, 1 bar)
Densidad (Líquido)	70'79 kg/m ³ (-253°C, 1 bar)
Punto de Ebullición	252'76°C (1 bar)

Energía Por Unidad De Masa (LHV)	33'3 kWh/Kg – 120'1 MJ/kg
Densidad Energética (Condiciones Ambientales, LHV)	0'01 MJ/l
Energía Específica (Licuado, LHV)	8'5 MJ/l
Rango De Ignición	4–77% (Volumen en aire)
Temperatura De Ignición	585°C
Energía De Ignición	0'02 MJ

El hidrógeno se puede obtener tanto de fuentes de energía renovables como no renovables, como se muestra en el listado a continuación:

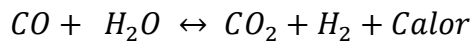
- I. **Hidrógeno Gris:** El hidrógeno gris se obtiene a partir de fuentes de energía no renovable, como el gas natural o el carbón, a través de un proceso de reformado de vapor (**Ecuación 4**). En este proceso, el gas natural o el carbón se descompone en hidrógeno y dióxido de carbono (CO₂). El hidrógeno se produce vía este método de manera muy común y estandarizada. Esta reacción es endotérmica, por lo que precisa un suministro de calor. El vapor de agua usado en el reformado está a temperaturas muy elevadas, del orden de entre 450 y 925°C. Para que el metano reaccione con el vapor (**Ecuación 2**) deben estar a una presión de entre 10 y 20 atm, en presencia de un catalizador, que comúnmente es de níquel o níquel-alúmina, para que se produzca el hidrógeno, el monóxido de carbono y una cantidad despreciable de dióxido de carbono. [10]



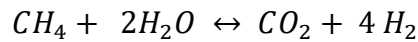
Ecuación 2: Reacción de reformado de metano. [11]

Posterior a esta reacción estaría la conocida como intercambio de gas/agua, en la que reaccionan monóxido de carbono y vapor de agua mediante un catalizador, normalmente el níquel. Esto se da porque el agua sufre una disociación en el catalizador, dando lugar a iones hidroxilo y a cationes H⁺. Los iones junto con el monóxido de carbono dan lugar al grupo carboxilo (-COOH). Posteriormente tiene lugar una deshidrogenación, que provoca la creación de dióxido de carbono y de H₂ (**Ecuación 3**). Esta reacción sucede a temperaturas entorno a los 500°C y unas presiones entre las 50 y 100 atm. [10], [12]

Finalmente tiene lugar la reacción de adsorción, por la que se elimina el dióxido de carbono y otras impurezas, dejando el hidrógeno puro. [13]

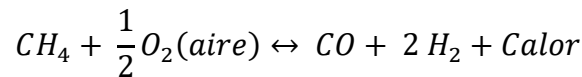


Ecuación 3: Reacción de intercambio gas/agua. [10]



Ecuación 4: Reacción de reformado directa.[10]

También se puede llevar a cabo por la reacción de reformado por oxidación parcial (**Ecuación 5**). Se trata de un proceso exotérmico, y en comparación con el reformado por vapor de agua, este tiende a ser más rápido, pero también se da a mayores temperaturas (entre 1150 y 1315°C) y mayores presiones (60 atm). Esta no requiere catalizador, utiliza el oxígeno como agente oxidante. Al usar una cantidad limitada de oxígeno, esta reacción no llega a sintetizar dióxido de carbono. [14]



Ecuación 5: Reacción de oxidación parcial. [14]

- II. **Hidrógeno Azul:** Similar al hidrógeno gris, el hidrógeno azul se produce a partir de fuentes de energía no renovable, como el gas natural. La diferencia es que se implementan tecnologías de captura y almacenamiento de carbono (CAC) para reducir las emisiones de dióxido de carbono resultantes de su producción. El CO₂ se captura y se almacena, evitando que se libere a la atmósfera. En Noruega, el proyecto "Longship" en la planta de gas natural de Snøhvit está destinado a producir hidrógeno azul utilizando la captura y almacenamiento de carbono. Además, en el Reino Unido, el proyecto "HyNet" tiene como objetivo producir hidrógeno azul utilizando el gas natural y la tecnología de CAC. [15]
- III. **Hidrógeno Verde:** El hidrógeno verde se produce a partir de fuentes de energía renovable, como la energía solar o eólica. La energía renovable se utiliza para alimentar un proceso de electrólisis del agua, donde el agua se descompone en hidrógeno y oxígeno. Durante la producción de hidrógeno verde, no se emiten dióxido de carbono ni contaminantes. En Islandia, el proyecto "H2Giga" utiliza la energía geotérmica y la energía hidroeléctrica para producir hidrógeno verde. Además, en Alemania, el proyecto "WindH2" aprovecha la energía eólica para producir hidrógeno verde en la región de Baja Sajonia.
- IV. **Hidrógeno Púrpura o Turquesa:** Estos términos se utilizan indistintamente para describir el hidrógeno producido a partir de fuentes de energía no renovable, como el gas natural, pero con tecnologías avanzadas de captura y almacenamiento de carbono (CAC) o la captura de emisiones de dióxido de

carbón a partir de procesos de producción. Esto hace que el hidrógeno sea más limpio que el hidrógeno gris, aunque no tan limpio como el hidrógeno verde. En Japón, el proyecto "Kawasaki Clean Energy and Power Generation" utiliza tecnologías avanzadas de captura de carbono para producir hidrógeno púrpura. En Australia, el proyecto "Latrobe Valley" utiliza la gasificación de carbón con captura de carbono para obtener hidrógeno turquesa. [15]

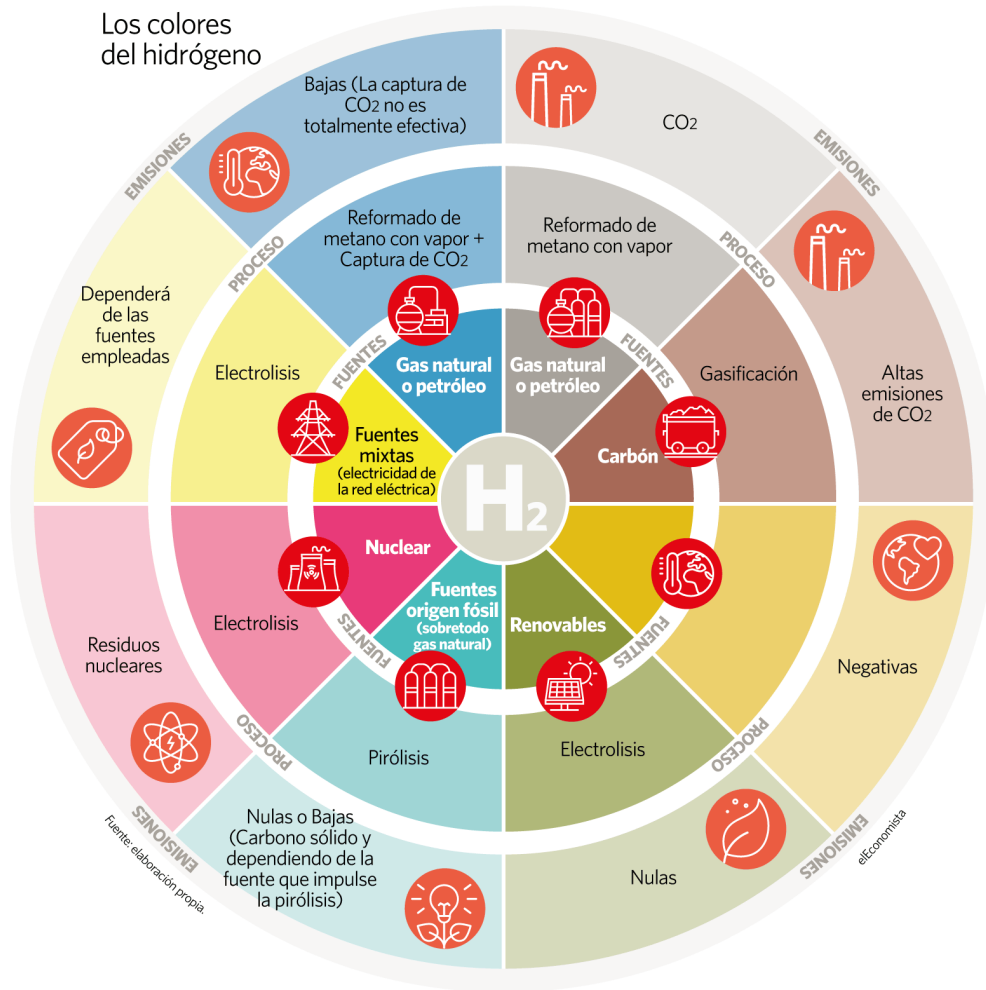


Figura 1: Círculo del hidrógeno. [16]

Estos diferentes tipos de hidrógeno se utilizan en función de las consideraciones medioambientales, económicas y de disponibilidad de fuentes de energía en cada región o aplicación. La transición hacia el uso de hidrógeno verde se considera una parte importante de la descarbonización de la economía a nivel global. [16][15]

En la actualidad, más del 95% de la producción de hidrógeno se origina a partir de fuentes de energía primaria no renovables, como el carbón y el gas natural. El método de producción más común actualmente implica la reforma de vapor de metano, explicada con anterioridad. La gasificación del carbón también se emplea en la producción actual

de hidrógeno. Pero este método libera emisiones de dióxido de carbono a la atmósfera, ya que el hidrógeno se encuentra químicamente ligado a átomos de carbono, que se liberan a la atmósfera tras los procesos mencionados anteriormente. [17]

En contraste, solo alrededor del 4% de la producción mundial de hidrógeno se genera mediante el proceso de electrólisis. La electrólisis permite obtener hidrógeno a partir de energía eléctrica y agua. Si esta energía eléctrica proviene de fuentes renovables, no se generan emisiones de gases de efecto invernadero, como el dióxido de carbono. [18]

Para obtener hidrógeno a través de la electrólisis, es necesario romper los enlaces químicos que unen al hidrógeno con el oxígeno en la molécula de agua. Este proceso es muy demandante en términos energéticos, lo que significa que se requiere una entrada de energía muy significativa para romper estos enlaces, lo que implica ciertas pérdidas energéticas y conlleva un coste significativo. Por lo tanto, es fundamental lograr una eficiencia elevada en el sistema en su conjunto para minimizar las pérdidas. Además, es un requisito fundamental que la energía utilizada en el proceso de electrólisis provenga de fuentes renovables para que se considere producción de hidrógeno limpio. [17] [19]

1.3. Aplicaciones del hidrógeno

De acuerdo el informe de la Agencia Internacional de las Energías Renovables, se proyecta que alrededor del año 2050, en la Unión Europea el 50% de la energía que se emplee provenga de fuentes de energía de origen renovable. Debido a sus características y naturaleza, el hidrógeno como vector energético podría ser clave en esta transición energética, llegando a intervenir en un 18% de esa energía que se consumiría, actuando como vector para la energía de fuentes renovable. Estas aproximaciones están basadas en factores no sólo técnicos, como son la mejora en los métodos de transporte del hidrógeno, mayor competencia de mercado, abaratamiento de las tecnologías productivas requeridas, sino que también tienen en cuenta una mayor apuesta de los gobiernos por esta “transición” con respecto a los combustibles fósiles. [20], [21]

El hidrógeno como vector energético, se ha consolidado como una pieza fundamental en la búsqueda de soluciones sostenibles y eficientes en diversos sectores de la sociedad. A medida que avanzamos hacia una economía más respetuosa con el medio ambiente, el hidrógeno ofrece una serie de ventajas y aplicaciones que contribuyen significativamente a este cambio de paradigma, siendo algunas de sus aplicaciones las expuestas a continuación:

- **Movilidad:**

Un ámbito en el que el hidrógeno destaca es la movilidad. Los vehículos de pila de combustible (FCEV) utilizan el hidrógeno como fuente de energía para impulsarse, y su funcionamiento se basa en una celda de combustible que convierte el hidrógeno en electricidad mediante una reacción electroquímica con el oxígeno del aire. Esta tecnología brinda varias ventajas, como una autonomía aceptable, tiempos de repostaje rápidos y cero emisiones locales, ya que el único subproducto es el agua. En casos donde las baterías eléctricas no representan la mejor opción (por aspectos de capacidad o autonomía) esta tecnología cobra importancia. [22][6]

- **Hidrógeno como materia prima industrial:**

El hidrógeno ha sido un componente fundamental en distintos sectores de la industria durante décadas. Sectores como las refinerías de petróleo o la fabricación de fertilizantes utilizan hidrógeno como materia prima. La transición hacia el hidrógeno verde, obtenido a partir de fuentes de energía renovable, se presenta como una oportunidad para reducir las emisiones de carbono asociadas a esta producción industrial. A medida que las tecnologías avanzan, se espera que el hidrógeno verde juegue un papel aún más significativo en la descarbonización de la industria. [23]

- **Mezclado con gas natural:**

La inyección de hidrógeno verde en la red de gas natural es una estrategia que impulsa la economía del hidrógeno renovable. Esta práctica no solo reduce las emisiones de carbono al utilizar gas mezclado, sino que también puede mitigar el riesgo de inversiones en hidrógeno verde. A medida que crece la demanda de hidrógeno verde, la infraestructura de gas natural ya existente puede adaptarse para incluir este nuevo uso, lo que representa una solución sostenible y rentable a largo plazo. [24]

- **Como combustible en celdas de combustible:**

Las celdas de combustible son una tecnología prometedora para el almacenamiento a largo plazo de energía renovable. Aunque su eficiencia energética es menor y su coste inicial puede ser más alto en comparación con otras alternativas, como las baterías, las celdas de combustible destacan en situaciones con grandes diferencias temporales entre generación y consumo de energía. Esto las hace particularmente atractivas en sistemas aislados con altos costes de generación a partir de combustibles fósiles y en entornos con requisitos especiales de suministro ininterrumpido. [25]

El hidrógeno como portador de energía sobresale por su capacidad de almacenamiento. A diferencia de la electricidad generada a partir de fuentes renovables, que depende de las condiciones climáticas y no puede ser almacenada a gran escala, el hidrógeno puede capturar el exceso de electricidad generada en momentos de alta producción de estas tecnologías para luego adaptar su distribución en función de la demanda. Por ejemplo, hay ocasiones en las que los parques eólicos producen grandes cantidades de electricidad durante la noche, pero no existe demanda y por tanto se “pierde”. Si este exceso fuese almacenado en forma de hidrógeno podría usarse esa electricidad generada a raíz de una fuente renovable a demanda. [26]

Este hidrógeno excedente puede ser utilizado de diversas maneras beneficiosas, como la generación de calor, su conversión en electricidad mediante celdas de combustible para aplicaciones estacionarias, o su empleo como fuente de energía en vehículos de movilidad eléctrica. Estas aplicaciones son respetuosas con el medio ambiente, ya que no emiten gases de efecto invernadero, produciendo solamente agua como subproducto. [27]

1.4. Producción de hidrógeno: Celda electroquímica y electrolizadores

La obtención del hidrógeno es un proceso crítico que involucra diversas fuentes de materias primas como se mencionó anteriormente y una variedad de métodos, cada uno con sus propias ventajas y limitaciones. Algunos de los métodos más significativos incluyen:

- **Electrólisis del agua:** La electrólisis del agua es uno de los métodos más conocidos y ampliamente empleados para obtener hidrógeno. En este proceso, una corriente eléctrica se hace pasar a través del agua, lo que descompone la molécula de agua en hidrógeno y oxígeno, liberando burbujas de ambos gases en los electrodos. El hidrógeno producido a través de este proceso es altamente puro y es utilizado en aplicaciones industriales y de laboratorio. [28]
- **Reformado de gas natural:** La obtención de hidrógeno a partir del gas natural es un enfoque clave en la producción a gran escala. En este método, el metano (CH_4) presente en el gas natural reacciona con vapor de agua en un proceso de reformado, generando hidrógeno y dióxido de carbono (CO_2). Este proceso es eficiente y ampliamente utilizado en la producción de hidrógeno para aplicaciones industriales y de combustibles. [8]
- **Producción a partir de biomasa y desechos:** La obtención de hidrógeno a partir de fuentes sostenibles como la biomasa y los residuos orgánicos está ganando relevancia. Los métodos incluyen la gasificación y la fermentación bacteriana. Estas técnicas prometen un camino hacia la producción de hidrógeno renovable y sostenible. [29]
- **Obtención de hidrógeno a partir de la electrólisis de alta temperatura:** Además de la electrólisis convencional, la electrólisis de alta temperatura, que utiliza electrolitos sólidos en lugar de líquidos, se está investigando como un enfoque para la obtención eficiente de hidrógeno. [30]
- **Fotólisis y termólisis:** La fotólisis implica la descomposición de compuestos químicos utilizando la energía de la luz, mientras que la termólisis utiliza calor para liberar hidrógeno de diversos compuestos. Estos métodos son prometedores en aplicaciones más específicas en laboratorios y procesos de investigación. [31]

Este trabajo se encuentra centrado especialmente en la obtención de hidrógeno mediante **electrólisis**, y por ello será la más mencionada.

Dentro del proceso electrolítico para obtener hidrógeno, se lleva a cabo la ruptura de la molécula de agua a través de la aplicación de corriente continua. Este proceso tiene lugar en un dispositivo conocido como electrolizador, que se compone de una celda de electrólisis formada por dos electrodos: cátodo y ánodo. Estos electrodos están sumergidos en una solución encargada de facilitar la conducción de iones (cationes y aniones) entre los dos electrodos.

Un electrolizador se compone esencialmente de dos sistemas principales: la celda electrolítica, donde ocurre la división de la molécula de agua, y el balance de planta (BOP, por sus siglas en inglés de “*balance of plant*”), que engloba la alimentación de energía, el suministro de agua, así como la purificación, compresión, almacenamiento y procesamiento del hidrógeno generado. Ambos componentes son de vital importancia, ya que influyen de manera similar en los costes de producción. En la **Figura 2** se muestran los componentes que tendría un electrolizador al uso. [32]

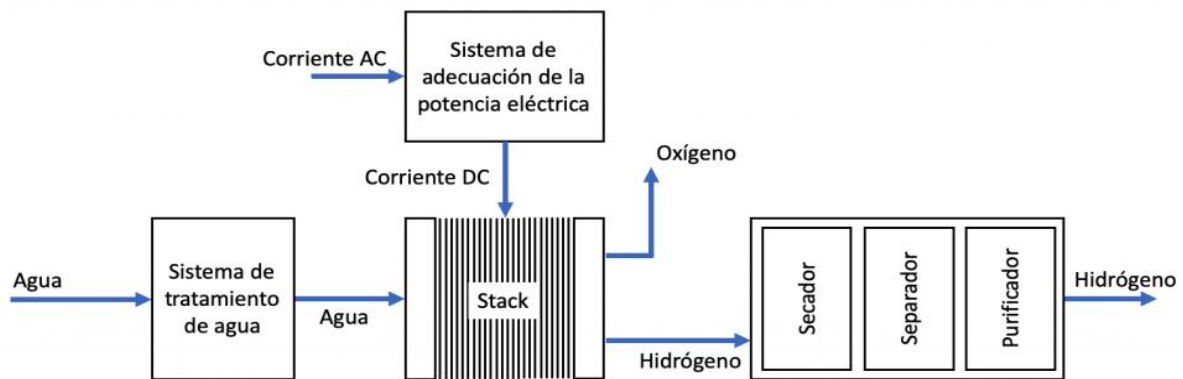


Figura 2: Bloques y "stack" que conforman un electrolizador. [32]

Cuando se trata de electrolizadores alcalinos, el agua purificada es introducida en el sistema mediante un proceso de bombeo mediante presión hidráulica. El flujo de agua atraviesa los electrodos, pasando por las placas bipolares y las capas de transporte porosas. En el electrodo es donde se produce la descomposición del agua en sus componentes fundamentales, hidrógeno y oxígeno. Posteriormente sus iones (H^+ o bien OH^-) son los que atravesarán la membrana electrolítica o electrolito, que puede ser sólido o líquido. Esta membrana o diafragma, situada entre los electrodos, cumple además la función de mantener separados los gases resultantes (hidrógeno y oxígeno) y prevenir su mezcla.

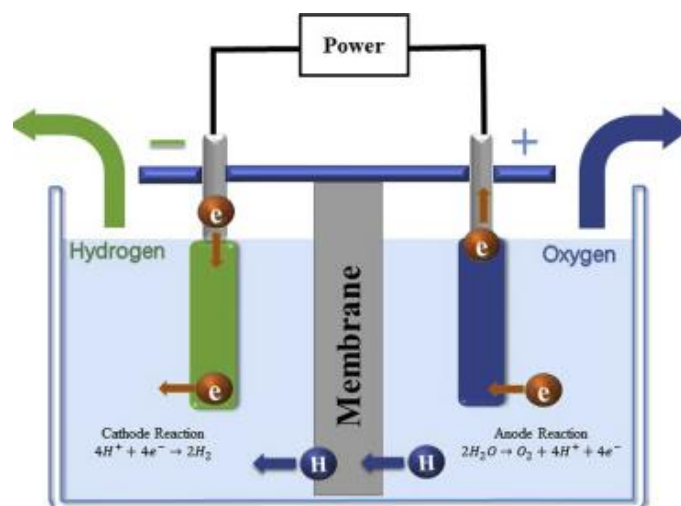


Figura 3 Esquema de pila electrolítica.[33]

La pila electrolítica (**Figura 3**), en un análisis más detallado, abarcaría múltiples celdas dispuestas en serie. Estas celdas se encuentran separadas por espaciadores, que actúan como aislantes entre los electrodos opuestos. Además, se incorporan sellos para mantener la integridad del sistema, marcos que sirven como soporte mecánico y placas de cierre para prevenir posibles fugas y recolectar fluidos. [33]

La tecnología de electrolizadores existente se divide en cuatro tipos, dependiendo del electrolito utilizado y la temperatura de operación (baja o alta temperatura). [6] Cada tipo presenta distintas fortalezas y debilidades, y se encuentra en diferentes niveles de madurez tecnológica:

- I. Electrolizadores alcalinos (AWE): una tecnología establecida comercialmente, con electrodos sumergidos en un electrolito líquido alcalino de KOH. Es una opción sencilla y económica, con bajo mantenimiento, aunque con una densidad de corriente limitada. [34]
- II. Electrolizadores de membrana polimérica protónica (PEMWE): esta tecnología emplea una membrana polimérica como electrolito, que conduce iones H^+ y posee alta densidad de corriente. Se puede considerar una tecnología relativamente reciente. Responde de manera rápida a fluctuaciones de energía, es compacta y tiene una alta presión de salida. Sin embargo, su precio es más elevado debido a los materiales empleados en los electrodos, como titanio y catalizadores de metales nobles. También es sensible a impurezas en el agua de alimentación. [35]
- III. Electrolizadores de estado sólido (SOECWE): se trata de un sistema que se encuentra en etapas previas a su aplicación a escalas industriales. Opera a altas temperaturas, y por esto también se les conoce como electrolizadores “de alta

temperatura”, utilizando un electrolito conductor de iones oxígeno, O_2 . Aporta una alta eficiencia energética sin la necesidad de los metales nobles. En la **Figura 4** se puede observar un electrolizador de este tipo. [36] [37]



Figura 4 Fotografía de un SOECWE.[37]

- IV. Electrolizadores de intercambio aniónico (AEMWE): una tecnología más reciente, que aún tiene ciertas limitaciones y es desarrollada por pocas empresas. Combina la simplicidad de los electrolizadores alcalinos con la eficiencia de los PEMWE. Al contrario que los electrolizadores tipo SOECWE, este tipo sería el conocido como electrolizador de “baja temperatura”, al igual que alcalinos y PEMWE. [30]

1.5. Almacenamiento y transporte

Para facilitar el transporte y almacenamiento del hidrógeno, es esencial comprimirlo a volúmenes manejables, ya sea aumentando la presión en estado gaseoso o mediante la licuefacción del gas, lo que da como resultado un producto líquido.

La importancia de consumir el hidrógeno cerca del lugar de producción radica en la minimización de los costes relacionados con su transporte y almacenamiento. Transportarlo a largas distancias es complicado debido a su baja densidad energética en términos de volumen. [6]

Sin embargo, es importante considerar que la compresión del hidrógeno conlleva un gasto energético adicional desde el punto de vista de la eficiencia energética. Obtener hidrógeno líquido presenta el desafío principal de alcanzar temperaturas criogénicas de alrededor de -253 °C , y esto conlleva costes significativos en el transporte de dicho producto en su forma líquida. Se estima para llevar a cabo esto se requiere entre el 30% y el 36% de la energía contenida en el propio hidrógeno, para llevar a cabo el proceso de licuefacción. Por tanto, esta forma de almacenamiento se vuelve viable principalmente en proyectos de gran escala. [38]

Otra alternativa para el almacenamiento de hidrógeno es a través de "*carriers*" de hidrógeno, que consiste en incorporar el hidrógeno a otras moléculas para mejorar la densidad energética del producto final. Ejemplos de estas tecnologías incluyen el uso de líquidos orgánicos como el tolueno o el metilciclohexano, o la reacción del hidrógeno y el dióxido de carbono para obtener combustibles sintéticos. [38] [39]

Además, la combinación de hidrógeno con gas natural, aprovechando las infraestructuras de distribución ya existentes para este último, se presenta como una opción de transporte prometedora para el hidrógeno, ya que esto contribuye a disminuir los gastos de inversión. No obstante, se debe tener en cuenta que la densidad energética del hidrógeno equivale aproximadamente a un tercio de la del gas natural, lo que conlleva la necesidad de emplear una proporción volumétrica más elevada de la mezcla de estos gases para obtener la energía requerida. [40], [41]

Según los estudios pertinentes, se ha estimado que aprovechar las redes de gas natural existentes para el transporte de hidrógeno resulta cuatro veces más económico que construir nuevos gasoductos exclusivos para este propósito. Esto se debe en parte a que los gastos operativos entre una red de transporte de hidrógeno basada en la reutilización de gasoductos de gas natural y una red completamente nueva son sorprendentemente similares. La **Figura 5** muestra un mapa actual de las redes existentes y planificadas. [42], [43] [44]

Operational and planned hydrogen pipelines in Europe

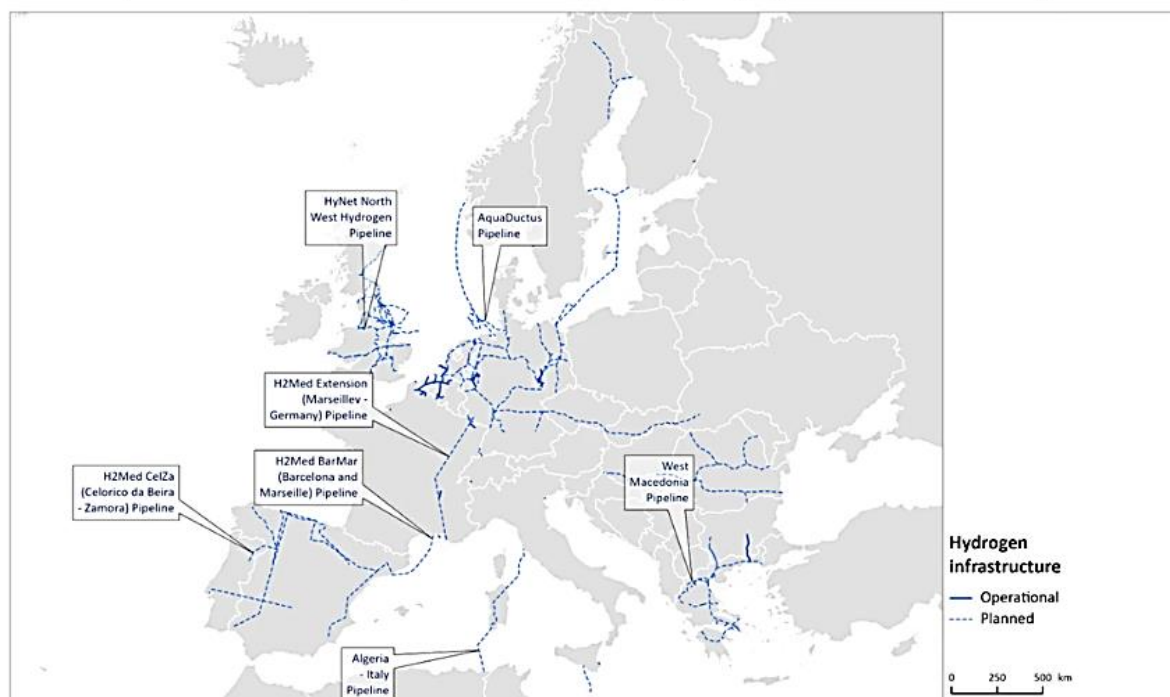


Figura 5: “Gaseoductos” de hidrógeno operativos y planificados en Europa. [44]

Es importante destacar que, generalmente, los costes de capital asociados al transporte tienden a ser más significativos que los gastos operativos, lo que podría explicar por qué la diferencia en términos de coste entre transportar hidrógeno en lugar de gas natural es relativamente pequeña. Sin embargo, la viabilidad de reutilizar los gasoductos de gas natural se centra en superar obstáculos técnicos relacionados con la transmisión por tuberías. Estos desafíos incluyen cuestiones como la fragilización del acero y las soldaduras debido al hidrógeno, la permeación de hidrógeno y las posibles fugas. El hidrógeno tiene la capacidad de disociarse en las superficies metálicas, penetrar en la estructura metálica y alterar las propiedades mecánicas del metal. Según *Rystad Energy*, este fenómeno, conocido como vitrificación, conlleva riesgos de fatiga y fractura, un proceso conocido como fragilización por hidrógeno, que representa un desafío significativo para los gasoductos de acero destinados al transporte de gas natural ya existentes. Las moléculas diminutas de hidrógeno pueden infiltrarse en el material y dar lugar a posibles fugas. [43]

En conclusión, la elección definitiva del medio de transporte óptimo para el hidrógeno dependerá de diversos factores, como la distancia a recorrer, los volúmenes involucrados, el tiempo de almacenamiento, la velocidad de descarga del producto y otros aspectos relevantes.

1.6. Contexto actual en España y Europa

En un momento en que la crisis climática se ha vuelto una prioridad global, Europa se encuentra en un camino hacia la sostenibilidad ambiental. El Green Deal de la Unión Europea es una respuesta a la crisis climática que establece la meta de convertir a Europa en un continente climáticamente neutro para 2050. [45] El Parlamento Europeo ha respaldado legalmente objetivos ambiciosos, que incluyen reducir las emisiones en al menos un 55% para 2030 y lograr la neutralidad climática para 2050. Este acuerdo busca una serie de beneficios objetivos, que incluyen la mejora de la calidad del aire, el agua y el suelo, la reducción de las facturas de energía, la renovación de viviendas, la expansión del transporte público y la infraestructura de carga para vehículos eléctricos, la reducción de residuos, alimentos más saludables y la generación de empleo en sectores como la energía renovable.

El paquete "*Fit for 55*" propuesto para alcanzar estos objetivos incluye medidas relacionadas con el hidrógeno, como garantizar que los nuevos automóviles y furgonetas de la UE no produzcan emisiones de CO₂ en 2035.

El "*Green Deal*" también promueve una economía circular, con medidas que afectan objetivamente a productos electrónicos, baterías, envasado, textiles, construcción y alimentos. La Unión Europea se compromete objetivamente con la preservación de la biodiversidad y la protección de la naturaleza, con medidas que buscan evitar la deforestación y la degradación de los bosques. La financiación de la transición verde es un aspecto esencial de estos objetivos, con la UE buscando atraer inversiones públicas y privadas por valor de al menos 1 billón de euros en la próxima década.

En resumen, el "*Green Deal*" y el paquete "*Fit for 55*" tienen como objetivo convertir a Europa en un continente climáticamente neutro, con el hidrógeno desempeñando un papel objetivo en esta visión. [46]

Además de este proyecto, la Comisión Europea ha presentado el Plan *REPowerEU* en respuesta a la crisis energética provocada por la invasión rusa de Ucrania y la necesidad de reducir la dependencia de la Unión Europea (UE) de los combustibles fósiles rusos. Este plan aborda la urgencia de poner fin a la dependencia de la UE de los combustibles rusos, que cuestan a los contribuyentes europeos casi 100.000 millones de euros al año, y al mismo tiempo, abordar la crisis climática. Para lograr la independencia energética, el plan se centra en medidas como el ahorro de energía, la diversificación de fuentes energéticas y la aceleración de las energías renovables para reemplazar los combustibles fósiles. Esta transición busca reforzar la seguridad energética, promover el crecimiento económico y combatir el cambio climático en Europa y con sus socios internacionales. [47]

El contexto es relevante tanto para España como para la UE en su conjunto, ya que aborda una serie de medidas y acciones que pueden tener un impacto significativo en la política energética y climática de la región.

A nivel mundial Europa está a la cabeza con proyectos de gasoductos de hidrógeno en tierra y en el mar. Uno de los proyectos más destacados es el gasoducto submarino de hidrógeno *H2Med Barcelona-Marsella*, que se extiende a lo largo de 450 km y ha sido

recientemente anunciado con un coste de aproximadamente 2.100 millones de dólares. Este proyecto no solo conecta Barcelona y Marsella, sino que también se ha planteado una expansión adicional hacia Alemania. Cuatro operadores de red, incluyendo la española Enagás, la portuguesa REN y las francesas GRT y Terega, están llevando a cabo estudios técnicos y evaluaciones de costes para la implementación de este ambicioso gasoducto.[43]

Otro proyecto relevante es *AquaDuctus*, el primer proyecto de tubería de hidrógeno marítimo en Alemania. *AquaDuctus* tiene como objetivo transportar hidrógeno verde desde instalaciones eólicas marítimas en el Mar del Norte hasta Alemania. Este gasoducto abarca 400 km y se considera la opción más económica para transportar grandes cantidades de energía a distancias superiores a los 400 km en comparación con el transporte de energía a través de sistemas de transmisión de corriente continua de alta tensión. Esta decisión excluye la opción de llevar la energía a tierra mediante cables eléctricos.

El desarrollo de estos proyectos de gasoductos de hidrógeno en Europa, incluyendo la participación de empresas españolas como Enagás, refleja el creciente interés en el hidrógeno verde como una fuente de energía limpia y sostenible. España y otros países europeos están trabajando en la expansión de sus capacidades de producción y transporte de hidrógeno como parte de sus esfuerzos por avanzar hacia una economía baja en carbono y reducir su dependencia de los combustibles fósiles.[21], [45], [47], [48]

2. ELECTROLIZADORES

2.1. La electrólisis

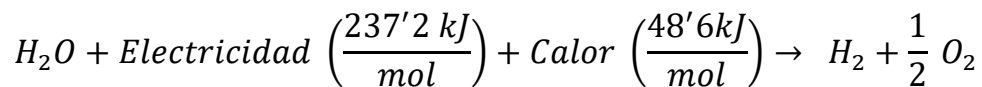
La electrólisis del agua, un proceso crucial en la generación de hidrógeno, tuvo sus orígenes en los albores de la primera revolución industrial, alrededor de 1800, cuando Nicholson y Carlisle hicieron un sorprendente descubrimiento: la capacidad de descomponer el agua utilizando un electrolito. [49]

El hito histórico llegó en 1939 con la puesta en marcha de la primera planta de electrólisis de agua de gran escala, capaz de producir 10.000 Nm³ de hidrógeno por hora. En 1948, Zdansky y Lonza introdujeron el primer electrolizador industrial presurizado, un avance significativo en la tecnología. En 1966, General Electric innovó al construir el primer sistema de electrólisis de agua con electrolito de polímero sólido (SPE), un paso crucial en la evolución de esta tecnología. Finalmente, en 1972, se desarrolló la primera unidad de electrólisis de agua basada en óxido sólido, marcando un importante hito en la diversificación de enfoques tecnológicos. [50]

El desarrollo continuó con la introducción del electrolizador alcalino avanzado en 1978, un avance que ha tenido un impacto duradero. Actualmente, se están investigando activamente modelos basados en membranas de intercambio de protones (PEMWE) y sistemas de electrólisis de óxido sólido (SOECWE), lo que destaca el constante progreso en esta área fundamental de la producción de hidrógeno. [50] [49]

Se puede concluir en que la electrólisis es un proceso electroquímico utilizado para la descomposición del agua en sus componentes, hidrógeno y oxígeno, mediante la aplicación de electricidad. Este proceso es fundamental en la producción de hidrógeno verde, que es una fuente de energía limpia y sostenible, ya que no produce emisiones perjudiciales para el medio ambiente, como ya se comentó en apartados anteriores.

La reacción fundamental de la electrólisis del agua se expresa mediante la **Ecuación 6**:



Ecuación 6: Reacción de la electrólisis del agua. [50]

Esta reacción muestra cómo un mol de agua se descompone en hidrógeno y oxígeno en presencia de electricidad y calor. Se requerirá una potencia nominal de 1'23 voltios para que esta reacción ocurra a temperatura ambiente. Sin embargo, en la práctica, la potencia necesaria es ligeramente superior, alrededor de 1'48 voltios.

Para la reacción de descomposición del agua bajo condiciones estándar, se precisa una cantidad total de energía de $\Delta H_{298} = 286 \text{ kJ/mol}$, de la cual al menos $\Delta G_{298} = 237 \text{ kJ/mol}$ deben suministrarse en forma de energía eléctrica. Con la aplicación de la constante de Faraday ($96485 \cdot 33212 \text{ C/mol}$), es posible vincular la entalpía y la energía libre de Gibbs de la reacción con un voltaje termodinámico de equilibrio específico:

$$E_{min} = \frac{\Delta G_{298}^{\circ}}{2 \cdot F} = 1'23 \text{ V}$$

Ecuación 7: Voltaje mínimo teórico de la celda. [51]

$$E_{tn} = \frac{\Delta H_{298}^{\circ} + T \cdot \Delta S_{298}^{\circ}}{2 \cdot F} = 1'48 \text{ V}$$

Ecuación 8: Voltaje mínimo de la celda. [51]

El voltaje mínimo de la celda para iniciar la reacción es de $1'23 \text{ V}$, según la **Ecuación 7**, pero para proporcionar la entalpía total de la reacción se requieren al menos $1'48 \text{ V}$, como se indica en la **Ecuación 8**. Durante la operación en el rango de $1'23 \text{ V}$ a $1'48 \text{ V}$, la reacción incorpora calor del ambiente para satisfacer la cantidad total de energía necesaria. Únicamente cuando la celda opera a voltajes superiores a $1'48 \text{ V}$ se libera energía en forma de calor, que es debido al término entrópico en la ecuación. [51]

A lo largo de más de dos siglos, la electrólisis del agua se ha establecido como una tecnología bien conocida para la producción de hidrógeno verde. No obstante, a nivel global, solo el 4% del hidrógeno se produce mediante este método debido a desafíos económicos, como ya se mencionó con anterioridad. La mayoría del hidrógeno se obtiene como subproducto de la industria del cloro-álcali. Un ejemplo destacado es la planta de electrólisis más grande que existe actualmente, que tiene una capacidad de 135 MW y produce $30,000 \text{ N} \cdot \text{m}^3/\text{h}$, y se dedica a la industria de los fertilizantes. [30]

A lo largo de su evolución, se han desarrollado cuatro tipos de tecnologías de electrólisis del agua, que se distinguen por el tipo de electrolito, las condiciones de operación y los iones utilizados:

- I. AWE (por sus siglas en inglés “*Alkaline Water Electrolysis*”).
- II. PEMWE (con electrolito polimérico).
- III. SOECWE (de óxido sólido del agua).
- IV. AEMWE (de intercambio aniónico).

A pesar de las diferencias en sus detalles, todos estos enfoques comparten los mismos principios fundamentales para la división del agua en hidrógeno y oxígeno. La elección entre ellos depende de las necesidades específicas de la aplicación, y cada tipo de electrólisis tiene sus ventajas y desventajas particulares. [30][52]

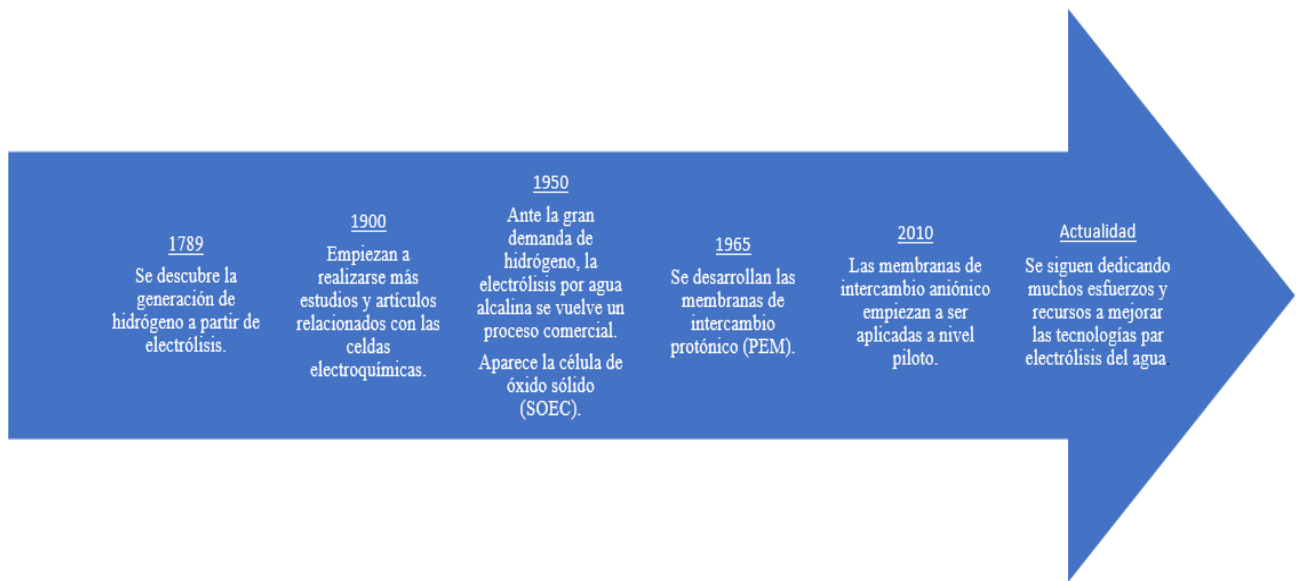


Figura 6: Evolución temporal de las tecnologías de electrólisis.[52]

2.2. Electrocatalizadores

Con el aumento del consumo global de energía y las crecientes preocupaciones ambientales, la importancia de desarrollar sistemas de conversión y almacenamiento de energía sostenibles se ha vuelto crucial, como se expuso en apartados anteriores.

En el ámbito de estas tecnologías de energía renovable, las reacciones clave son la **reducción de oxígeno** (ORR), la **evolución de oxígeno** (OER), la **evolución de hidrógeno** (HER) y la **reducción de CO₂** (CO₂RR), y todas ellas requieren de catalizadores.

Un electrocatalizador, que resulta esencial para la conversión de energía química en energía eléctrica en estos procesos, como la electrólisis, debe ser seleccionado y adaptado en función de su estabilidad y selectividad. Aunque los catalizadores basados en metales son comunes, presentan desventajas competitivas como baja selectividad, durabilidad limitada e impacto ambiental negativo. Por lo tanto, existe una alta demanda de alternativas sin metales, económicamente accesibles, estables y activas catalíticamente para aplicaciones en energías renovables.

Los catalizadores fabricados con materiales libres de metales, como los que se basan en carbono (como los nanotubos de carbono) ofrecen ventajas como abundancia terrestre, bajo coste, alta conductividad eléctrica, capacidad de ajuste estructural, buena selectividad y estabilidad en condiciones ácidas/alcálinas. Estas características explican el creciente interés en estos catalizadores para aplicaciones en energía que se muestren compatibles con el medio ambiente. A través de la electrocatálisis sin el uso de metales nobles, se ha logrado desarrollar numerosos electrocatalizadores basados en carbono para el almacenamiento de energía limpia. [53]

Un **electrocatalizador** se define como un tipo de catalizador que participa activamente en reacciones electroquímicas y se presenta como una categoría específica de catalizadores que operan en las superficies de electrodos o incluso como la propia superficie del electrodo. Puede manifestarse de formas heterogéneas, como nanopartículas de platino, o en formas homogéneas, como complejos de coordinación o enzimas. Su función primordial es facilitar la transferencia de electrones entre el electrodo y los reactivos, y/o favorecer una transformación química intermedia descrita por una reacción global a medias.

Los materiales electrocatalíticos desempeñan un papel crucial al modificar y aumentar la velocidad de las reacciones electroquímicas mediante la interacción con los reactivos, alterando las vías de reacción y reduciendo la barrera de activación [54]. Es importante destacar que estos materiales no son consumidos en el proceso de reacción. En el contexto de las reacciones electroquímicas, la velocidad de reacción no solo está influenciada por factores como la temperatura, presión, medio de la solución y estado de la superficie sólida, sino que también se ve afectada por el campo eléctrico que atraviesa la interfaz electrodo/solución, elemento clave en la participación de la reacción electroquímica. Además, la estructura de la doble capa del electrodo también incide en la velocidad de reacción. Por tanto, la velocidad de reacción electroquímica puede ser meticulosamente controlada mediante la modificación de los electrocatalizadores en la superficie del

electrodo. Metales de transición pertenecientes a los periodos cuarto, quinto y sexto (como son el Fe, Rh, Pd, Ir, Pt, Au, etc....) y sus aleaciones son empleados como electrocatalizadores eficientes, siendo ampliamente utilizados en diversos sectores como la industria química moderna, la industria petroquímica, la purificación de gases de escape de automóviles, las celdas de combustible, entre otros. [54]

A continuación, se realizará una descripción más concreta de los electrocatalizadores y sus principios más usados en las distintas tecnologías de electrólisis que se verán en el próximo apartado:

- **AWE**

Comparando con los catalizadores de metales comunes, aquellos basados en metales preciosos, como los compuestos de Ir/Ru para OER y Ni/Pt para HER, son utilizados típicamente con el propósito de "acelerar" reacciones electroquímicas lentas (aunque son más usados en medios ácidos, no aplicables a medios alcalinos). Sin embargo, el uso de catalizadores que puedan resultar escasos se desaconseja debido al aumento significativo en el coste de producción de H₂ y a la limitación en la expansión de la productividad industrial en el futuro. Esto subraya la necesidad de desarrollar alternativas de metales no preciosos con alto rendimiento.

Los catalizadores de metales preciosos más comunes para la reacción de OER son **Ir y Ru** debido a su gran estabilidad y bajo sobrepotencial. Aunque se ha recurrido a Pt y Pd, su eficacia es inferior, siguiendo por tanto el orden: Ru > Ir > Pt > Pd. A pesar de que el rutenio destaca por su rendimiento, su viabilidad en la práctica se ve limitada por su menor estabilidad en comparación con otros catalizadores. Además, los óxidos de iridio y rutenio son mucho más eficaces y estables en **entornos básicos** que los metales "puros", ya que Ir y Ru puros son más solubles que los óxidos en electrolitos básicos, lo que provoca una estabilidad y potencial reducidos en electrolitos básicos para aplicaciones comerciales a gran escala. [55], [56], [57]

En términos generales, las estructuras porosas con áreas de superficie extremadamente grandes ofrecen numerosos beneficios para el transporte de carga y masa en electroquímica. Por lo tanto, los catalizadores de metales nobles, caracterizados por sus estructuras porosas, exhiben buenas actividades catalíticas para las OERs. Para sintetizar estos catalizadores porosos, los investigadores han empleado rutas de síntesis de plantillas, utilizando comúnmente plantillas poliméricas o inorgánicas como poliestireno (PS) y esferas de poli (metacrilato de metilo) o sílice. [58]

Un equipo de investigadores canadienses realizó experimentos relativos al uso de nanopartículas de metal para este cometido. [59] Dado que el uso de metales

preciosos encarece la producción de hidrógeno, es necesario reducir la cantidad utilizada de tales catalizadores basados en estos para hacer que los procesos de OER sean más rentables. En este sentido, una estrategia efectiva implica emplear **nanopartículas de metal (NP)**, como Ag, Au, Pt, Ru, RuO₂, Ir, IrO₂ y NiRuP, para recubrir la superficie del carbono. Esto se debe a que se ha demostrado que las propiedades electrocatalíticas de las NP son muy aceptables. Además, se pueden lograr mejoras adicionales en el rendimiento mediante la formación de NP bimetálicas en superficies de carbono, donde la mejora en el rendimiento catalítico se atribuye a la generación de NP, que forman huecos activos para la rápida disociación del agua y la transferencia rápida de electrones.

Una estrategia para evitar los altos costes pasa por sustituir los metales preciosos por metales no preciosos. En los últimos años, se ha investigado el uso de compuestos de **metales de transición**, como Ni, Co y Fe, que son abundantes, económicos, resistentes a la corrosión y altamente activos en entornos alcalinos, como catalizadores de OER, desplazando gradualmente a los metales nobles. Un estudio comparativo reveló que los compuestos basados en Ni son especialmente prometedores como catalizadores de OER de metales no nobles. Estos compuestos de metales de transición ofrecen buenas aplicaciones como catalizadores pensados para la OER gracias a sus estados de oxidación variables y sus propiedades morfológicas. Asimismo, el rendimiento de estos compuestos puede mejorar aún más al variar sus tamaños de partícula, áreas superficiales y microestructuras. En el caso específico de los catalizadores de OER basados en Ni, se presentan en diversas formas, como óxidos, hidróxidos y dobles hidróxidos. [60]

Actualmente los **catalizadores de metales no preciosos** se basan mayormente en sulfuros, seleniuros, fosfuros, carburos, nitruros, entre otros. Los fosfuros de metales de transición son candidatos prometedores para la reacción de HER, pero la fuerte unión del hidrógeno a los fosfuros basados en níquel requiere estrategias como el dopaje con heteroátomos o la construcción de heteroestructuras. Los nitruros de metales de transición, a pesar de su alta conductividad eléctrica, presentan desafíos en su rendimiento. Para la reacción de evolución del hidrógeno se usa comúnmente el platino, que para abaratar en costes suele aplicarse sobre carbón. En términos de metales no preciosos los más estudiados son los compuestos de metales de transición como ya se mencionó brevemente con anterioridad, incluidos los de níquel (aleaciones, fosfuros, sulfuros), compuestos de cobalto (fosfuros y sulfuros) y compuestos de molibdeno (sulfuros y nitruros), son de vital importancia como catalizadores para la reacción de evolución de hidrógeno. A continuación, se detallarán algunos de estos compuestos. [61]

Avances recientes en sulfuros de metales de transición, como MoS₂ y WS₂, han sido estudiados debido a su barrera de energía baja para HER. Sin embargo, la baja densidad de centros activos, transporte eléctrico deficiente y contacto eléctrico ineficiente obstaculizan su desarrollo.

En base a una de las investigaciones consultadas [62] los catalizadores de metales de transición, como los sulfuros de níquel (NiS , NiS_2 y Ni_3S_2), son ideales para OER y HER debido a su accesibilidad y propiedades electrocatalíticas. El Ni_3S_2 muestra un rendimiento superior atribuido a su conductividad metálica inherente, abundancia de centros activos y óptima energía libre de Gibbs para la reacción de HER. Además, la mayor fracción de Ni da lugar a especies catalíticamente activas de (oxi)hidróxidos de níquel, mejorando el rendimiento de OER.

La estabilidad del Ni_3S_2 en soluciones alcalinas, gracias a una capa de óxido/hidróxido en su superficie, lo convierte en un buen electrocatalizador para HER y pre-catalizador para OER. Mantener esta estabilidad bajo alta densidad de corriente sigue siendo un desafío clave, con la necesidad de no exceder los 300 mV a 500 mA/cm^2 para aplicaciones industriales.

Mejorar la durabilidad del Ni_3S_2 , mediante el aumento de contenido de Fe y otros elementos como Ce y P, ha sido objeto de investigación. Durante OER, la formación de una capa de óxido/peróxido en la superficie protege contra la oxidación, destacando la importancia de construir una estructura adecuada de capa externa-núcleo.

En resumen, los catalizadores basados en Ni_3S_2 se perfilan como prometedores para la tecnología de los electrolizadores de tipo alcalino, diseñados con estrategias detalladas que incluyen ingeniería de estructura electrónica. Pero a pesar de los avances, persisten desafíos para su aplicación completa en la industria. [62]

▪ PEMWE

Normalmente, en el proceso de electrolisis de agua mediante membrana de intercambio de protones (PEM), se emplean electrocatalizadores que hacen uso de metales preciosos, como los catalizadores basados en **Pt/Pd** utilizados como cátodo para la reacción de evolución de hidrógeno (HER) y los catalizadores **$\text{RuO}_2/\text{IrO}_2$** como ánodo para la reacción de evolución de oxígeno (OER). Como ya fue comentado para la tecnología anterior, estos materiales resultan caros y escasos, y es por ello que en el transcurso del tiempo, para afrontar estas situaciones problemáticas con este tipo de materiales, diversos trabajos [63] [11] se han centrado en la exploración de métodos más económicos para la electrólisis con PEM, dando origen a numerosos electrocatalizadores alternativos que buscan mejorar la eficiencia y estabilidad de los óxidos multimetálicos de bajo coste basados en el rutenio, al tiempo que disminuyen la utilización de metales preciosos (como el Ir o el Pt) mediante la incorporación de soportes alternativos de carbono activo. [64]

Actualmente existen estudios que buscan desarrollar nuevos catalizadores a partir de dobles perovskitas de iridio [65]. En este se expone que la perovskita ($\text{Sr}_2\text{CaIrO}_6$) ha logrado una densidad de corriente de $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ con tan solo

1'48 V. La superficie de este compuesto experimenta una reconstrucción al ser sumergida en un electrolito ácido y durante los primeros ciclos catalíticos, generando una superficie estable compuesta por octaedros de IrO_6 que comparten aristas en una estructura abierta, lo cual contribuye al alto rendimiento que ha sido obtenido en tales experimentaciones. Estos estudios también han llevado a la creación de una celda de electrólisis de agua con membrana de intercambio de protones utilizando $\text{Sr}_2\text{CaIrO}_6$ como ánodo y una carga de Ir reducida. La celda alcanza 2'40 V a $6 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ (sobrecarga) y mantiene su rendimiento sin experimentar pérdidas a una corriente constante de $2 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ (carga nominal). De esta manera, se logra reducir la cantidad de iridio utilizado sin comprometer la eficiencia y la durabilidad, aunque es importante destacar que estos catalizadores dobles están aún en una fase experimental. [65]

Otros trabajos [63] proponen el **platino** como el material que ofrece el mejor rendimiento y es ampliamente utilizado en la función de cátodo. Las pérdidas de sobrepotencial, en su mayoría, se vinculan a los procesos electroquímicos en el ánodo, donde ocurre la reacción de evolución de oxígeno (OER). Por lo tanto, el desarrollo y la optimización de los electrocatalizadores de ánodo desempeñan un papel crucial en esta tecnología. Debido al entorno ácido y al alto potencial de ánodo durante la electrólisis del agua, no es posible utilizar metales catalíticos no nobles como níquel y cobalto debido a la corrosión. En el caso de electrocatalizadores de metales nobles, el platino forma una película de óxido de baja conductividad y presenta un sobrepotencial elevado para la OER. Sin embargo, se ha demostrado que electrocatalizadores compuestos por iridio, rutenio o sus óxidos, que se caracterizan por tener la estructura de rutilo y actuar como excelentes conductores de tipo metálico, poseen una actividad electrocatalítica muy superior para la OER. Se han propuesto pautas en base a distintas investigaciones para la selección de electrocatalizadores de óxidos destinados a la OER, destacando que la evolución del oxígeno solo puede tener lugar cuando el potencial del electrodo supera al del par metal/óxido de metal o al del par óxido de metal inferior/óxido de metal superior, lo que subraya la influencia de la electroquímica superficial en la OER.[63]

En distintas investigaciones ha sido estudiada la electroquímica y la resistencia de los electrocatalizadores Ru, Ir, RuO_2 o IrO_2 mediante ciclos voltamperométricos (técnica electroquímica que consta en aplicar un voltaje variable en un electrolito a través de un electrodo mientras se mide la corriente resultante) repetitivos, curvas de polarización en estado estacionario y pruebas de estabilidad. En particular, el IrO_2 demostró una estabilidad significativamente superior tanto en las mediciones repetidas de ciclos voltamperométricos como en la evaluación de estabilidad de la celda individual. [66]

La mejora del rendimiento se logró al ajustar el proceso de preparación mediante el uso de un precursor de hidróxido de iridio coloidal, lo que permitió una temperatura de tratamiento térmico más baja. Este enfoque podría ser preferible al considerar su posible aplicación en celdas de electrólisis de agua con membrana

de intercambio de protones para sistemas de celdas de combustible de tipo inverso. [63]

- **SOECWE**

En el contexto de las SOECWE (que son una versión opuesta a las celdas de combustible de óxido sólido, SOFC), la reacción de evolución de oxígeno (OER) tiene lugar en el ánodo, que resulta el componente crítico en estos electrolizadores.

Existe una necesidad generalizada de mejorar el rendimiento del **proceso de OER en el ánodo**, y una de las estrategias para lograr esto consiste en la incorporación de metales nobles como paladio, platino o plata en dicho ánodo. Sin embargo, los impactos catalíticos derivados de la adición de cantidades reducidas de metales nobles no han sido muy estudiados hasta el momento, y escasean las fuentes al respecto. En uno de los estudios que aborda la inclusión de pequeñas cantidades de metal noble para la formación de catalizadores, se concluyó que la incorporación de ínfimas cantidades de paladio (Pd) podría activar este proceso catalítico.

En base a ciertas investigaciones [67], la adición de cantidades menores de paladio a LSM ($\text{La}_{0.84}\text{Sr}_{0.6}\text{MnO}_3$) resultó en una disminución de la energía de activación. Es relevante señalar que este estudio se llevó a cabo en una SOFC en lugar de en una SOECWE, pero podría ser aplicable en ambas. En otro estudio realizado por el mismo grupo de investigación se mejoró el rendimiento del cátodo, que era de un compuesto muy similar al LSM, mediante la adición de pequeñas cantidades de Pd como promotor, observándose una disminución aproximada del 15% en la resistencia total de la celda. A pesar de estos hallazgos novedosos, estos compuestos enriquecidos con metales nobles no constan como elecciones idóneas para SOEC's, ya que no han sido estudiadas sobre estos directamente, y se requiere el desarrollo de materiales alternativos, tanto rentables como eficaces, para las SOEC's que operan a elevadas temperaturas, lo cual constituye un obstáculo más. En lo relativo a catalizadores de metales no nobles, los catalizadores del tipo perovskita BSCF (bario–estroncio–cobalto–ferro) han demostrado poseer elevadas actividades catalíticas para los cátodos de las SOFC. Estas presentan un potencial prometedor para ser aplicadas como ánodos en las celdas de electrólisis de óxido sólido. Existen investigaciones que han desarrollado un innovador método de combustión para crear un electrodo de oxígeno BSCF destinado a funcionar como ánodo. El material anódico resultante daba valores inferiores de resistencia específica de área (ASR) en comparación con LSM (lantano – estroncio – manganita). Por otro lado, la LSCF (similar al compuesto LSM pero basado en cobalto y hierro) destaca como perovskitas empleada como material de electrodo en las SOFCs y SOECs. [67]

Además, en otras investigaciones se experimentó con un novedoso material de electrodo bifuncional, el SCFG ($\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.1}\text{Ga}_{0.1}$), capaz de funcionar tanto en SOFC como en SOECWE. [68]

El papel y actuación de los **catalizadores anódicos** en SOECWE está fuertemente vinculado a la composición de los distintos metales usados, el método de pretratamiento, la temperatura de combustión y el proceso de síntesis. Según lo visto anteriormente se pueden dividir los materiales de electrodo en tres grupos o categorías principales: (1) los metales nobles como Pt o Ag, que podrían ser utilizados como electrodos de oxígeno en SOECWE, pero resultan caros y difíciles de aplicar a niveles comerciales; (2) los electrodos cerámicos como SFM (estroncio – hierro-molibdeno), LSCM (lantano – estroncio – cromo-manganita) y LSM (lantano-estroncio-manganita), que presentan buenas conductividades iónicas y eléctricas, pero que muestran una actividad catalítica lenta e inestable; y (3) los electrodos compuestos como Ni-YSZ (níquel junto con circonia estabilizada con itrio), LSC-YSZ y LSM-YSZ, que muestran una actividad catalítica muy buena y una flexibilidad para los cambios térmicos que se ajustan a los electrolitos.

De manera sintetizada, los catalizadores destinados a las reacciones de evolución de oxígeno (OER) y evolución de hidrógeno (HER) en SOECWE poseen problemas de estabilidad derivados de las altas temperaturas de operación de estos. Es necesario incrementar la superficie activa de los electrodos y estudiar tres factores cruciales: conductividad iónica, conductividad electrónica y actividad catalítica.

Como se ha comentado anteriormente los metales nobles son catalizadores eficientes para los procesos anódicos y catódicos en SOECWE. Para que el proceso SOECWE sea más rentable en aplicaciones comerciales e industriales, se debe reducir el coste de los catalizadores, y para lograrlo, se ha explorado una variedad de catalizadores no preciosos.

Para la reacción de OER, se han estudiado dos tipos de materiales no nobles, que han sido los siguientes: (1) Materiales cerámicos con buenas conductividades iónicas y eléctricas como SFM, LSCM o LSM, pero que presentan problemas de baja actividad electrocatalítica y estabilidad (2) Electrodos compuestos, como Ni-YSZ, Ni-SDC, LSC-YSZ y LSM-YSZ, que exhiben actividades catalíticas mejoradas y una expansión térmica que coincide con la de los electrolitos.

En cuanto a la **reacción de HER** se han explorado perovskitas y perovskitas dobles sustituidas como posibles candidatos para actuar como cátodos en condiciones de altas o medianas temperaturas. [59]

- **AEMWE**

Este tipo de electrolizadores aún se encuentran en desarrollo, y resultan por tanto la tecnología menos madura en comparación con las anteriores. Es por ello que actualmente las investigaciones no se basan concretamente en la búsqueda de catalizadores novedosos para este proceso de electrólisis con membrana de intercambio de aniones, ya que al tratarse de una electrólisis alcalina los electrocatalizadores mencionados anteriormente para los electrolizadores de tipo alcalino pueden ser también usados en esta tecnología.

Es decir, para el cátodo (reducción del agua a hidrógeno) se pueden usar como electrocatalizadores el níquel y/o el platino, y para el ánodo (oxidación del agua a oxígeno) se pueden usar los óxidos de iridio y/o los óxidos de rutenio. Sin embargo, varios investigadores abogan por buscar métodos más novedosos de catálisis, ya que al ser una tecnología emergente y novedosa buscando nuevos métodos y materiales se reducirían los costes y la accesibilidad a esta tecnología sería mayor.

2.3. AWE (Alkaline Water Electrolysis)

La solución acuosa de hidróxido de potasio (KOH) se utiliza con frecuencia como electrolito en los electrolizadores alcalinos. Otros electrolitos que se usan, aunque con menos regularidad son el hidróxido de sodio (NaOH) y el cloruro de sodio (NaCl). Referido a las condiciones de operación las presiones ideales varían de 1 a 8 bares y las temperaturas oscilan entre 25 y 80°C para los electrolizadores alcalinos. Las densidades de corriente en electrolizadores alcalinos comerciales son limitadas, ya que van desde 100 hasta 400 mA/cm². La **Tabla 2** muestra un resumen de las condiciones de operación estándar de este tipo de electrolizadores: [69], [70]

Tabla 2: Parámetros de operación para AWE.[70]

Propiedad	Valor (unidad)
Portador de la carga	OH ⁻
Densidad de corriente	100 - 400 (mA/cm ²)
Voltaje	1'75 - 2'4 (V)
Temperatura de operación	25 - 80 (°C)
Presión de trabajo	1 - 8 (bar)
Eficiencia eléctrica	4'3 - 5'5 (kWh/Nm ³ de H ₂)
Eficiencia eléctrica	63 - 70 (% , PCI)
Consumo eléctrico a capacidad nominal	51 (kWh/kg)

Las ecuaciones de reacción para el electrolizador alcalino son las siguientes:

- Reacción en el **ánodo**: $2 \text{OH}^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^-$
- Reacción en el **cátodo**: $2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2 \text{OH}^-$
- Reacción **global**: $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$

La configuración de la celda en un electrolizador alcalino puede ser de dos tipos principales: diseño unipolar y diseño bipolar. La elección entre estos diseños depende de la aplicación y de las necesidades de flujo de corriente eléctrica. [71]

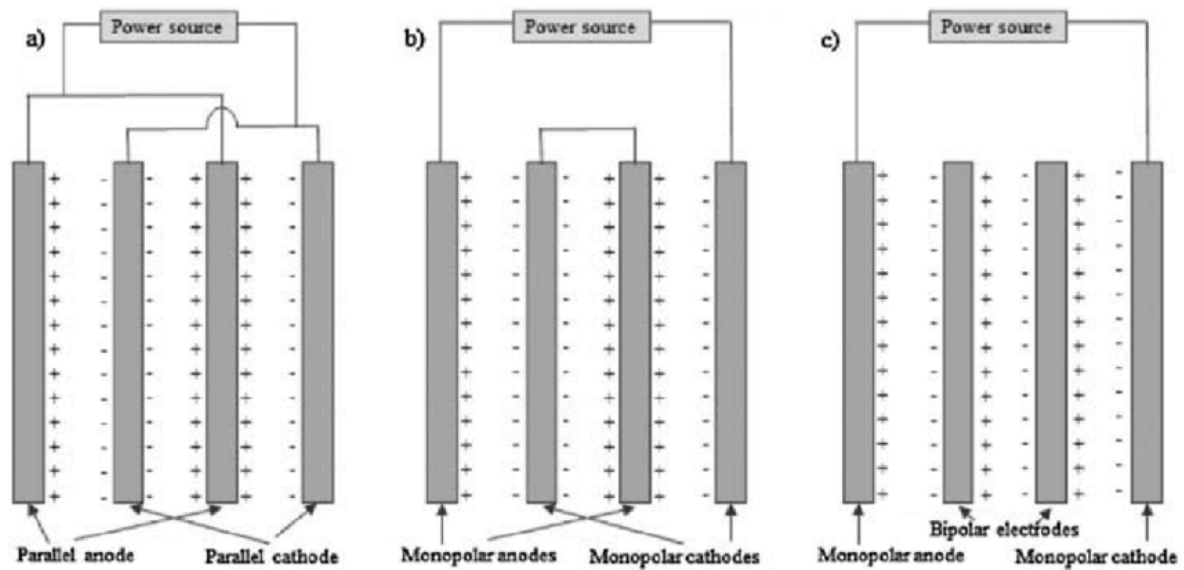


Figura 7: Diferentes disposiciones para electrodos en la celda: (a) Unipolares en paralelo. (b) Unipolares en serie. (c) Bipolares en serie. [71]

- **Diseño unipolar:** En el diseño unipolar, cada electrodo de la celda se conecta individualmente a la fuente eléctrica. Esto significa que todos los electrodos tienen la misma polaridad en toda su superficie. Este diseño es comúnmente utilizado con electrolitos alcalinos como el hidróxido de potasio (KOH) o el hidróxido de sodio (NaOH). Es adecuado para aplicaciones de menor envergadura en las que no se requiere una alta corriente eléctrica.
- **Diseño bipolar:** En el diseño bipolar, la fuente eléctrica se conecta solo a los dos electrodos en los extremos opuestos de la celda, conocidos como "electrodos terminales". Este diseño es típico en electrolizadores que utilizan membranas de electrolito de polímero sólido. Es más adecuado para aplicaciones que requieren un flujo de corriente eléctrica más alto.

Además, la configuración de la celda puede variar en términos de la separación entre los electrodos:

- **Sin brecha:** En una configuración sin brecha, los materiales de electrodos porosos se presionan directamente en ambos lados del diafragma o membrana de la celda, lo que reduce las pérdidas óhmicas. Esto permite que la celda funcione a densidades de corriente más altas.
- **Con brecha:** En una configuración con brecha, existe un espacio entre los electrodos y el diafragma o membrana, lo que puede resultar en pérdidas óhmicas más significativas y limitar la densidad de corriente que la celda puede soportar sin sobrecalentarse.

La elección de la configuración de la celda depende de los requisitos específicos de la aplicación y las consideraciones de rendimiento. Cada configuración tiene ventajas y limitaciones particulares. [72]

Dado que el agua suele tener una pobre conductividad eléctrica, las celdas de electrólisis siempre utilizan una solución alcalina para aumentar la conductividad específica de la solución. La conductividad iónica del electrolito está influenciada principalmente por dos variables: la temperatura y la concentración. La eficiencia de la celda electrolítica en su conjunto se ve afectada por la relación entre la conductividad iónica y la resistencia del electrolito. En la celda del electrolizador alcalino, se utiliza una solución de KOH al 30% en peso como electrolito.

La Ley de Ohm se utiliza para expresar la caída de voltaje a través de una solución electrolítica, como se muestra a continuación:

$$V = I \cdot R$$

Ecuación 9: Ley de Ohm. [73]

Donde:

- V: Diferencia de potencial eléctrico. Sus unidades son voltios (V).
- I: Intensidad de corriente. Sus unidades son amperios (A).
- R: Resistencia. Sus unidades son ohmios (Ω).

La pérdida de voltaje asociada con el transporte de especies iónicas cargadas en electrolitos líquidos, membranas electrolíticas de polímero (AEM o PEM) y electrodos impregnados con ionómero, se explica mediante la aplicación de la ley de Ohm. Esta ley establece una relación lineal entre la pérdida de voltaje y la densidad de corriente. [74]

La celda del electrolizador AWE utiliza una solución de KOH al 30% en peso como electrolito, como ya se mencionó anteriormente. Una fuente de alimentación de corriente continua suministra voltaje y densidad de corriente. La temperatura de operación se mantiene a una temperatura constante, y la presión de operación también, dentro de los rangos de operación usuales para celda (**Tabla 2**). Dado que las moléculas de agua pueden atravesar la membrana hacia el otro lado, el electrolito alcalino penetra en las regiones del ánodo y el cátodo en ambos lados.

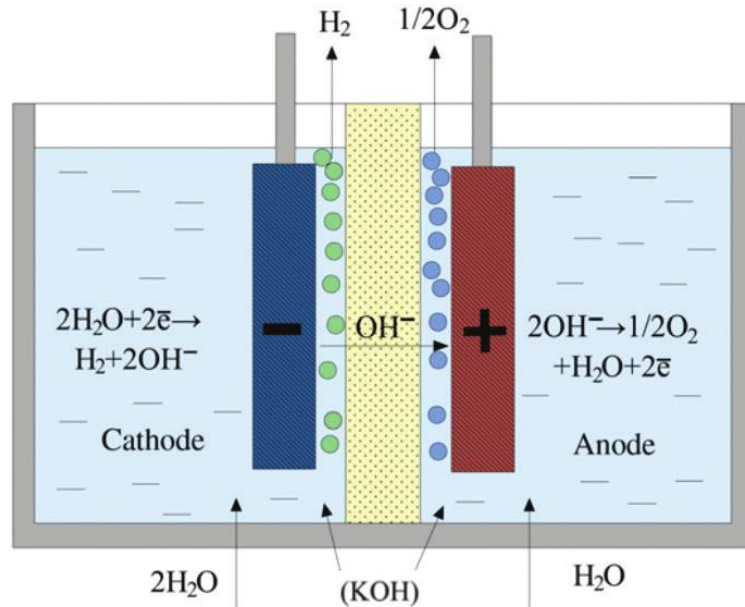


Figura 8: Esquema celda AWE. [75]

En la zona del cátodo de la celda, las moléculas de agua en el electrolito son reducidas por los electrones para formar hidrógeno junto con iones hidroxilo, mientras que, en la región del ánodo, los iones hidroxilo son oxidados, es decir, liberan electrones, para formar oxígeno y agua, como se mencionó con anterioridad en las reacciones de AWE. Este proceso tiene lugar cuando la celda es alimentada por una corriente eléctrica. La membrana mantiene separados los gases de hidrógeno y oxígeno generados, permitiendo su recolección a través de canales separados. [75]

Si se habla de las membranas en términos generales y de sus características, en el ámbito de la difusión, se observa que los componentes individuales penetran en una matriz de forma independiente debido a movimientos aleatorios impulsados por un gradiente de potencial químico. La velocidad de este proceso para cada especie está asociada a la magnitud de su potencial químico y al coeficiente de difusión específico en el medio donde ocurre la difusión. La rapidez de transporte está relacionada con la diferencia de presión y la permeabilidad de cada especie a través de cada membrana.

Por otro lado, se ha investigado [76] el fenómeno de migración se define como el traslado de componentes cargados a través de una matriz debido a fuerzas coulombicas, o lo que es igual, en respuesta a un gradiente de potencial electrostático. La velocidad de

migración está determinada por la magnitud de este gradiente y la movilidad intrínseca de cada especie en la matriz, directamente asociada a su coeficiente de difusión. En aplicaciones de electrodiálisis, la migración prevalece sobre la difusión, aunque, dependiendo de la densidad de corriente aplicada esta última también puede tener un papel destacado.

Las membranas o diafragmas, como también se les conoce, más usadas para este tipo de electrolizadores se tratan de diafragmas de acero inoxidable perforados recubiertos con NiO, asbesto o Zirfon (el nombre del compuesto: ZrO_2) como separadores. La malla o espuma de níquel se utiliza como capa de difusión para el gas y se emplean placas separadoras de acero inoxidable o niquelado como placas bipolares y placas de extremo, respectivamente.[76]

Generalmente el grosor de los diafragmas puede reducirse con una menor resistencia, lo que podría mejorar la eficiencia de la celda y disminuir el consumo de electricidad. El grosor total de los diafragmas debería alcanzar los 50 μm en lugar del grosor actual, de aproximadamente 450 μm ; esto contribuiría a mejorar la eficiencia de la celda.

En el pasado se usaba como diafragma el asbesto como ya ha sido mencionado. El asbesto se refiere a un conjunto de minerales fibrosos diversos (como amosita, crisolita, crocidolita y formas fibrosas de tremolita, actinolita y antofilita) que se encuentran de manera natural en el entorno. Estos minerales de asbesto presentan fibras largas y fuertes que tienen la capacidad de separarse y son lo suficientemente flexibles para entrelazarse, además de poseer una alta resistencia a temperaturas elevadas. Pero presenta graves problemas para la salud humana. La exposición prolongada o la inhalación de fibras de asbesto pueden causar enfermedades graves, como cáncer de pulmón, mesotelioma (un cáncer que afecta el revestimiento del pulmón, el abdomen u otros órganos) y enfermedades pulmonares graves, como la asbestosis. [77]

Una parte de la mejora en la electrólisis del agua por este método ha sido posible gracias al desarrollo de una membrana de NiO que reemplaza la membrana de asbesto comúnmente utilizada. [78] Esta membrana presenta propiedades notables en resistencia a la corrosión y ha demostrado un buen rendimiento en pruebas de miles de horas. Se aplica un método galvánico para depositar una aleación activada de Ni/Zn (una aleación activada es un tipo especial de aleación que ha experimentado un proceso de activación, generalmente mediante tratamientos térmicos o químicos, para mejorar o modificar sus propiedades físicas, químicas o estructurales), logrando electrodos de níquel altamente eficientes. La combinación de esta nueva membrana con los electrodos de níquel permite la construcción de una celda bipolar en disposición de tipo sándwich, generando un voltaje celular considerablemente bajo. Se prevé que mejoras futuras en el ánodo en esta estructura permitan el funcionamiento a un voltaje mayor y a una densidad de corriente de 500 mA/cm². Actualmente también están llevando a cabo investigaciones sobre el uso de membranas inorgánicas; algunas están basadas en poliácidos de antimonio impregnados con polímeros, en compuestos porosos compuestos de una matriz de polisulfona y ZrO_2 (Zirfon), o en sulfuro de polifenil (conocido como Ryton).

La alta sensibilidad del electrolito de KOH al CO_2 ambiental representa un problema para esta tecnología, ya que la formación de sal de K_2CO_3 que esto provoca se traduce en una disminución en el número de iones hidroxilo y por ende en la conductividad iónica.

Además, esta obstruye los poros de la capa de difusión del gas del ánodo, lo que reduce la transferencia iónica a través del diafragma y por tanto la producción de hidrógeno. Además, la electrólisis de agua alcalina produce gases (hidrógeno y oxígeno) de baja pureza (en torno al 99.9%) debido a que el diafragma existente no evita completamente el cruce de gases de una semicelda a la otra. [78][72]

Como se ha destacado previamente, la electrólisis del agua es una reacción de gran relevancia en el ámbito de la electroquímica, y su aplicabilidad se extiende a diversas áreas, en particular aquellas relacionadas con el almacenamiento y conversión de energía electroquímica. Dado que las reacciones que tienen lugar en los electrodos son responsables de las principales pérdidas de energía, existe una constante búsqueda del mecanismo preciso de estos procesos electroquímicos.

El objetivo es diseñar celdas electrolíticas altamente eficientes, lo que requiere la mejora de los electrocatalizadores. Sin embargo, las teorías convencionales de electroquímica, como la ecuación de Nernst (**Ecuación 10**), no logran proporcionar un entendimiento a nivel atómico de las reacciones de HER/OER en la celda electrolítica. [79]

$$E_{cell} = E_{cell}^{\circ} - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln(Q)$$

Ecuación 10: Ecuación de Nerst. [79]

Donde:

- E : Potencial de la celda a la temperatura de interés (V).
- E⁰: Potencial en condiciones estándar de la celda (V).
- R : Constante de los gases en (J/K·mol).
- T: Temperatura en (K).
- n: Cantidad de electrones de la reacción.
- F: Constante de Faraday (96485'33 C/mol).
- Q: Cociente de reacción (adimensional).

Esto se debe, en gran medida, a la complejidad de las estructuras geométricas y electrónicas de los electrodos. Por tanto, se ha reconocido que se requiere un enfoque cuántico mecánico (QM) riguroso para obtener datos energéticos confiables de las reacciones electroquímicas. El tratamiento QM de la interfaz electroquímica, respaldado por recursos computacionales y modelos teóricos, ofrece una comprensión más completa de los procesos electrolíticos, al considerar explícitamente los potenciales electroquímicos, el entorno acuoso y los electrodos. En consecuencia, se observa un progreso continuo en la revelación de los detalles a nivel atómico de las reacciones en los electrodos de las celdas de electrólisis del agua.

Históricamente, las celdas de electrólisis mostraban una eficiencia de alrededor del 60-75%. No obstante, en la actualidad, en aplicaciones a pequeña escala, se logra alcanzar eficiencias cercanas al 80-85% [34]. Es relevante señalar que cuando se utiliza electricidad generada a partir de centrales eléctricas térmicas, la eficiencia global de conversión de combustibles fósiles a hidrógeno apenas alcanza un 25-30%. Esto no

resulta ser un retorno particularmente atractivo en términos de la energía invertida. Sin embargo, los esfuerzos de investigación y desarrollo continúan aportando innovaciones con el fin de reducir resistencias del sistema y, en consecuencia, las pérdidas energéticas. De este modo, se progresa hacia el objetivo final de "producir" hidrógeno de manera eficiente y asequible como portador de energía limpio. [34]

La electrólisis alcalina del agua, impulsada por fuentes de energía renovable como la solar, eólica y de las olas, puede ser incorporada en un sistema de energía distribuida para la producción de hidrógeno y su uso como medio de almacenamiento energético. En comparación con otros métodos de producción de hidrógeno, la electrólisis alcalina del agua se percibe generalmente como una tecnología más simple, aunque aún requiere mejoras en su eficiencia actual. Para su uso generalizado, es esencial abordar los desafíos de durabilidad y seguridad.

2.4. PEMWE (electrólisis con electrolito polimérico)

La electrólisis del agua con membrana de intercambio de protones (PEMWE) se originó a partir de los conceptos iniciales de Grubb a principios de la década de 1950, seguida por su desarrollo por parte de General Electric Company en 1966. Esta tecnología presenta bastantes similitudes con la utilizada en las celdas de combustible de PEM. Aquí, el electrolito se basa en membranas sólidas de polisulfonato (como Nafion™ del que más adelante se darán más datos), que actúan como conductores de protones H^+ . Es una membrana semipermeable generalmente elaborada a partir de ionómeros y diseñada para conducir protones al mismo tiempo que actúa como aislante electrónico y barrera para reactivos. Esta es su función esencial cuando se incorpora en un conjunto de electrodos de membrana de una celda de combustible de membrana de intercambio de protones o para la electrólisis basada en la membrana de intercambio de protones: separación de reactivos y transporte de protones al tiempo que bloquea un camino electrónico directo a través de la membrana.

Estas membranas se caracterizan por una baja permeabilidad al gas, alta conductividad de protones ($0.1 \pm 0.02 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$), espesores reducidos (20-300 μm) y capacidad para operar a altas presiones.

Los electrolizadores de tipo PEMWE se basan en que dividen el agua en hidrógeno y oxígeno mediante la aplicación de energía eléctrica, de manera similar a otras tecnologías de electrólisis. Estos dispositivos constan de tres componentes esenciales: ánodo, cátodo y membrana conductora de protones, como se ilustra en la Figura 5. En el proceso, el agua se introduce en el ánodo, donde se descompone en protones, electrones y oxígeno, conocido como la reacción de evolución de oxígeno (OER). Posteriormente, los protones atraviesan la membrana conductora de protones hacia el cátodo, mientras que los electrones se transfieren al cátodo mediante una fuente de energía. En el cátodo, los electrones y protones se combinan para formar hidrógeno, denominado como la reacción de evolución de hidrógeno (HER). [80] [35]

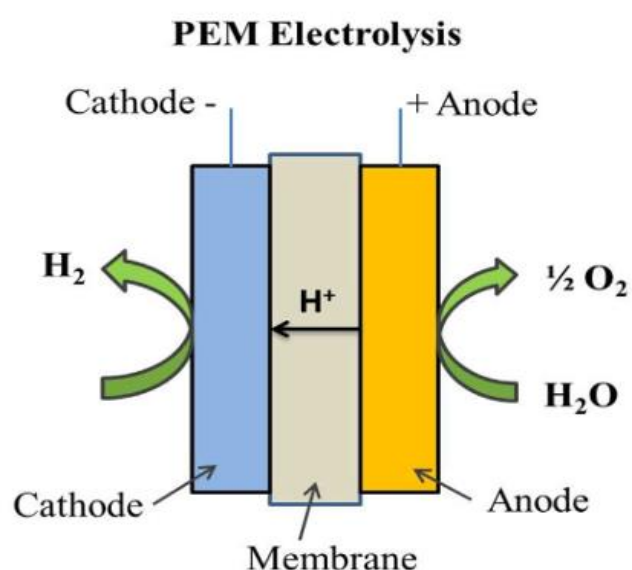
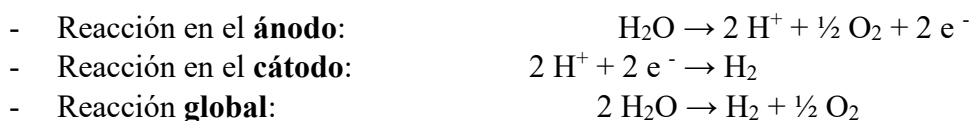


Figura 9: Esquema electrólisis PEMWE. [35]

Desde una perspectiva de sostenibilidad y consideraciones medioambientales, la electrólisis del agua con PEMWE se erige como uno de los enfoques preferidos para convertir energía renovable en hidrógeno de alta pureza. Una de las ventajas de esta técnica radica en su diseño compacto, alta densidad de corriente (superior a $2 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$), eficiencia elevada, respuesta rápida, requisitos de espacio reducidos y operación a temperaturas moderadas ($20\text{-}80 \text{ }^\circ\text{C}$). Además, este proceso genera hidrógeno altamente puro y solamente genera oxígeno como subproducto.

En lo que respecta a los electrocatalizadores empleados en la electrólisis del agua con PEMWE, destacan la alta actividad de metales nobles como Pt/Pd en la reacción de evolución de hidrógeno (HER) en el cátodo, así como $\text{IrO}_2/\text{RuO}_2$ en la reacción de evolución de oxígeno (OER) en el ánodo. Estos electrodos contribuyen de manera significativa al rendimiento del proceso, si bien también inciden en un mayor coste en comparación con la electrólisis del agua alcalina. Por consiguiente, uno de los principales desafíos en la electrólisis del agua con PEM es la reducción de los costes de producción y la mantención de elevados niveles de eficiencia. A través de un dedicado esfuerzo de investigación, se ha logrado avanzar en la mejora de los componentes de esta tecnología, acercándola progresivamente a aplicaciones comerciales. [35][81]

Las ecuaciones de reacción para el electrolizador de electrolito polimérico son las siguientes:



Las membranas de intercambio de protones (PEM) se perfilan como un componente central en la operatividad de los electrolizadores, facilitando el transporte de protones del ánodo al cátodo y evitando el flujo de moléculas gaseosas, como oxígeno e hidrógeno en direcciones opuestas. En la práctica actual, se emplean polímeros de ácido perfluorosulfónico, como el Nafion™, dadas sus propiedades de resistencia, estabilidad, y excelente conductividad de protones, a pesar de representar aproximadamente el 5% del coste total del sistema PEM, con un 10% adicional correspondiente a la MEA (*Membrane Electrode Assembly*).

Las investigaciones actuales giran en torno a la búsqueda de materiales más asequibles y la reducción del grosor de estas membranas sin comprometer su estabilidad, seguridad y conductividad de protones. La travesía de moléculas gaseosas a través de la membrana lleva a la combinación de oxígeno e hidrógeno, disminuyendo la eficiencia del electrolizador y acelerando su desgaste. Por razones de seguridad, el electrolizador se detiene cuando el porcentaje volumétrico de hidrógeno en el ánodo alcanza el 2% aproximadamente.

El uso del hidrógeno a altas presiones, común en numerosos procesos químicos y la generación de distintos tipos de combustibles, plantea desafíos adicionales de seguridad. Aunque la compresión electroquímica de hidrógeno (la que en vez de electrolizadores usa

compresores) resulta más eficiente que la realizada con electrolizadores, cuando esta se lleva a cabo, se produce un incremento de la diferencia de presión entre el cátodo y el ánodo, y esto facilitaría la penetración de hidrógeno hacia el ánodo. Por tanto, el diseño usado para el Ensamble Membrana Electrodo (MEA), que se encuentra constituido por una membrana de un polímero sólido con una capa electrocatalítica a cada lado, debe prever esta “invasión” de hidrógeno al ánodo, incluso bajo altas presiones, para garantizar una operación segura a la par que eficaz, ya que este elemento es común para las tecnologías tipo PEM. [82]

Recientes estudios [80] han explorado la integración de una capa de grafeno en membranas Nafion™ para reducir significativamente la penetración de hidrógeno hacia el ánodo, aunque esto tenga un impacto leve en la conductividad de protones. Esto permite reducir el grosor de la membrana, mejorando su conductividad y disminuyendo costes sin comprometer la seguridad. Asimismo, se investiga el potencial del grafeno para mejorar la absorción de agua y la conductividad de protones, aunque se requiere mayor análisis sobre su estabilidad a largo plazo y su permeabilidad a moléculas gaseosas. [80]

Los electrolizadores de tipo PEMWE funcionan a baja temperatura (50 a 100 °C), con hidrógeno puro y aire sin monóxido de carbono, y pueden generar densidades de potencia elevadas, adaptándose a un amplio rango de aplicaciones (de 1W a 250 kW), como aparatos portátiles, vehículos y pequeños sistemas estacionarios. Resultan muy convenientes para aplicaciones a pequeña o media escala, tales como alimentación de coches o aplicaciones más pequeñas, donde la unidad puede ser utilizada para producir hidrógeno utilizando una fuente de energía renovable como la solar. Estos electrolizadores pueden verse muy beneficiados por el desarrollo técnico que se está llevando a cabo sobre las pilas de combustible PEM y de su producción en masa. Los PEMWE resultan de gran aplicabilidad para energías renovables con suministro de energía variable. Estos electrolizadores son más comunes en plantas pequeñas, mientras que los electrolizadores alcalinos son más adecuados para grandes plantas que están conectadas a la red. [83], [84]

En base a todos estos datos podemos recabar las condiciones de operación para este tipo de tecnología en la siguiente tabla:

Tabla 3: Propiedades electrolizadores de tipo PEM. [35]

Propiedad	Valor (unidad)
Área	< 0'3 m ²
Densidad de corriente	0'6 - 2 (A/cm ²)
Voltaje	1'8 - 2'2 (V)
Temperatura de operación	50 - 80 (°C)
Presión de trabajo	1-30 (bar)

Eficiencia eléctrica	4'2 - 5'5 (kWh/m ³ de H ₂)
Eficiencia de voltaje	67 - 82 (% HHV)
Tasa de producción	< 40 (m ³ H ₂ /h)

Este tipo de electrolizadores, aunque comparativamente más recientes que los electrolizadores alcalinos, han emergido en el mercado con una gama inicial de modelos disponibles para su venta. Estos dispositivos se destacan en aplicaciones de escala moderada o pequeña, como la generación de hidrógeno para alimentar vehículos o sistemas reducidos, aprovechando fuentes de energía renovable. Se está observando un desarrollo técnico progresivo en las pilas de combustible PEMWE y en su producción en masa, lo que podría potenciar significativamente la eficiencia de estos electrolizadores.

Si nos centramos en la diferencia más importante entre estos electrolizadores y los de tipo alcalino, esta radica en la naturaleza del diafragma que divide las semiceldas de producción de H₂ y O₂; en el caso de los electrolizadores alcalinos, se trata de un diafragma poroso que permite la circulación libre de los hidroxilos presentes en la solución alcalina (KOH comúnmente) que inunda la celda, mientras que en las celdas tipo PEM, se trata de un electrolito polimérico sólido que proporciona justamente los protones necesarios para llevar a cabo el proceso.

En términos de rendimiento, los electrolizadores PEMWE muestran una adaptabilidad particular en sistemas de energías renovables caracterizados por su variabilidad en el suministro energético. Se destacan especialmente en plantas de menor envergadura con una producción variable. Contrariamente, los electrolizadores alcalinos demuestran ventajas significativas en grandes plantas conectadas a la red de energía, donde su eficacia es más evidente.

La degradación progresiva de un electrolizador PEMWE a lo largo de su vida útil abarca la pérdida gradual de su rendimiento. Es esencial distinguir entre dos tipos de degradación: la reversible e irreversible.

La operación dinámica de estos electrolizadores puede mitigar parte de la degradación reversible, pero también introduce desafíos adicionales que requieren comprensión y solución para garantizar su funcionamiento seguro y eficiente. La degradación reversible puede ser abordada mediante una operación dinámica, acompañada de un mantenimiento preventivo regular, incluyendo la eliminación química de la pasivación de titanio en la PTL (*Proton Transference Layer*) y placas bipolares, así como alteraciones bruscas en la corriente o voltaje de entrada para eliminar burbujas de oxígeno del ánodo y mejorar el transporte de agua y protones. Sin embargo, la degradación irreversible, como el adelgazamiento de la membrana y la disolución de iridio, no tiene solución permanente. Este tipo de degradación limita notablemente la vida útil de un electrolizador PEMWE.

Durante la operación dinámica, las decisiones del operador, como adaptarse a fuentes de energía variables, operar a cargas parciales o incluso detener por completo el electrolizador, tienen implicaciones en el proceso de degradación, tema central en esta sección. [80]

2.5. SOECWE (Electrólisis de óxido sólido)

La célula de electrólisis de óxido sólido (SOECWE) se posiciona como la tecnología principal en la producción de hidrógeno limpio a través de la electrólisis a altas temperaturas. No obstante, para su óptimo desempeño y su viabilidad comercial en mercados clave como la producción a gran escala de H₂, se requiere una continua optimización de los materiales de referencia que componen esta célula, así como el desarrollo de nuevos materiales innovadores. Desde una perspectiva industrial, destaca la importancia de estos avances en la búsqueda de materiales que cumplan con requisitos cruciales como rendimiento, durabilidad, capacidad de producción a gran escala y flexibilidad operativa. Estos factores son fundamentales para lograr un coste competitivo en la producción de hidrógeno. [85]

Como ya fue comentado en apartados anteriores, la electrólisis del agua se presenta como una opción relevante y limpia para la producción de hidrógeno al dividir una molécula de agua en hidrógeno y oxígeno mediante corriente eléctrica. Las celdas de electrólisis de óxido sólido (SOECWE) han sido objeto de un intenso desarrollo en los últimos 15 años concretamente.

Estas células operan a alta temperatura (generalmente entre 700-800°C), pudiendo reducir significativamente la energía necesaria para dividir el agua, lo que aumenta la eficiencia energética (hasta > 95% High Heating Value H₂) al recibir calor externo (de en torno a los 150-180°C) para generar vapor. Esta mejora en la eficiencia puede reducir considerablemente el coste del hidrógeno, ya que el consumo de energía es el principal gasto en la electrólisis de manera generalizada.

Una célula de electrólisis, con un grosor típico de 200-300 µm, consta de un electrodo de oxígeno (ánodo) y uno de hidrógeno (cátodo) separados por un electrolito denso que conduce iones. En el caso de una SOECWE, el agua suministrada al cátodo se reduce a H₂ y iones O₂⁻, que atraviesan el electrolito para eventualmente formar O₂ por oxidación en el ánodo, como se verá en este mismo apartado cuando se expongan sus reacciones electroquímicas.

Tabla 4: Parámetros de operación para célula tipo SOECWE. [86], [87]

Propiedad	Valor (unidad)
Área	<0'01 m ²
Densidad de corriente	0'3 - 2'0 (A/cm ²)
Voltaje	0'7 - 1'5 (V)
Temperatura de operación	650 - 1000 (°C)
Presión de trabajo	1-25 (bar)
Eficiencia eléctrica	> 3'2 (kWh/m ³ de H ₂)
Eficiencia de voltaje	<110 (% HHV)

Tasa de producción	< 40 (m3 H2/h)
--------------------	----------------

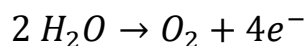
Las dos principales arquitecturas de SOECWE consideradas hasta ahora son las celdas soportadas por electrolito (ESC) y las soportadas por cátodo (CSC); estas difieren principalmente en la capa principal que brinda soporte mecánico a la célula. Esto conlleva a diferencias en la temperatura de operación y el rendimiento.

La SOECWE parece ser una tecnología prometedora para varios mercados a medio/largo plazo (2025-2030), incluyendo la producción a gran escala de H₂, *Power-to-X* mediante acoplamiento con reactores químicos para producir diversos combustibles/líquidos y *Power-to-Power* gracias a su capacidad reversible SOFC/SOEC.

A pesar de su potencial, persisten desafíos en su investigación y desarrollo, ya que la vida útil de esta tecnología es actualmente más limitada que la de tecnologías como PEM y electrólisis alcalina. [36]

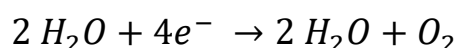
Como ya se introdujo anteriormente en este mismo apartado, las reacciones electroquímicas que suceden en un electrolizador de este tipo son las siguientes:

- **Ánodo:** normalmente está compuesto por óxido de níquel-cerio (NiO-CeO₂) u otros materiales conductores de óxidos mixtos, donde tiene lugar la oxidación. Aquí, el agua (H₂O) se descompone en oxígeno molecular (O₂) y electrones (e⁻) de acuerdo con la siguiente reacción:



Los electrones liberados durante esta reacción se dirigen hacia el cátodo a través de un circuito eléctrico externo para completar el proceso de electrólisis.

- **Cátodo:** suele estar compuesto de óxido de circonio-iterbio (YSZ, por sus siglas en inglés, *Yttria-Stabilized Zirconia*) o materiales similares, tiene lugar la reducción. Aquí, los electrones que provienen del ánodo reaccionan con iones de hidrógeno (provenientes del vapor de agua) para formar hidrógeno molecular (H₂), según la siguiente reacción:



Los iones de oxígeno que se generan durante esta reacción se transportan a través del electrolito de óxido sólido hacia el ánodo para completar el ciclo electroquímico.

Estas reacciones, que ocurren simultáneamente en el ánodo y el cátodo del electrolizador de óxido sólido, son fundamentales para el proceso de electrólisis que convierte el agua

en hidrógeno y oxígeno utilizando electricidad, produciendo así hidrógeno limpio y oxígeno como subproductos.

Estos electrolizadores emplean membranas cerámicas como electrolitos sólidos, y usualmente están constituidas por materiales cerámicos conductores iónicamente a elevadas temperaturas. Principalmente se utiliza el óxido de circonio estabilizado con óxido de itrio (YSZ), óxido de cerio, o combinaciones como el itrio-escandio-óxido de circonio (ScYSZ). [88]

Estas membranas cerámicas tienen la capacidad de transportar iones de oxígeno desde el ánodo hacia el cátodo, o viceversa, durante la operación de la electrólisis a temperaturas elevadas. Esto facilita la separación de las moléculas de agua en hidrógeno y oxígeno. La alta conductividad iónica de estas membranas cerámicas a altas temperaturas resulta fundamental para el desempeño y eficiencia de los electrolizadores SOECWE.

Durante la electrólisis, el agua y el oxígeno compiten por ser absorbidos en lugares superficiales y en los “huecos” de oxígeno presentes en la red de la membrana cerámica protónica. Cuando el H₂O se incorpora a la membrana, la reacción de hidratación produce el defecto de carga deseado y los protones se transfieren a través de la membrana. Simultáneamente, la incorporación de oxígeno molecular en los “espacios” de la red genera huecos de electrones mediante la oxidación de la membrana. [89]

Además de su conductividad, estas membranas cerámicas deben ser mecánicamente estables y químicamente compatibles con los electrodos anódicos y catódicos para asegurar un funcionamiento continuo y estable del SOECWE.

En investigaciones recientes se está investigando el uso de las membranas cerámicas de tipo mixto, desarrolladas con el propósito de separar gases o crear combinaciones entre producción de gas y separación de combustible, poseen una capacidad única para impulsar la transferencia de iones a través de un potencial químico interno. Este potencial ejerce una influencia directa en las tasas de separación de gas y producción de combustible. Los electrolizadores de electrólisis de óxido sólido están diseñados con electrodos en ambos lados de un electrolito de membrana conductor de iones. Esta configuración permite que la energía externa acelere los iones a través del electrolito, logrando tasas de producción elevadas, algo altamente buscado en aplicaciones prácticas. Esto hace que los electrolizadores de este tipo ofrezcan aplicaciones prometedoras en el campo del almacenamiento de energía renovable.

Empleando membranas conductoras de H⁺ y/o O₂⁻, es viable almacenar energía renovable en forma de combustibles mediante procesos como la electrólisis de agua, pero también con la síntesis de amoníaco, co-electrólisis/electrólisis de CO₂, metanación de CO₂, producción de etileno, etc. [90]

Sin embargo, se debe tener en cuenta que estos electrolizadores operan a altas temperaturas, de mínimo unos 600°C. Por ello, desarrollar conductores de iones que puedan operar a temperaturas más bajas (por ejemplo, que sean inferiores a 500 °C) resulta crucial para poder continuar con los avances en esta línea. La reducción en la temperatura de operación reduciría considerablemente la degradación de materiales. También cabe destacar que estas membranas tienen la habilidad de transportar y eliminar H⁺ o O₂ a través de procesos de electro-hidrogenación o electro-oxigenación impulsados

por energía renovable. Esto permite realizar una variedad de reacciones electroquímicas sobre estas membranas.[90]

Los electrolizadores de electrólisis de óxido sólido comparten ventajas similares a las celdas de combustible de óxido sólido (SOFC) en sus aplicaciones. En contraste con las celdas de electrólisis de baja temperatura (como las celdas de electrólisis de membrana de intercambio de protones o las celdas de electrólisis alcalina), los SOECWE pueden reducir el voltaje de circuito abierto y el sobrepotencial necesario para la electrólisis a una misma densidad de corriente. Con un determinado aporte de energía térmica, los SOECWE disminuyen el consumo de energía eléctrica entre un 20% y un 30%, y logran una eficiencia de conversión de electricidad a hidrógeno muy elevada, superando el 95%. Además, son capaces de realizar la electrólisis de CO_2 a temperaturas elevadas y ajustar la producción de CO según las necesidades, evitando posibles riesgos durante el transporte y almacenamiento.

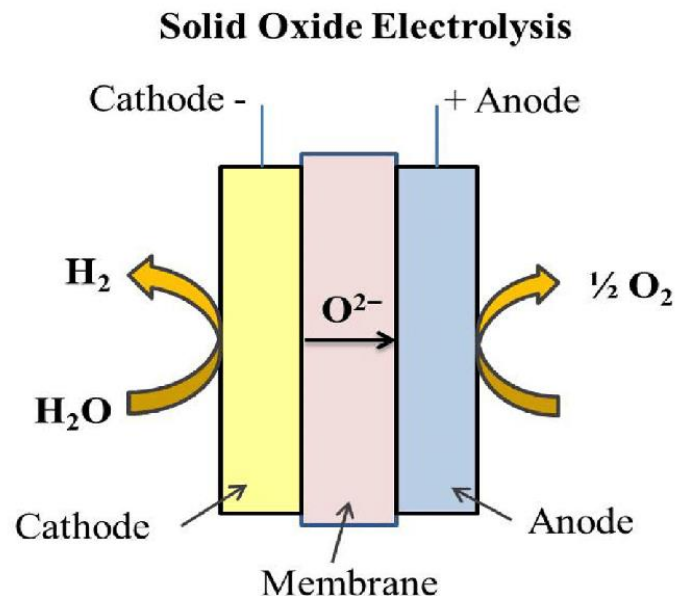


Figura 10: Esquema de electrólisis SOECWE. [30]

En su aplicación técnica para la conversión de energía eléctrica a productos químicos este tipo de electrolizadores pueden generar CH_4 , metanol, H_2 y CO. Estos derivados encuentran uso en diversas áreas, mencionadas tras la siguiente ilustración.

Actualmente algunos de los usos o campos en los que se está aplicando esta tecnología de electrolizadores de tipo SOECWE son los siguientes:

- **Industria siderúrgica:** En la industria del acero se está investigando la viabilidad de utilizar hidrógeno generado por SOECWE en lugar de coque de carbón para reducir minerales de hierro en procesos de fabricación de acero. Este enfoque,

conocido como reducción directa de mineral de hierro con hidrógeno, tiene el potencial de reducir significativamente las emisiones de CO₂ asociadas con la producción de acero.

- Sector cerámico: Los SOECWE pueden desempeñar un papel crucial en la producción cerámica, donde se requieren altas temperaturas para la cocción de productos cerámicos. El hidrógeno producido por los SOECWE puede servir como combustible alternativo en hornos de alta temperatura, sustituyendo parcial o totalmente a los combustibles fósiles, lo que reduciría las emisiones de CO₂ y aumentaría la sostenibilidad en esta industria.
- Producción de productos químicos: Se están realizando investigaciones para emplear el hidrógeno generado por los SOECWE en la síntesis de amoníaco, metanol y otros productos químicos.
- Procesos industriales con alta demanda de calor: En industrias como la fundición de metales y la producción de vidrio, donde se requieren altas temperaturas, los SOECWE pueden proporcionar hidrógeno como fuente de energía para sistemas de calefacción y procesos térmicos. Este uso del hidrógeno podría reducir las emisiones de gases de efecto invernadero en estas aplicaciones industriales intensivas en calor.

Estos son ejemplos de posibles aplicaciones industriales de los SOECWE que se están explorando activamente en investigaciones científicas y desarrollos tecnológicos en la actualidad. Aunque estas aplicaciones se encuentran en diversas etapas de estudio y desarrollo, muestran el potencial de los electrolizadores de óxido sólido para proporcionar alternativas sostenibles y reducir las emisiones en sectores industriales clave. [87]

2.6. AEMWE (Electrólisis de membrana aniónica)

En este apartado se hablará de la variante de la ya mencionada membrana de intercambio protónico (PEM); la electrólisis con membrana de intercambio aniónico.

Uno de los problemas principales a los que se enfrenta esta tecnología hoy en día uso de los catalizadores de platino soportado en carbono en su cátodo y de IrO₂ en el ánodo, junto con capas de transporte porosas y placas bipolares de titanio para prevenir la corrosión, lo que implica altos costes. Estos metales son caros y, particularmente, el iridio es más escaso que el platino. Por ejemplo, se estima que un sistema *PEMWE* de 100 MW operando a 1 A·cm⁻² requiere aproximadamente 150 kg de iridio, con una carga de catalizador asumida de 2–3 mg·cm⁻². Esto se traduciría en un coste solo para el iridio de más de 7 millones de dólares. [91]

La electrólisis del agua con membrana de intercambio aniónico (*AEMWE*) es similar a la reacción de división del agua alcalina pero más compleja. Generalmente, el agua se suministra en el lado del cátodo y experimenta la reacción de evolución de hidrógeno (HER) para generar H₂ y OH⁻. Posteriormente, el OH⁻ se difunde espontáneamente a través de la membrana aniónica hacia el lado del ánodo para la reacción de evolución de oxígeno (OER). El potencial termodinámico para la reacción global es de aproximadamente 1,23 V (a una temperatura de 25 °C). En la práctica, se requiere un voltaje de celda mucho más alto para superar las diversas polarizaciones causadas por la reacción, la resistencia, la transferencia de masa, y demás factores. Las fórmulas de reacción correspondientes se muestran en la siguiente ecuación:

- Reacción en el **cátodo**: $4 \text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 2 \text{H}_2 + 4 \text{OH}^-$
- Reacción en el **ánodo**: $4 \text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$
- Reacción **global**: $2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{H}_2 + \text{O}_2$

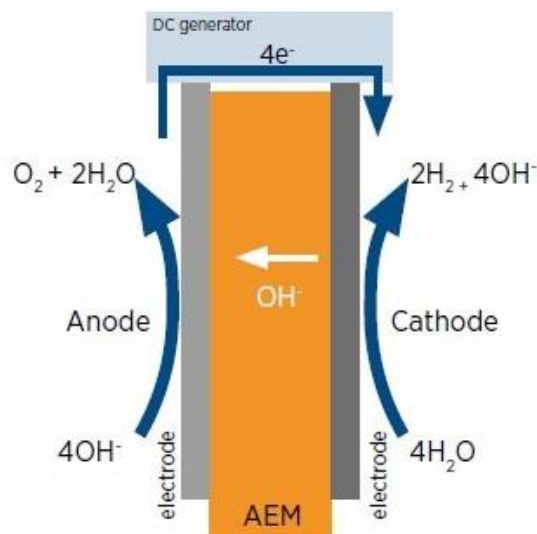


Figura 11: Esquema de AEMWE. [92]

Los sobrepotenciales inherentes a las reacciones se minimizan mediante la aplicación de electrocatalizadores, los cuales logran superar la barrera de activación intrínseca. En el marco de la electrólisis del agua mediante membrana de intercambio aniónico, los electrocatalizadores destacados deben poseer una actividad superior, capacidad para soportar densidades de corriente elevadas y una durabilidad operativa prolongada. Además, se debe considerar la disponibilidad natural y los costes asociados con la preparación de estos materiales. Adicionalmente, el diseño estructural del electrodo juega un papel fundamental, ya que repercute directamente en la transferencia de masa durante el proceso de electrólisis. [92]

Los electrolitos utilizados en AEMWE se pueden clasificar en tres grupos: soluciones de hidróxido, soluciones de carbonato y agua pura con electrolitos sólidos.[93] Para este último, si bien la alimentación exclusiva con agua evita la presencia de OH^- y permite operar a temperaturas más altas sin perder estabilidad, surgen desafíos, como el desarrollo de electrolitos sólidos estables con altas conductividades iónicas para pH neutros y alcalinos. [93]

En este contexto, se revisan inicialmente los materiales basados en metales de transición, que incluyen tanto catalizadores en forma de polvo como auto-soportados, con el fin de superar las limitaciones de actividad presentes en las reacciones de evolución de hidrógeno y oxígeno (HER/OER). Además, se abordan algunas estrategias de diseño con el propósito de alcanzar niveles superiores de eficiencia en los sistemas de AEMWE.

El papel de la electrólisis del agua con membrana de intercambio aniónico se ve influido significativamente por las condiciones operativas del electrolizador. Diversas investigaciones han destacado la regulación de las celdas para ajustar el torque de ensamblaje, la temperatura y la presión, buscando optimizar la interacción interfacial y la cinética de la reacción.

Cada variable afecta el rendimiento de la celda: generalmente, la celda de electrólisis es montada mediante la colocación del conjunto de electrodos de membrana, rodeada por juntas de sellado entre dos placas bipolares. Las juntas de sellado, compuestas por materiales altamente resistentes a ácidos/álcalis con un alto punto de fusión (superior a los 200°C) como el Teflón o el PFA, deben ser más delgadas que la MEA (*Membrane electrode assembly*) para aplicar una presión uniforme controlada por una llave de torque. Por tanto, es esencial emplear un torque adecuado antes de las pruebas, siendo comúnmente reportado un rango de 2 a 6 N·m, asociado al área del electrodo de la MEA y la uniformidad de las fuerzas.

La AEMWE tiende a presentar un mejor desempeño a temperaturas elevadas, ya que estas aceleran la cinética de reacción del electrodo y facilitan el transporte de electrones, iones y masa. De hecho, se ha observado que el potencial termodinámico de la división del agua disminuye aproximadamente unos 8'5 mV por cada 10°C . Estas propiedades hacen atractiva la operación de la AEMWE a temperaturas elevadas, pero siempre trabajando por debajo del punto de ebullición del electrolito.

En algunos de los estudios consultados [94] se optimizaron las temperaturas de operación de las celdas AEMWE desde 50 hasta 70°C en 1 M KOH, demostrando que temperaturas más altas mejoran el rendimiento. A 70°C , se logró una densidad de corriente de $1,5 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$

² con solo 1'9 V. Mediante espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), se confirmó la disminución de la resistencia óhmica en la celda al aumentar la temperatura.

Sin embargo, la mayoría de las AEMWE actuales no pueden operar a temperaturas superiores a 70°C durante períodos prolongados debido a su limitada estabilidad térmica. Recientemente se ha desarrollado una AEMWE a base de poli(aril piperidinio) con una baja relación de hinchamiento que permite la operación continua y estable a 80°C durante más de 160 horas. [52] Esto, junto con un ánodo auto-soportado de F-NiFeO₂H, logró un excelente rendimiento de aproximadamente 1 A·cm⁻² a 1'8 V para la electrólisis de agua pura, pero como se ha mencionado, no resulta lo habitual.

Además, este tipo de electrólisis, que produce directamente hidrógeno de alta pureza y presurizado, podría reducir el coste de los procedimientos posteriores. A pesar de ello, la operación exitosa de AEMWE a presiones de menos de 10 bares presenta desafíos y riesgos adicionales al aumentar la presión. La permeación cruzada de H₂ a través de la membrana puede convertirse en un problema significativo, generando reacciones no deseadas y requiriendo componentes de hardware más resistentes para afrontar condiciones operativas más severas (celda, tuberías, conexiones, etc.).

Estos estudios, a pesar de los desafíos, están contribuyendo a acercar la producción de hidrógeno rentable a escalas industriales a partir de las tecnologías de laboratorio.

A continuación, se muestra una tabla con los parámetros operativos de una celda con este tipo de membrana:

Tabla 5: Propiedades celdas de tipo AEMWE. [93], [95], [96]

Propiedad	Valor (unidad)
Densidad de corriente	1 - 2 (A/cm ²)
Voltaje	1'23 - 1'9 (V)
Temperatura de operación	40 -80 (°C)
Presión de trabajo	1 - 30 (bar)

Como se puede observar, la **Tabla 5** contiene menos información que las del resto de tecnologías, pero esto está basado en que como hemos mencionado es una tecnología aún en fase experimental en laboratorios y resulta complicado encontrar datos claros y preciosos actualmente. [93], [95], [96]

La investigación sobre el modo de alimentación del electrolito en la electrólisis del agua con membrana de intercambio aniónico es una vertiente de análisis altamente relevante. Dadas las discrepancias intrínsecas en la cinética de reacción el cátodo y en el ánodo, la

modificación del electrolito en cada lado de manera independiente se vuelve una estrategia novedosa.

Se pueden categorizar dos modos de alimentación del electrolito: **el convencional simétrico** y el novedoso, que sería el **asimétrico**. Este último se subdivide adicionalmente en alimentación de doble lado o alimentación de un solo lado. [94]

En un experimento se emplearon dos tipos de soluciones salinas para simular el agua marina. Evaluaron un total de seis modos de alimentación y se comparó su rendimiento de electrólisis de agua. Se evidenció que la alimentación simétrica de KOH puede lograr una buena actividad inicial, pero su rendimiento decae con el tiempo de operación, en contraste con la alimentación asimétrica de NaCl en el cátodo y KOH en el ánodo, que logra un equilibrio entre actividad y estabilidad. [52]

Además, el excelente nivel de selectividad del ánodo de NiFe-LDH mantiene una eficiencia faradaica de la reacción del oxígeno cercana al 100% en esta alimentación asimétrica, incluso en presencia del paso de Cl^- . El Cl^- disuelto activa una reacción competitiva de oxidación de cloruro (ClOR), desencadenando la producción de subproductos no deseados que contienen cloro.

Para abordar esta situación, en una de las investigaciones se seleccionó un aditivo de electrolito aniónico que facilita una reacción de evolución del oxígeno estable en el electrolito de agua de mar. Los iones fosfato, identificados como promotores de una excelente estabilidad de rendimiento, rechazan el Cl^- y previenen la disolución de metales de transición, lo que atenúa la degradación del catalizador. Además, actúan como un regulador de pH local para compensar la rápida disminución de OH^- en condiciones de electrólisis de alta corriente. Estos descubrimientos abren una nueva y prometedora área de investigación en la electrólisis alcalinizada de agua de mar. [97]

Por otro lado, el funcionamiento del modo de alimentación de un solo lado se basa en el mecanismo de Grotthuss, donde la difusión de iones ocurre junto con el agua dentro de la membrana. Por lo tanto, la movilidad del ion se produce únicamente si hay una cantidad significativa de agua en la membrana durante esta alimentación unidireccional. Recientemente se han destacado algunas ventajas del modo de alimentación de un solo lado. Existen trabajos [98] que utilizaron la alimentación exclusiva de KOH para el ánodo, logrando una mejora en la actividad de aproximadamente $1.1 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ con 1.8 V y estabilidad a largo plazo para AEMWE. Durante esta reacción, el H_2O del ánodo primero se desplaza hacia el cátodo para la reacción de evolución del hidrógeno, seguido por el retorno de los OH^- generados hacia el ánodo para la reacción del oxígeno.

En este contexto, la interfaz del cátodo mantiene un pH neutral, lo que resulta beneficioso para la estabilidad del catalizador. Asimismo, se obtiene hidrógeno con una pureza elevada y baja humedad. A pesar de esto, el modo de alimentación única puede enfrentar limitaciones debido a la velocidad de transferencia de agua en la membrana aniónica, especialmente en condiciones de alta densidad de corriente. [99]

Otro punto relevante en este tipo de tecnología son sus membranas, su elemento diferenciador. Hasta el momento, los desafíos principales para la implementación a gran

escala de las membranas de intercambio de aniones en la electrólisis del agua han sido la conductividad iónica relativamente baja y la limitada durabilidad. No obstante, progresos recientes en la mejora, tanto de la conductividad de OH^- como de la estabilidad alcalina de las AEM, han estimulado el avance de esta tecnología. La investigación en la última década se ha centrado mayormente en el desarrollo de AEM para celdas de combustible con membrana de intercambio de aniones alcalinos (AEMFC).

Las AEM se elaboran a partir de polímeros de intercambio de aniones (**AEP**: *anion-exchange polymers*), que son grupos catiónicos unidos a las estructuras poliméricas. Se ha llevado a cabo una extensa investigación en torno a estos AEP, y existen diversas revisiones al respecto. No obstante, la falta de condiciones de evaluación consistentes dificulta la comparación de su rendimiento. En consecuencia, es imperativo avanzar en la comprensión de los parámetros generales de rendimiento en las celdas AEMWE. Características críticas de las AEM, como la capacidad de intercambio de iones, la conductividad de OH^- , las estabilidades química y mecánica y la absorción de agua, están influenciadas por numerosos factores, incluida la estructura del AEP y los parámetros operativos como el electrolito y la humidificación. Numerosas AEM sufren descomposición cuando las temperaturas superan los 60°C . Inicialmente, las investigaciones afirmaban que los grupos catiónicos eran responsables de la capacidad de intercambio de iones, la conductividad iónica y la estabilidad química, mientras que los polímeros eran los encargados de la estabilidad mecánica y térmica. [100] Sin embargo, en la actualidad se conoce que tanto el mecanismo como la velocidad de degradación están influenciados por la estructura completa del polímero de intercambio de aniones, lo que subraya la necesidad de investigaciones centradas en el polímero en su conjunto en lugar de limitarse a analizar grupos catiónicos y polímeros individuales. [93]

Los grupos catiónicos ofrecen los lugares de intercambio para los cationes OH^- y se identifican a través del valor de la capacidad de intercambio de iones, como ya se mencionó con anterioridad. [100] Muchos de estos grupos catiónicos incluyen nitrógeno, como los cuaternarios de amonio/diaminas terciarias, (benz)imidazolio, guanidinio y piridinio. Entre ellos, los cuaternarios de amonio destacan por su conductividad iónica, así como por su relativa estabilidad y facilidad de síntesis. Adicionalmente, algunos grupos catiónicos sin nitrógeno también han mostrado prometedoras propiedades en términos de conductividad iónica y estabilidad, como los grupos cuaternarios de fosfonio y sulfonio. [101], [102]

Las membranas de intercambio aniónicas deben poseer simultáneamente una alta conductividad de cationes OH^- manteniendo su integridad mecánica. Para ello se han estudiado varias opciones de mejora:

- **Entrecruzamiento.** La creación de enlaces químicos entre las moléculas presentes en un polímero conductor de iones tiene como objetivo principal reducir la expansión; un enlace cruzado ideal también preserva la elevada conductividad iónica del polímero de intercambio aniónico y la membrana de intercambio de aniones. El proceso entrecruzamiento se considera una vía directa para mejorar las propiedades térmicas, mecánicas y fisicoquímicas del AEP. La obtención de estabilidades mecánicas elevadas resulta de importancia adicional para las AEM

de tipo delgado (inferiores a 50 μm) y para la operación de AEMWE bajo condiciones de alta presión diferencial. El entrecruzamiento puede tener una naturaleza física o química. En el de tipo físico, se introducen interacciones ión-ión o interacciones de Van Der Waals entre moléculas. El de tipo químico implica reactivos conectados covalentemente al AEP. Dichos reactivos entrecruzables pueden adoptar la forma de compuestos pequeños, oligómeros o incluso grupos terminales. Esta flexibilidad estructural en los reactivos proporciona diversas opciones para adaptar el proceso según las necesidades específicas del material y las propiedades deseadas. [103], [104]

- **Separación de microfases.** Un criterio esencial en el diseño consiste en maximizar la población de dominios iónicos percolados con el fin de mejorar la conductividad iónica, siempre manteniendo una distribución uniforme de dichos dominios en toda la membrana de intercambio de aniones.

Este enfoque de la estructura de microfase separadora se presenta como una vía prometedora para alcanzar tanto una alta conductividad iónica como una elevada estabilidad mecánica. Las estructuras de las cadenas principales y las configuraciones moleculares de los grupos catiónicos ejercen una influencia determinante en la formación de la microfase de la AEM, modificando así la conductividad iónica y la absorción de agua. En consecuencia, se requiere ajustar la ubicación, el tipo y la concentración de cationes y cadenas laterales hidrofóbicas para lograr estructuras tridimensionales óptimas de separación de fases. Estas variables son objeto de investigación constante. Algunas de las estrategias esenciales para lograr separaciones de fases óptimas incluyen la colocación de la sección mojada ión-conductora en cadenas laterales o copolímeros multibloque que contienen secciones alternadas mojadas y no mojadas.[93] [105]

- **Membranas compuestas orgánicas/inorgánicas.** Los compuestos orgánicos/inorgánicos representan una estrategia adicional para potenciar el rendimiento de las membranas de intercambio de aniones. Las AEM's compuestas se dividen en dos categorías: membranas de matriz mixta que incorporan nanopartículas inorgánicas en polímeros orgánicos de intercambio de aniones y membranas conformadas por un soporte poroso inerte relleno con polímeros de intercambio de aniones.

Las membranas de matriz mixta han ganado popularidad debido a la diversidad de materiales incrustados, como iones metálicos, óxidos metálicos, sílice, nanopartículas, óxido de grafeno y nanotubos de carbono entre otras. Tanto las partículas como la membrana de soporte poroso en las AEM compuestas suelen ser no iónicas, limitando la absorción de agua, mientras que los poli-cationes proporcionan cargas iónicas significativas, facilitando la conducción iónica. Algunas investigaciones han abordado AEM's compuestas que evidencian un aumento en la conductividad iónica, así como mejoras en la estabilidad térmica, química y mecánica, a la par que disminuyen la absorción de agua. Sin embargo,

en muchos casos, se echa en falta la validación de estos resultados en celdas AEMWE. Las nanopartículas deben dispersarse de manera uniforme en la fase orgánica y ser resistentes a medios alcalinos, y es por esto que se desaconsejan partículas como sílice y alúmina, mientras que las partículas de circonia muestran resultados más prometedores. Los resultados de una celda AEMWE que usó nano-ZrO₂ incorporado en una membrana comercial de Sustainion™ son prometedores y resaltan el potencial para aumentar la separación de H₂ y O₂. [93], [106]

En investigaciones anteriores al año 2010, se estableció como objetivo una conductividad iónica de 0'010 S/cm a 60-80 °C para estas membranas. Desde entonces, este objetivo se ha incrementado aproximadamente diez veces, y diversas AEM's han superado los 0'2 S/cm. La investigación actual sobre las AEM se enfoca frecuentemente en mejorar la estabilidad mecánica y química, además de superar las limitaciones de temperatura operativa. [93]

En resumen, se podría exponer que este tipo de tecnología promete sistemas económicos y compactos que pueden operarse a diferencias de presión, con una gran capacidad operativa y un tiempo de respuesta rápido.

Con esto se expone que existen membranas y sistemas basados en investigaciones que claramente superan a las membranas comerciales y sus sistemas. Sin embargo, no están fácilmente disponibles y generalmente no cumplen con el requisito de durabilidad dentro de una celda de electrólisis por el momento. Cabe reseñar que todos los materiales deberían ser optimizados y estudiados en un mismo período de tiempo, para poder contar con una tecnología realmente efectiva. [91]

3. CONCLUSIONES

- 1) Que en lo relativo a su transporte y almacenamiento, queda expuesta la dificultad técnica y alto coste energético de comprimir y licuar el hidrógeno, y que aún con el uso de “*carriers*” y mezclas con otros gases esta tecnología depende de otras redes de transporte, como la de gas natural, para que esta tecnología alcance su máxima eficiencia.
- 2) Que uno de los motivos por los que este vector energético está siendo tan investigado en la actualidad son los pactos como el "*Green Deal*" y otros creados por la Unión Europea, que suponen un compromiso hacia la neutralidad climática para el año 2050, priorizando la calidad ambiental, energía renovable y la economía circular.
- 3) Los electrolizadores alcalinos son una tecnología muy consolidada, de baja temperatura y presiones de 1 a 8 bares. Pueden ser configuradas de forma unipolar o bipolar, y con o sin brecha, presentando estas últimas una mayor densidad de corriente.
- 4) Aunque la electrólisis alcalina es una tecnología muy asentada se necesitan mejoras en eficiencia, durabilidad y seguridad para su uso más generalizado.
- 5) Las membranas de NiO en la electrólisis alcalina presenta una mejora de la eficiencia y ayuda a reducir el grosor de los diafragmas.
- 6) La electrólisis de agua con membrana de intercambio de protones (PEMWE) ofrece ventajas sostenibles, como alta eficiencia y generación de hidrógeno puro, pero presenta desafíos respecto a su coste y seguridad, aunque es de baja temperatura su presión de trabajo puede llegar a los 30 bares.
- 7) La degradación reversible que sufren normalmente los electrolizadores PEMWE puede ser mitigada con métodos de operatividad dinámica y de mantenimiento. Sin embargo, la degradación irreversible limita significativamente su vida útil, planteando obstáculos para su eficiencia a largo plazo.
- 8) Los electrolizadores SOECWE sí operan a altas temperaturas, mejorando la eficiencia energética al recibir calor externo, pero presentando desafíos en la optimización de materiales y viabilidad comercial para la producción a gran escala. Su capacidad para reducir el coste del hidrógeno y su aplicación en diversos sectores industriales hacen que sea una tecnología prometedora, pero persisten desafíos en investigación y desarrollo, especialmente en su vida útil, limitada en comparación con otras tecnologías.
- 9) En el caso de los electrolizadores con membrana de intercambio aniónico el uso de electrocatalizadores costosos, como el platino o el iridio, representan un desafío

económico significativo. La cantidad de iridio necesaria para sistemas PEMWE de gran escala implica costes muy elevados.

- 10) La operación a temperaturas elevadas mejora el rendimiento de la AEMWE, pero la estabilidad térmica limitada de las membranas existentes en la actualidad supone un desafío que requiere soluciones innovadoras.
- 11) A pesar de los constantes avances en la investigación de membranas de intercambio aniónico, los desafíos persistentes incluyen la baja conductividad iónica y la limitada durabilidad. Estrategias como el entrecruzamiento, la separación de microfases y las membranas compuestas orgánicas/inorgánicas buscan mejorar estas propiedades.

4. BIBLIOGRAFÍA

- [1] “Transición energética: Henry Cavendish, padre del hidrógeno - Ethic : Ethic.” Accessed: Oct. 29, 2023. [Online]. Available: <https://ethic.es/2022/02/henry-cavendish-padre-del-hidrogeno/>
- [2] “Antoine Lavoisier - Oxygen, Combustion, Chemistry | Britannica.” Accessed: Oct. 29, 2023. [Online]. Available: <https://www.britannica.com/biography/Antoine-Lavoisier/Oxygen-theory-of-combustion>
- [3] “El día que Jack Nicholson ‘inventó’ el motor de hidrógeno.” Accessed: Oct. 29, 2023. [Online]. Available: <https://www.lavanguardia.com/motor/actualidad/20210522/7471319/coche-motor-hidrogeno-jack-nicholson.html>
- [4] “This Month in Physics History.” Accessed: Oct. 29, 2023. [Online]. Available: <https://www.aps.org/publications/apsnews/201909/history.cfm>
- [5] “Air - Composition and Molecular Weight.” Accessed: Jan. 19, 2024. [Online]. Available: https://www.engineeringtoolbox.com/air-composition-d_212.html#gsc.tab=0
- [6] MARÍA FLORENCIA LARGHI, “Estudio técnico-económico de un sistema FVH2 para producción, almacenamiento y uso del hidrógeno en una instalación industrial,” 2022.
- [7] “5.3: Enthalpy - Chemistry LibreTexts.” Accessed: Jan. 19, 2024. [Online]. Available: https://chem.libretexts.org/Courses/University_of_Kentucky/UK%3A_General_Chemistry/05%3A_Thermochemistry/5.3%3A_Enthalpy
- [8] J. Brey and S. Presidente, “Asociación Española del Hidrógeno Aplicaciones y usos del hidrógeno.”
- [9] “Propiedades del hidrógeno”.
- [10] José Javier López Cascales., “Apuntes de la asignatura de Hidrógeno. MÁSTER ENERGERGÍAS RENOVABLES. ,” Universidad Politécnica de Cartagena.
- [11] K. Liu, C. Song, and V. Subramani, “Hydrogen and Syngas Production and Purification Technologies,” *Hydrogen and Syngas Production and Purification Technologies*, pp. 1–533, Nov. 2009, doi: 10.1002/9780470561256.
- [12] “Hydrogen Production: Natural Gas Reforming | Department of Energy.” Accessed: Jan. 25, 2024. [Online]. Available: <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-production-natural-gas-reforming>
- [13] “Hydrogen Production: Natural Gas Reforming | Department of Energy.” Accessed: Jan. 24, 2024. [Online]. Available:

<https://www.energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-production-natural-gas-reforming>

- [14] A. E. Morris, “Iron Resources and Direct Iron Production,” *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, pp. 4302–4310, Jan. 2001, doi: 10.1016/B0-08-043152-6/00755-5.
- [15] “Métodos de producción de hidrógeno y sus colores | CIC energiGUNE.” Accessed: Oct. 22, 2023. [Online]. Available: <https://cicenergigune.com/es/blog/metodos-produccion-hidrogeno-colores>
- [16] “Las mil caras del hidrógeno: del color marrón al dorado.” Accessed: Dec. 21, 2023. [Online]. Available: <https://www.economista.es/energia/noticias/11813705/06/22/Las-mil-caras-del-hidrogeno-del-color-marron-al-dorado.html>
- [17] “Grey, blue, green – the many colours of hydrogen explained | World Economic Forum.” Accessed: Oct. 21, 2023. [Online]. Available: <https://www.weforum.org/agenda/2021/07/clean-energy-green-hydrogen/>
- [18] “Dos tecnologías que permiten producir energía renovable a partir del hidrógeno - Energías.” Accessed: Jan. 17, 2024. [Online]. Available: <https://www.interempresas.net/Energia/Articulos/491860-Dos-tecnologias-que-permiten-producir-energia-renovable-a-partir-del-hidrogeno.html>
- [19] G. Wyczykier, “Senderos de la transición energética: el hidrógeno verde en la era del cambio climático,” *Revista Temas Sociológicos*, no. 31, pp. 453–484, Jan. 2023, doi: 10.29344/07196458.31.3164.
- [20] T. International Renewable Energy Agency, *GREEN HYDROGEN COST REDUCTION SCALING UP ELECTROLYSERS TO MEET THE 1.5°C CLIMATE GOAL H 2 O 2*. 2020. [Online]. Available: www.irena.org/publications
- [21] “The Future of Hydrogen.” Accessed: Oct. 21, 2023. [Online]. Available: <https://www.iea.org/reports/the-future-of-hydrogen>
- [22] M. Ball and M. Weeda, “The hydrogen economy – Vision or reality?,” *Int J Hydrogen Energy*, vol. 40, no. 25, pp. 7903–7919, Jul. 2015, doi: 10.1016/J.IJHYDENE.2015.04.032.
- [23] L. Pause, E. Cezne, and K. Otsuki, “Green Hydrogen in the Global South: A literature review Green Hydrogen in the Global South A literature review,” 2022. [Online]. Available: <https://www.researchgate.net/publication/366809109>
- [24] T. He, P. Pachfule, H. Wu, Q. Xu, and P. Chen, “Hydrogen carriers,” *Nature Reviews Materials 2016 1:12*, vol. 1, no. 12, pp. 1–17, Oct. 2016, doi: 10.1038/natrevmats.2016.59.
- [25] “Technology Roadmap - Hydrogen and Fuel Cells – Analysis - IEA.” Accessed: Jan. 19, 2024. [Online]. Available: <https://www.iea.org/reports/technology-roadmap-hydrogen-and-fuel-cells>

- [26] M. Nasser, T. F. Megahed, S. Ookawara, and H. Hassan, “A review of water electrolysis–based systems for hydrogen production using hybrid/solar/wind energy systems,” *Environ Sci Pollut Res Int*, vol. 29, no. 58, p. 86994, Dec. 2022, doi: 10.1007/S11356-022-23323-Y.
- [27] M. Wietschel and M. Ball, “The hydrogen economy: Opportunities and challenges,” *The Hydrogen Economy: Opportunities and Challenges*, vol. 9780521882163, pp. 1–646, Jan. 2009, doi: 10.1017/CBO9780511635359.
- [28] “Usos del hidrógeno | Hydros Power, tecnologías del hidrógeno.” Accessed: Oct. 21, 2023. [Online]. Available: <https://hydros-pwr.com/usos-del-hidrogeno/>
- [29] T. Lepage, M. Kammoun, Q. Schmetz, and A. Richel, “Biomass-to-hydrogen: A review of main routes production, processes evaluation and techno-economical assessment,” *Biomass Bioenergy*, vol. 144, p. 105920, Jan. 2021, doi: 10.1016/J.BIOMBIOE.2020.105920.
- [30] S. Shiva Kumar and H. Lim, “An overview of water electrolysis technologies for green hydrogen production,” *Energy Reports*, vol. 8. Elsevier Ltd, pp. 13793–13813, Nov. 01, 2022. doi: 10.1016/j.egy.2022.10.127.
- [31] “Hydrogen Production Processes | Department of Energy.” Accessed: Jan. 19, 2024. [Online]. Available: <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-production-processes>
- [32] “Las plantas de producción de hidrógeno (renovable) | Felipe Benjumea Llorente.” Accessed: Jan. 18, 2024. [Online]. Available: <https://felipebenjumeallorete.com/las-plantas-de-produccion-de-hidrogeno-renovable/>
- [33] S. Zhao, “Thermochemical processes for biohydrogen production,” *Waste to Renewable Biohydrogen: Volume 1: Advances in Theory and Experiments*, pp. 139–177, Jan. 2021, doi: 10.1016/B978-0-12-821659-0.00011-3.
- [34] D. M. F. Santos, C. A. C. Sequeira, and J. L. Figueiredo, “Hydrogen production by alkaline water electrolysis,” *Quim Nova*, vol. 36, no. 8, pp. 1176–1193, 2013, doi: 10.1590/S0100-40422013000800017.
- [35] S. Shiva Kumar and V. Himabindu, “Hydrogen production by PEM water electrolysis – A review,” *Materials Science for Energy Technologies*, vol. 2, no. 3. KeAi Communications Co., pp. 442–454, Dec. 01, 2019. doi: 10.1016/j.mset.2019.03.002.
- [36] Y. Zheng, Z. Chen, and J. Zhang, “Solid Oxide Electrolysis of H₂O and CO₂ to Produce Hydrogen and Low-Carbon Fuels,” *Electrochemical Energy Reviews*, vol. 4, no. 3, pp. 508–517, Sep. 2021, doi: 10.1007/S41918-021-00097-4/METRICS.
- [37] “404 | Hydrogen Program.” Accessed: Jan. 19, 2024. [Online]. Available: https://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/review07/pdp_26_hartvigsen.pdf
- [38] “What’s best for Hydrogen transport: ammonia, liquid hydrogen, LOHC or pipelines?” Accessed: Oct. 21, 2023. [Online]. Available:

- <https://energypost.eu/whats-best-for-hydrogen-transport-ammonia-liquid-hydrogen-lohc-or-pipelines/>
- [39] “Producción de hidrógeno con seguridad y eficiencia | TÜV SÜD.” Accessed: Oct. 21, 2023. [Online]. Available: <https://www.tuvsud.com/es-es/temas/hidrogeno/cadena-valor-hidrogeno/produccion-hidrogeno>
- [40] “Consejo de Seguridad 13 v 12-Manipulación de Hidrógeno.”
- [41] “Seguridad respecto al hidrógeno”.
- [42] “Building the future: hydrogen pipelines.” Accessed: Oct. 22, 2023. [Online]. Available: <https://www.rystadenergy.com/news/building-the-future-hydrogen-pipelines-start-to-materialize-in-europe>
- [43] “Los gaseoductos de hidrógeno ya son una realidad en Europa.” Accessed: Oct. 21, 2023. [Online]. Available: <https://elperiodicodelaenergia.com/los-gasoductos-de-hidrogeno-son-ya-una-realidad-en-europa/>
- [44] “Building the future: hydrogen pipelines.” Accessed: Jan. 19, 2024. [Online]. Available: <https://www.rystadenergy.com/news/building-the-future-hydrogen-pipelines-start-to-materialize-in-europe>
- [45] “Green Deal: key to a climate-neutral and sustainable EU | News | European Parliament.” Accessed: Oct. 21, 2023. [Online]. Available: <https://www.europarl.europa.eu/news/en/headlines/society/20200618STO81513/green-deal-key-to-a-climate-neutral-and-sustainable-eu>
- [46] “La Unión Europea en la lucha contra el cambio climático.” Accessed: Jan. 17, 2024. [Online]. Available: https://www.miteco.gob.es/es/cambio-climatico/temas/el-proceso-internacional-de-lucha-contra-el-cambio-climatico/la-union-europea.html#el-marco-2030-de-energia-y-clima-y-el-objetivo-55-_fit-for-55_
- [47] “Plan REPowerEU.” Accessed: Oct. 21, 2023. [Online]. Available: https://ec.europa.eu/commission/presscorner/detail/es/IP_22_3131
- [48] “El Corredor del Hidrógeno del Ebro celebra su primer foro de encuentro entre empresas en el que se han presentado 43 proyectos de cuatro comunidades autónomas.” Accessed: Oct. 21, 2023. [Online]. Available: <https://www.navarra.es/es/-/nota-prensa/el-corredor-del-hidrogeno-del-ebro-celebra-su-primer-foro-de-encuentro-entre-empresas-en-el-que-se-han-presentado-43-proyectos-de-cuatro-comunidades-autonomas>
- [49] T. Smolinka, H. Bergmann, J. Garche, and M. Kusnezoff, “The history of water electrolysis from its beginnings to the present,” *Electrochemical Power Sources: Fundamentals, Systems, and Applications Hydrogen Production by Water Electrolysis*, pp. 83–164, Jan. 2022, doi: 10.1016/B978-0-12-819424-9.00010-0.
- [50] “(PDF) A Review on Water Electrolysis.” Accessed: Jan. 19, 2024. [Online]. Available:

https://www.researchgate.net/publication/284618929_A_Review_on_Water_Electrolysis

- [51] M. Möckl, M. Bernt, J. Schröter, and A. Jossen, “Proton exchange membrane water electrolysis at high current densities: Investigation of thermal limitations,” *Int J Hydrogen Energy*, vol. 45, no. 3, pp. 1417–1428, Jan. 2020, doi: 10.1016/J.IJHYDENE.2019.11.144.
- [52] Q. Xu *et al.*, “Anion Exchange Membrane Water Electrolyzer: Electrode Design, Lab-Scaled Testing System and Performance Evaluation,” *EnergyChem*, vol. 4, no. 5. Elsevier B.V., Sep. 01, 2022. doi: 10.1016/j.enchem.2022.100087.
- [53] P. Banoth, C. Kandula, and P. Kollu, “Introduction to Electrocatalysts,” in *ACS Symposium Series*, vol. 1432, American Chemical Society, 2022, pp. 1–37. doi: 10.1021/bk-2022-1432.ch001.
- [54] L. Wei, N. Tian, Z. Y. Zhou, Y. X. Jiang, and S. G. Sun, “Electrocatalyst preparation by electrodeposition,” in *Encyclopedia of Interfacial Chemistry: Surface Science and Electrochemistry*, Elsevier, 2018, pp. 507–520. doi: 10.1016/B978-0-12-409547-2.13386-4.
- [55] M. V. Makarova, J. Jirkovský, M. Klementová, I. Jirka, K. Macounová, and P. Krtil, “The electrocatalytic behavior of Ru_{0.8}Co_{0.2}O_{2-x}—the effect of particle shape and surface composition,” *Electrochim Acta*, vol. 53, no. 5, pp. 2656–2664, Jan. 2008, doi: 10.1016/J.ELECTACTA.2007.01.084.
- [56] H. Li, Q. Tang, B. He, and P. Yang, “Robust electrocatalysts from an alloyed Pt-Ru-M (M = Cr, Fe, Co, Ni, Mo)-decorated Ti mesh for hydrogen evolution by seawater splitting,” *J Mater Chem A Mater*, vol. 4, no. 17, pp. 6513–6520, 2016, doi: 10.1039/C6TA00785F.
- [57] D. L. Stojić, M. P. Marčeta, S. P. Sovilj, and Š. S. Miljanić, “Hydrogen generation from water electrolysis - Possibilities of energy saving,” *J Power Sources*, vol. 118, no. 1–2, pp. 315–319, May 2003, doi: 10.1016/S0378-7753(03)00077-6.
- [58] S. H. Lee, H. Lee, M. Cho, and Y. Lee, “A layered hollow sphere architecture of iridium-decorated carbon electrode for oxygen evolution catalysis,” *Carbon N Y*, vol. C, no. 115, pp. 50–58, May 2017, doi: 10.1016/J.CARBON.2016.12.088.
- [59] M. A. Khan *et al.*, “Recent Progresses in Electrocatalysts for Water Electrolysis,” *Electrochemical Energy Reviews*, vol. 1, no. 4. Springer Science and Business Media B.V., pp. 483–530, Dec. 01, 2018. doi: 10.1007/s41918-018-0014-z.
- [60] D. Ruchira Liyanage, D. Li, Q. B. Cheek, H. Baydoun, and S. L. Brock, “Synthesis and oxygen evolution reaction (OER) catalytic performance of Ni_{2-x}Ru_xP nanocrystals: enhancing activity by dilution of the noble metal,” *J Mater Chem A Mater*, vol. 5, no. 33, pp. 17609–17618, Aug. 2017, doi: 10.1039/C7TA05353C.
- [61] H. Huang *et al.*, “Iron-tuned super nickel phosphide microstructures with high activity for electrochemical overall water splitting,” *Nano Energy*, vol. 34, pp. 472–480, Apr. 2017, doi: 10.1016/J.NANOEN.2017.03.016.

- [62] S. Wang *et al.*, “Recent advances and future prospects on Ni₃S₂-Based electrocatalysts for efficient alkaline water electrolysis,” *Green Energy and Environment*. KeAi Publishing Communications Ltd., 2023. doi: 10.1016/j.gee.2023.02.011.
- [63] S. Song, H. Zhang, X. Ma, Z. Shao, R. T. Baker, and B. Yi, “Electrochemical investigation of electrocatalysts for the oxygen evolution reaction in PEM water electrolyzers,” *Int J Hydrogen Energy*, vol. 33, no. 19, pp. 4955–4961, Oct. 2008, doi: 10.1016/j.ijhydene.2008.06.039.
- [64] S. Song, H. Zhang, X. Ma, Z. Shao, R. T. Baker, and B. Yi, “Electrochemical investigation of electrocatalysts for the oxygen evolution reaction in PEM water electrolyzers,” *Int J Hydrogen Energy*, vol. 33, no. 19, pp. 4955–4961, Oct. 2008, doi: 10.1016/j.ijhydene.2008.06.039.
- [65] M. Retuerto *et al.*, “Highly active and stable OER electrocatalysts derived from Sr₂MnIrO₆ for proton exchange membrane water electrolyzers,” *Nat Commun*, vol. 13, no. 1, Dec. 2022, doi: 10.1038/s41467-022-35631-5.
- [66] L. E. Owe, M. Tsyppkin, K. S. Wallwork, R. G. Haverkamp, and S. Sunde, “Iridium-ruthenium single phase mixed oxides for oxygen evolution: Composition dependence of electrocatalytic activity,” *Electrochim Acta*, vol. 70, pp. 158–164, May 2012, doi: 10.1016/J.ELECTACTA.2012.03.041.
- [67] H. Fan, M. Keane, N. Li, D. Tang, P. Singh, and M. Han, “Electrochemical stability of La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ}-infiltrated YSZ oxygen electrode for reversible solid oxide fuel cells,” *Int J Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 26, pp. 14071–14078, Sep. 2014, doi: 10.1016/J.IJHYDENE.2014.05.149.
- [68] X. Meng *et al.*, “Novel solid oxide cells with SrCo_{0.8}Fe_{0.1}Ga_{0.1}O_{3-δ} oxygen electrode for flexible power generation and hydrogen production,” *J Power Sources*, vol. 306, pp. 226–232, Feb. 2016, doi: 10.1016/J.JPOWSOUR.2015.12.019.
- [69] J. Guilera, A. Tarancón, J. R. Morante, and T. Andreu, “Hidrógeno. Vector energético de una economía descarbonizada,” 2020. [Online]. Available: <https://www.researchgate.net/publication/355477614>
- [70] V. H. S. Shiva Kumar, “ ‘Materials Science for Energy Technologies’ ,” in “*Materials Science for Energy Technologies*,” vol. 2, 2019, pp. 441–455.
- [71] “W. A. Pretorius, W. G. Johannes and G. G. Lempert, ‘Electrolytic Iron Flocculant Production with a Bipolar Electrode in Series Arrangement,’ *Water South Africa*, Vol. 17, No. 2, 1991, pp. 133-138. - References - Scientific Research Publishing.” Accessed: Jan. 20, 2024. [Online]. Available: <https://www.scirp.org/reference/referencespapers?referenceid=784691>
- [72] C. Ikechukwu Igwe, C. Hubert Achebe, and A. Everest Chinweze, “Design of an Alkaline Water Electrolyzer for Hydrogen Production,” *American Journal of Mechanical and Industrial Engineering*, Jan. 2023, doi: 10.11648/j.ajmie.20220706.12.

- [73] Y. • Freedman, “Física universitaria CON FÍSICA MODERNA.”
- [74] M. Chatenet *et al.*, “Water electrolysis: from textbook knowledge to the latest scientific strategies and industrial developments,” *Chem Soc Rev*, vol. 51, no. 11, pp. 4583–4762, Jun. 2022, doi: 10.1039/D0CS01079K.
- [75] “Schematic diagram of the alkaline electrolysis cell [34]. | Download Scientific Diagram.” Accessed: Jan. 17, 2024. [Online]. Available: https://www.researchgate.net/figure/Schematic-diagram-of-the-alkaline-electrolysis-cell-34_fig4_327179309
- [76] M. David, C. Ocampo-Martínez, and R. Sánchez-Peña, “Advances in alkaline water electrolyzers: A review,” *Journal of Energy Storage*, vol. 23. Elsevier Ltd, pp. 392–403, Jun. 01, 2019. doi: 10.1016/j.est.2019.03.001.
- [77] “ToxFAQs™: Asbesto (Amianto) (Asbestos) | ToxFAQ | ATSDR.” Accessed: Jan. 10, 2024. [Online]. Available: https://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es_tfacts61.html
- [78] J. Divisek and H. Schmitz, “A bipolar cell for advanced alkaline water electrolysis,” *Int J Hydrogen Energy*, vol. 7, no. 9, pp. 703–710, Jan. 1982, doi: 10.1016/0360-3199(82)90018-0.
- [79] P. Facci, “Useful Notions in Electrochemistry,” *Biomolecular Electronics*, pp. 19–47, Jan. 2014, doi: 10.1016/B978-1-4557-3142-8.00002-9.
- [80] H. Sayed-Ahmed, I. Toldy, and A. Santasalo-Aarnio, “Dynamic operation of proton exchange membrane electrolyzers—Critical review,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 189. Elsevier Ltd, Jan. 01, 2024. doi: 10.1016/j.rser.2023.113883.
- [81] “What are PEM Fuel Cells and Electrolyzers? - BioLogic Learning Center.” Accessed: Dec. 18, 2023. [Online]. Available: <https://www.biologic.net/topics/what-are-pem-fuel-cells-and-electrolyzers/>
- [82] S. De Compresión *et al.*, ““ESTUDIO DEL DESEMPEÑO DE MEMBRANAS DE INTERCAMBIO PROTÓNICO MODIFICADAS EN ENERO, 2015 CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO TECNOLÓGICO EN ELECTROQUÍMICA.”
- [83] “Electrolizador de hidrógeno: qué es y cómo funciona | Formación de ingenieros.” Accessed: Nov. 14, 2023. [Online]. Available: <https://www.tecpa.es/electrolizador-de-hidrogeno/>
- [84] “(PDF) Hidrógeno y Pilas de Combustible. Estudio de Prospectiva.” Accessed: Nov. 14, 2023. [Online]. Available: https://www.researchgate.net/publication/295919534_Hidrogeno_y_Pilas_de_Combustible_Estudio_de_Prospectiva
- [85] A. Nechache and S. Hody, “Alternative and innovative solid oxide electrolysis cell materials: A short review,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 149, p. 111322, Oct. 2021, doi: 10.1016/J.RSER.2021.111322.

- [86] M. Ni, M. K. H. Leung, and D. Y. C. Leung, “Technological development of hydrogen production by solid oxide electrolyzer cell (SOEC),” *Int J Hydrogen Energy*, vol. 33, no. 9, pp. 2337–2354, May 2008, doi: 10.1016/J.IJHYDENE.2008.02.048.
- [87] G. Min, S. Choi, and J. Hong, “A review of solid oxide steam-electrolysis cell systems: Thermodynamics and thermal integration,” *Appl Energy*, vol. 328, p. 120145, Dec. 2022, doi: 10.1016/J.APENERGY.2022.120145.
- [88] Y. Liu, Z. Shao, T. Mori, and S. P. Jiang, “Development of nickel based cermet anode materials in solid oxide fuel cells – Now and future,” *Materials Reports: Energy*, vol. 1, no. 1, p. 100003, Feb. 2021, doi: 10.1016/J.MATRE.2020.11.002.
- [89] C. Herradon *et al.*, “Proton-conducting ceramics for water electrolysis and hydrogen production at elevated pressure,” *Front Energy Res*, vol. 10, Oct. 2022, doi: 10.3389/fenrg.2022.1020960.
- [90] D. Dong, X. Liu, and H. Wang, “Ion-conducting ceramic membranes for renewable energy technologies,” *Advanced Membranes*, vol. 3. KeAi Communications Co., Jan. 01, 2023. doi: 10.1016/j.advmem.2023.100066.
- [91] D. Henkensmeier, M. Najibah, C. Harms, J. Žitka, J. Hnát, and K. Bouzek, “Overview: State-of-the Art Commercial Membranes for Anion Exchange Membrane Water Electrolysis,” *Journal of Electrochemical Energy Conversion and Storage*, vol. 18, no. 2, May 2021, doi: 10.1115/1.4047963/1085903.
- [92] “ZIRFON Separator membranes.”
- [93] N. Du, C. Roy, R. Peach, M. Turnbull, S. Thiele, and C. Bock, “Anion-Exchange Membrane Water Electrolyzers,” *Chemical Reviews*, vol. 122, no. 13. American Chemical Society, pp. 11830–11895, Jul. 13, 2022. doi: 10.1021/acs.chemrev.1c00854.
- [94] Y. S. Park, F. Liu, D. Diercks, D. Braaten, B. Liu, and C. Duan, “High-performance anion exchange membrane water electrolyzer enabled by highly active oxygen evolution reaction electrocatalysts: Synergistic effect of doping and heterostructure,” *Appl Catal B*, vol. 318, p. 121824, Dec. 2022, doi: 10.1016/J.APCATB.2022.121824.
- [95] L. N. Stanislaw, M. R. Gerhardt, and A. Z. Weber, “Modeling Electrolyte Composition Effects on Anion-Exchange-Membrane Water Electrolyzer Performance,” *ECS Trans*, vol. 92, no. 8, pp. 767–779, Jul. 2019, doi: 10.1149/09208.0767ECST/XML.
- [96] M. A. Hickner, A. M. Herring, and E. B. Coughlin, “Anion exchange membranes: Current status and moving forward,” *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, vol. 51, no. 24. John Wiley and Sons Inc., pp. 1727–1735, Dec. 15, 2013. doi: 10.1002/polb.23395.
- [97] M. Yu *et al.*, “Anionic formulation of electrolyte additive towards stable electrocatalytic oxygen evolution in seawater splitting,” *Journal of Energy Chemistry*, vol. 72, pp. 361–369, Sep. 2022, doi: 10.1016/J.JECHEM.2022.04.004.

- [98] A. Lim *et al.*, “A Review of Industrially Developed Components and Operation Conditions for Anion Exchange Membrane Water Electrolysis,” *Journal of Electrochemical Science and Technology*, vol. 8, no. 4, pp. 265–273, Dec. 2017, doi: 10.33961/JECST.2017.8.4.265.
- [99] S. Dresp, F. Dionigi, M. Klingenhof, and P. Strasser, “Direct electrolytic splitting of seawater: Opportunities and challenges,” *ACS Energy Lett*, vol. 4, no. 4, pp. 933–942, Apr. 2019, doi: 10.1021/ACSENERGYLETT.9B00220/SUPPL_FILE/NZ9B00220_SI_001.PDF.
- [100] K. F. L. Hagesteijn, S. Jiang, and B. P. Ladewig, “A review of the synthesis and characterization of anion exchange membranes,” *Journal of Materials Science 2018 53:16*, vol. 53, no. 16, pp. 11131–11150, May 2018, doi: 10.1007/S10853-018-2409-Y.
- [101] K. J. T. Noonan, K. M. Hugar, H. A. Kostalik, E. B. Lobkovsky, H. D. Abruña, and G. W. Coates, “Phosphonium-functionalized polyethylene: A new class of base-stable alkaline anion exchange membranes,” *J Am Chem Soc*, vol. 134, no. 44, pp. 18161–18164, Nov. 2012, doi: 10.1021/JA307466S/SUPPL_FILE/JA307466S_SI_002.CIF.
- [102] B. Zhang, S. Gu, J. Wang, Y. Liu, A. M. Herring, and Y. Yan, “Tertiary sulfonium as a cationic functional group for hydroxide exchange membranes,” *RSC Adv*, vol. 2, no. 33, pp. 12683–12685, Nov. 2012, doi: 10.1039/C2RA21402D.
- [103] B. Lee, H. Lim, J. E. Chae, H. J. Kim, and T. H. Kim, “Physically-crosslinked anion exchange membranes by blending ionic additive into alkyl-substituted quaternized PPO,” *J Memb Sci*, vol. 574, pp. 33–43, Mar. 2019, doi: 10.1016/J.MEMSCI.2018.12.053.
- [104] T. ting Bai, M. yan Cong, Y. xiang Jia, K. ke Ma, and M. Wang, “Preparation of self-crosslinking anion exchange membrane with acid block performance from side-chain type polysulfone,” *J Memb Sci*, vol. 599, p. 117831, Apr. 2020, doi: 10.1016/J.MEMSCI.2020.117831.
- [105] C. G. Arges *et al.*, “Interconnected ionic domains enhance conductivity in microphase separated block copolymer electrolytes,” *J Mater Chem A Mater*, vol. 5, no. 11, pp. 5619–5629, Mar. 2017, doi: 10.1039/C6TA10838E.
- [106] G. Kickelbick, “Concepts for the incorporation of inorganic building blocks into organic polymers on a nanoscale,” *Prog Polym Sci*, vol. 28, no. 1, pp. 83–114, Jan. 2003, doi: 10.1016/S0079-6700(02)00019-9.