

**PLA DE RECERCA / PLAN DE INVESTIGACIÓN
CURS / CURSO 2017-2018**

Candidat o candidata a doctor / Doctorando o doctoranda **Eleana Carolina Mundaray Guilarte**

DNI, Passaport, NIE / DNI, Pasaporte, NIE
146093982

Correu electrònic / Correo electrónico
eleana@ua.es

Programa de doctorat / Programa de doctorado **Electroquímica, ciencia y tecnología**

Línea de recerca / Línea de investigación **Electroquímica Aplicada: Acumulación de energía, corrosión, electrosíntesis, dispositivos electroquímicos**

Títol de la tesi / Título de la tesis

Acumulador de flujo redox de energía eléctrica con hidrógeno como vector del proceso

**MEMÒRIA DEL PLA DE RECERCA
MEMORIA DEL PLAN DE INVESTIGACIÓN**

1. Antecedents i estat actual del tema / Antecedentes y estado actual del tema

La creciente preocupación por el cambio climático, junto con el paulatino incremento de la demanda energética, ha derivado en el desarrollo de nuevas tecnologías de generación de energía cuyas fuentes no estén basadas en combustibles fósiles sino en recursos inagotables de la naturaleza. Por otra parte, ha sido necesario desarrollar acumuladores que permitan almacenar de manera eficiente la energía obtenida por dichas fuentes, sin que los productos intermediarios del proceso o su disposición final supongan un perjuicio para el medio ambiente.

Existen diversos tipos de dispositivos de almacenamiento de energía. Estos suelen clasificarse dependiendo del tipo de energía que almacenen, pudiendo ser química, eléctrica, mecánica, térmica o electroquímica. A su vez, los acumuladores de energía electroquímica pueden clasificarse según su mecanismo de almacenamiento. Las baterías clásicas, como las de sodio o litio, almacenan energía dentro de la estructura electródica a través de reacciones de transferencia de carga. En cambio, las baterías de flujo redox (RFB, por sus siglas en inglés, *Redox Flow Battery*) almacenan energía en las especies redox que están continuamente circulando a través de la celda [1]. Las RFB más comunes son las de hierro/cromo, "*all-vanadium*" y vanadio/bromo, sin embargo estas pueden suponer un inminente riesgo de contaminación para el medio ambiente [2].

En la búsqueda de vectores energéticos alternativos, el hidrógeno ha tomado interés en la sociedad científica, por ser una fuente limpia, renovable y tener una alta densidad de energía gravimétrica [3].

En el año 2016, Sáez y colaboradores desarrollaron un sistema de almacenamiento de energía denominada como "*all-hydrogen*", donde la evolución y oxidación de hidrógeno son las reacciones electródicas en el sistema. En otras palabras, el hidrógeno actúa como reactivo y como producto; siendo la correa de transmisión en este dispositivo de almacenamiento de energía eléctrica. Este sistema está constituido por dos compartimientos electródicos separados por una membrana de intercambio catiónico. En la Figura 1 se representan los procesos que se llevan a cabo. Durante el proceso de carga, la disolución denominada

negativo (disolución en contacto con el electrodo negativo), se basicifica debido a la reacción de evolución de hidrógeno (HER, por sus siglas en inglés, *Hydrogen Evolution Reaction*), mientras que la disolución denominada posilito (disolución en contacto con el electrodo positivo), se acidifica debido a la reacción de oxidación de hidrógeno (HOR, por sus siglas en inglés, *Hydrogen Oxidation Reaction*). La fuerza electromotriz es obtenida a partir de la energía de neutralización de ambas disoluciones en el proceso de descarga. Este dispositivo no genera productos secundarios más que agua; los reactivos (ácidos, bases y sales) son económicos y existe autoalimentación de hidrógeno [4].

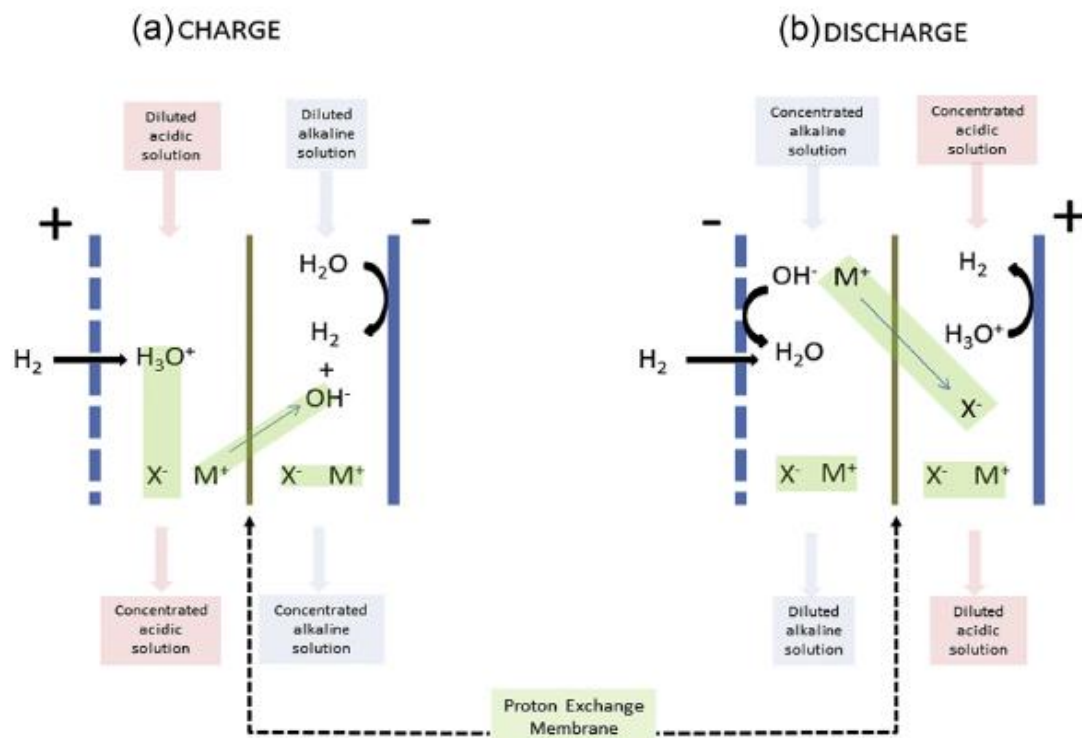


Figura 1. Esquema de los procesos de a) carga y b) descarga de la batería de flujo electroquímica ácido-base [4].

A pesar de haber validado el concepto de la “batería de flujo electroquímica ácido-base”, es necesario el estudio a fondo de cada uno de sus componentes para encontrar la combinación de parámetros que permitan su funcionamiento de manera óptima. Entre los componentes que requieren una mayor optimización se encuentran los electrodos. Como bien se describió anteriormente, las reacciones que gobiernan este sistema son la formación y la oxidación del hidrógeno, reacciones que han sido ampliamente estudiadas en el campo de la electroquímica. Por un lado, la HER ha sido empleada como fuente de hidrógeno a partir de la ruptura del agua, mientras que la HOR juega un papel fundamental en las pilas de combustible de membrana de electrolito polimérico [5]. Es conocido que, en términos de sobrepotencial, los electrodos basados en platino son los más eficientes para catalizar ambas reacciones, ya que presentan cinéticas muy rápidas incluso a bajas cargas de platino [6]. Sin embargo debido a su alto costo y limitada disponibilidad resulta poco práctica su implementación como material electródico y surge la necesidad de desarrollar nuevos electrocatalizadores, bien sea con cargas másicas de platino lo más bajas posibles o que no estén basados en este metal noble [7-8].

En los últimos años se han desarrollado catalizadores de distintos materiales y estructuras con el objetivo de conseguir la mayor actividad catalítica posible con la menor cantidad de platino, o en ausencia de este. En medio ácido se pueden distinguir tres grandes grupos de electrocatalizadores que han conseguido una relación actividad-coste favorable. Por una parte, los electrodos basados únicamente en platino, pero con configuraciones nanométricas lo suficientemente pequeñas que brindan una elevada área superficial electrocatalítica [9-10]; por otra parte, aquellos que consisten en partículas de platino soportadas sobre monocapas de metales de transición como cobre, cobalto y hierro [11]; y por último, aleaciones bimetalicas como PtRu, PtCo [12] y trimetalicas como PdPtRh [13], PdIrWO_x [14].

A diferencia del medio ácido, en medio básico se pueden emplear metales no nobles debido a la alta estabilidad que algunos poseen en este medio. Uno de los metales que ha despertado mayor interés como catalizador de ambas reacciones en medio alcalino es el níquel. Se han desarrollado aleaciones NiAg [15], NiCu [16] y NiCoMo [17], y estructuras nanométricas como nanopartículas de níquel soportados en nanotubos de carbono dopado con nitrógeno (Ni/N-CNT) [18]. A pesar de ser alternativas económicas, no han superado la actividad catalítica de los metales nobles, por lo cual igualmente se siguen empleando catalizadores basados en Pt, Pd y Ru.

Otro de los componentes claves de esta batería de flujo ácido-base, es la membrana de intercambio catiónico. Esta consiste en una capa fina polimérica la cual permite el paso de los cationes desde el compartimiento anódico hacia el compartimiento catódico. Su principal característica es poseer una alta conductividad iónica pero baja conductividad electrónica. Las membranas utilizadas usualmente están construidas a base de ácido perfluorosulfónico, de las cuales Nafion®, desarrollada por DuPont Company en la década de los sesenta, es la más conocida. Esta membrana consiste en una estructura de politetrafluoretileno (PTFE, conocido comercialmente como Teflon), la cual provee a la membrana de resistencia física. El grupo funcional del ácido sulfónico proporciona cargas que promueven el transporte iónico, y es este transporte iónico el que juega un papel fundamental en la operación de la batería [19]. La resistencia debida al movimiento de los protones al atravesar la membrana tiene un gran peso en las pérdidas óhmicas de voltaje de la celda, por lo que la elección de la membrana es un factor fundamental a la hora de evaluar la eficiencia de la batería.

Este plan de investigación está enfocado principalmente en la optimización de todos los elementos considerados anteriormente (electrodos, membranas, disoluciones y gases) así como en el estudio del comportamiento del acumulador construido a una escala laboratorio.

2. Bibliografia més rellevant / Bibliografía más relevante

- [1] M. Winter, R. J. Brodd, Chem. Rev. 104 (2004) 4245.
- [2] A.Z. Weber, M.M. Mench, J.P. Meyers, P.N. Ross, J.T. Gostick, Q. Liu, J. Appl. Electrochem. 41 (2011) 1137.
- [3] H. Wang, L. Gao, Curr. Opin. Electrochem. 7 (2017) 7.
- [4] A. Sáez, V. Montiel, A. Aldaz, Int. J. Hydrog. Energy. 41 (2016) 17801.
- [5] B. E. Conway, J. O. Bockris, J. Chem. Phys., 26 (1957) 352.

- [6] W. Seng, H. Gasteiger, Y. Shao-Horn, J. Electrochem. Soc., 157 (2010) B1529
- [7] A. Eftekhari, Int. J. Hydrog. Energy. 42 (2017) 11053
- [8] F. Tzorbatzoglou, A. Brouzgou, S. Jing, Y. Wang, S. Song, P. Tsiakaras, Int. J. Hydrog. Energy. 30 (2018) 1.
- [9] A. Eftekhari, J. Electrochem. Soc. 151 (2004) E291.
- [10] Y. Li, H. Zhang, T. Xu, Z. Lu, X. Wu, P. Wan, Adv. Funct. Mater. 25 (2015) 1737.
- [11] J. Deng, H. Li, J. Xiao, Y. Tu, D. Deng, H. Yang. Energy. Environ. Sci. 8 (2015) 1594.
- [12] M.E. Scofield, Y. Zhou, S. Yue, L. Wang, D. Su, X. Tong, M.B. Vukmirovic, R.R. Adzic, S.S. Wong, ACS Catal. 6 (2016) 3895.
- [13] M. Łukaszewski, M. Grden, A. Czerwinski A. J. Electroanal. Chem. 573 (2004) 87.
- [14] K. Kwon, S.A Jin, K.H. Lee, D.J. You, C. Pak, Catal. Today. 232 (2014) 175.
- [15] M. Tang, C. Hahn, A. Klobuchar, J.W Desmond, J. Wellendorff, T. Bligaard, T. Jaramillo. Phys. Chem. Chem. Phys. 16 (2014) 19250.
- [16] O.V. Cherstiouk, P.A. Simonov, A.G. Oshchepkov, V.I. Zaikovskii, T.Y. Kardash, A. Bonnefont, V.N. Parmon, E.R. Savinova, J. Electroanal. Chem. 783 (2016) 146.
- [17] W.C. Sheng, A.P. Bivens, M. Myint, Z.B. Zhuang, R.V. Forest, Q.R. Fang, J.G. Chen, Y.S. Yan, Energy Environ. Sci. 7 (2014) 1719.
- [18] Z. Zhuang, S. Giles, J. Zheng, G. Jenness, S. Caratzoulas, D. Vlachos, Y. Yan. Nat. Commun. 7(2016) 1.
- [19] Y. Wang, K.S. Chen, J. Mishler, S. Chan, X. Cordobes Adroher, Applied. Energy. 88 (2011) 981.

3. Objectius de la investigació / Objetivos de la investigación

El objetivo general de este proyecto consiste en estudiar, desarrollar y construir un prototipo de sistema electroquímico de almacenamiento de energía basado en las reacciones de oxidación y formación de hidrógeno, que posea viabilidad técnica, económica y ambiental. Este objetivo se derivará de la consecución de los siguientes objetivos específicos:

- A. Desarrollar distintos electrocatalizadores para la reacción de oxidación de hidrógeno (HOR) y para la reacción de evolución de hidrógeno (HER), tanto en medio ácido como básico.
- B. Diseñar y construir un reactor electroquímico, a escala laboratorio, que valide el concepto de acumulador de flujo "*all-hydrogen*".
- C. Estudiar el comportamiento de distintas membranas de intercambio iónico en el sistema diseñado a escala laboratorio.
- D. Optimizar el sistema considerando las condiciones reales de operación e incorporando los resultados obtenidos en los objetivos A, B y C.
- E. Realizar la búsqueda preliminar de un sistema de almacenamiento y autogestión del hidrógeno, considerando el hidrógeno producido en el sistema.

4. Metodologia, hipòtesi i planificació temporal / Metodología, hipótesis y planificación temporal

Metodología y actividades a realizar

En la siguiente tabla se listan las actividades a realizar por cada objetivo específico planteado:

Objetivos	Actividades
A. Desarrollar distintos electrocatalizadores para la reacción de oxidación de hidrógeno (HOR) y para la reacción de evolución de hidrógeno (HER), tanto en medio ácido como básico.	A.1. Fabricación de catalizadores avanzados para el estudio de la HOR y HER, basados en nanopartículas de platino y sus aleaciones con otros metales de transición. Estudio del efecto del tamaño de partícula y composición atómica.
	A.2. Realización de estudios fundamentales de caracterización electroquímica, haciendo uso de una celda convencional de tres electrodos.
	A.3. Fabricación de electrodos de difusión de gases basados en los catalizadores desarrollados para la oxidación del hidrógeno.
	A.4. Diseño y construcción de una célula electroquímica de tres electrodos incorporando un electrodo de difusión de gases como electrodo de trabajo, para el estudio de la HOR.
B. Diseñar y construir un reactor electroquímico, a escala laboratorio, que valide el concepto de acumulador de flujo "all-hydrogen".	B.1. Análisis y diseño de tipos de reactores electroquímicos que satisfagan los requisitos, considerando cada uno de los compartimentos electródicos y la viabilidad de su construcción.
	B.2. Construcción de un acumulador electroquímico de flujo ácido-base a escala laboratorio: dos compartimentos considerando platino como electrocatalizador, HCl y NaOH como reactivos, NaCl como electrolito soporte en las disoluciones iniciales, y Nafion como membrana catiónica, sin considerar la reutilización del hidrógeno producido. Análisis del comportamiento electroquímico.
	B.3. Funcionamiento del acumulador construido: • Estudio de curvas de polarización y potencia en descarga y curvas de carga • Efecto de la temperatura • Programas de ciclado Se analizarán parámetros de funcionamiento como: • Estado de carga • Eficiencias energéticas, de voltaje y faradaicas.

C. Estudiar la influencia de distintas membranas de intercambio iónico en el sistema diseñado a escala laboratorio	C.1. Estudio de la conductividad y selectividad iónica de distintas membranas de intercambio iónico partiendo del sistema definido y probado en las actividades B.2 y B.3
D. Optimizar el sistema considerando las condiciones reales de operación e incorporando los resultados obtenidos en los objetivos A, B y C.	D.1.- Optimizar el sistema definido en el punto B con la incorporación de los resultados obtenidos en los objetivos A, B y C determinando el comportamiento del acumulador en función de las variables y parámetros de funcionamiento descritos en la actividad B.3.
E. Realizar la búsqueda preliminar de un sistema de almacenamiento y autogestión del hidrógeno, considerando el hidrógeno producido en el sistema.	E.1.- Búsqueda preliminar de un sistema de almacenamiento y autogestión del hidrógeno, considerando el hidrógeno producido en el sistema.

Planificación temporal

Para la ejecución del plan de trabajo se plantea el siguiente cronograma:

	Semestre					
	1	2	3	4	5	6
Revisión bibliográfica						
Objetivo A						
Objetivo A.1						
Objetivo A.2						
Objetivo A.3						
Objetivo A.4						
Objetivo B						
Objetivo B.1						
Objetivo B.2						
Objetivo B.3						
Objetivo C						
Objetivo D						
Objetivo E						
Redacción de la tesis						

5. Impacte esperat/ Impacto esperado

En la fase inicial del proyecto se prevé la publicación en revistas científicas, principalmente referente al desarrollo de los catalizadores. Para fases posteriores se prevé la difusión en el ámbito empresarial ya que la posibilidad de fabricar un sistema de almacenamiento de energía eléctrica con las características propuestas puede ser muy atractiva.

6. Implicacions ètiques o de bioseguretat/ Implicaciones éticas o de bioseguridad.

Indique si la memòria contempla algun dels següents aspectes que puguen tenir implicacions ètiques o relatives a la bioseguretat:

Indique si la memoria contempla alguno de los siguientes aspectos que puedan tener implicaciones éticas o relativas a la bioseguridad:

- A. Recerca en humans o utilització de mostres biològiques d'origen humà
Investigación en humanos o utilización de muestras biológicas de origen humano
Si ☐ No ☒
- B. Utilització de cèl·lules troncales embrionàries humanes, o línies derivades d'elles
Utilización de células troncales embrionarias humanas, o líneas derivadas de ellas
Si ☐ No ☒
- C. Assaigs clínics
Ensayos clínicos
Si ☐ No ☒
- D. Ús de dades personals, informació genètica, uns altres
Uso de datos personales, información genética, otros
Si ☐ No ☒
- E. Experimentació animal
Experimentación animal
Si ☐ No ☒
- F. Utilització d'agents biològics de risc per a la salut humana, animal o per al medi ambient
Utilización de agentes biológicos de riesgo para la salud humana, animal o para el medioambiente
Si ☐ No ☒
- G. Ús confinat d'organismes modificats genèticament (OMG)
Uso confinado de organismos modificados genéticamente (OMG)
Si ☐ No ☒
- H. Alliberament d'OMG
Liberación de OMG
Si ☐ No ☒

Si ha contestat afirmativament en alguna de les qüestions anteriors, explique els aspectes ètics referits a la recerca que es proposa, les consideracions, procediments o protocols a aplicar en compliment de la normativa vigent. En tot cas, la recerca en aquestes àrees requerirà de l'autorització del comitè d'ètica de la UA i/o dels organismes preceptius. Aquesta autorització, que ha de ser prèvia a l'inici dels treballs experimentals, serà exigible per al dipòsit de la tesi.

Si ha contestado afirmativamente en alguna de las cuestiones anteriores, explique los aspectos éticos referidos a la investigación que se propone, las consideraciones, procedimientos o protocolos a aplicar en cumplimiento de la normativa vigente. En todo caso, la investigación en estas áreas requerirá de la autorización del comité de ética de la UA y/o de los organismos preceptivos. Esta autorización, que tiene que ser previa al inicio de los trabajos experimentales, será exigible para el depósito de la tesis