

Trabajo Fin de Grado
Grado en Ingeniería de la Energía

Electrolizadores: Análisis, Perspectivas de Mercado
y Comparación

Autor: Elvis Rodríguez Carrasco

Tutor: Alfredo Iranzo Paricio

Dpto. Ingeniería Energética
Escuela Técnica Superior de Ingeniería
Universidad de Sevilla

Sevilla, 2022



Trabajo Fin de Grado
Ingeniería de la Energía

Electrolizadores: Análisis, Perspectivas de Mercado y Comparación

Autor:

Elvis Rodríguez Carrasco

Tutor:

Alfredo Iranzo Paricio

Sustituto interino

Dpto. de Ingeniería Energética
Escuela Técnica Superior de Ingeniería
Universidad de Sevilla
Sevilla, 2022

Proyecto Fin de Carrera: Electrolizadores: Análisis, Perspectivas de Mercado y Comparación

Autor: Elvis Rodríguez Carrasco

Tutor: Alfredo Iranzo Paricio

El tribunal nombrado para juzgar el Proyecto arriba indicado, compuesto por los siguientes miembros:

Presidente:

Vocales:

Secretario:

Acuerdan otorgarle la calificación de:

Sevilla, 2022

El Secretario del Tribunal

A mi familia

A mis amigos

Agradecimientos

A mi familia y amigos, por haber confiado en mí incluso cuando yo mismo no lo hacía.
Sin vosotros no hubiera sido posible.
Gracias.

Elvis Rodríguez Carrasco
Estudiante del Grado de Ingeniería de la Energía
Sevilla, 2022

Resumen

El aumento de temperaturas, tanto local como global que afecta a todo el planeta, forma parte de las consecuencias del cambio climático, que viene provocado por la emisión de gases de efecto invernadero a la atmósfera. Estas emisiones provienen principalmente de origen antropogénico y de distintos sectores en particular, como la industria, la generación de energía y el sector transportes.

Para poder frenar las consecuencias del cambio climático, se debe centrar en la descarbonización de los sectores previamente enunciados, esto se puede lograr de distintas maneras, sin embargo, en este trabajo se priorizará una alternativa altamente viable, la producción de hidrógeno, que puede ser obtenido sin necesidad de emitir gases de efecto invernadero a la atmósfera a través de los electrolizadores. Los electrolizadores son un tipo de tecnología que se basa en el fenómeno de la electrólisis del agua para producir hidrógeno, donde se disocia agua introducida, gracias a una fuente de energía eléctrica, produciéndose como producto, tanto hidrógeno como oxígeno. El hidrógeno es un factor clave para la descarbonización, ya que está considerado un vector energético, pudiendo almacenar, transportar y generar energía limpia acompañado de una fuente de energía libre de emisiones. Los tipos de electrolizadores más importantes son: los alcalinos (AWE), los de membrana polimérica (PEM o PEMWE) y los de óxido sólido (SOEC).

Cada electrolizador se destaca por diferentes características, entre ellas, los alcalinos son los únicos con un electrolito líquido entre estos, presentan una mayor madurez con respecto al resto, aunque presentan menor rendimiento que los demás. En el caso de los electrolizadores de membrana polimérica, se caracterizan por un rápido tiempo de arranque, algo de lo que carecen también los alcalinos, sin embargo, requieren de unos componentes que presentan altos costes. Con respecto a los electrolizadores de óxido sólido, aunque son los que menor nivel de madurez tecnológica (TRL), son los que alcanzan mayores rendimientos debido a funcionar a altas temperaturas que pueden alcanzar incluso los 1000°C. Esto tiene un principal inconveniente: las limitaciones de materiales que pueden soportar dichas temperaturas.

Los electrolizadores pueden presentar dificultades a la hora de estimar y cuantificar sus costes, debido, entre otras razones, a que la tecnología se encuentra todavía en una fase temprana de desarrollo comercial (no disponiéndose de la cantidad de datos necesaria), los costes difieren sustancialmente según la tecnología debido a los requisitos de diseño y materiales. Los precios pueden variar también, y en gran medida, según el país donde son fabricados, produciéndose una gran diferencia entre China y el resto del mundo, además de que, estos costes cambian rápidamente a medida que los fabricantes aumentan su escala de producción. Sin embargo, diferentes estudios producidos desde el IRENA, el ETC o incluso Agora, han estimado el coste actual de producción de hidrógeno en estos electrolizadores, así como en posibles escenarios futuros, haciéndose referencia a sus resultados en este trabajo.

Abstract

The increase in temperatures, both local and global, affecting the entire planet, is one of the consequences of climate change, which is caused by the emission of greenhouse gases into the atmosphere. These emissions are mainly of anthropogenic origin and come from various sectors in particular, such as industry, energy generation and the transport sector.

In order to curb the consequences of climate change, it is necessary to focus on the decarbonization of the previously mentioned sectors, this can be achieved in different ways, however, in this work we will prioritize a highly viable alternative, the production of hydrogen, which can be obtained without emitting greenhouse gases into the atmosphere through electrolyzers. Electrolyzers are a type of technology based on the phenomenon of water electrolysis to produce hydrogen, where water is dissociated by an electrical energy source, producing both hydrogen and oxygen as a product. Hydrogen is a key factor for decarbonization, as it is considered an energy vector, being able to store, transport and generate clean energy together with an emission-free energy source. The most important types of electrolyzers are: alkaline (AWE), proton exchange membrane (PEM or PEMWE) and solid oxide (SOEC).

Each electrolyzer stands out for different characteristics, among them, the alkaline ones are the only ones with a liquid electrolyte among these, they present a greater maturity than the rest, although they present lower performance than the others. In the case of polymer membrane electrolyzers, they are characterized by a fast start-up time, something that alkaline electrolyzers also lack, however, they require high-cost components. Regarding solid oxide electrolyzers, although they are the ones with the lowest technological readiness level (TRL), they are the ones that achieve the highest performances due to operating at high temperatures that can even reach 1000°C. This has a main drawback: the limitations of materials that can withstand such temperatures.

Electrolyzers can present difficulties in estimating and quantifying their costs, due, among other reasons, to the fact that the technology is still at an early stage of commercial development (the necessary amount of data is not available), costs differ substantially depending on the technology due to design and material requirements. Prices can also vary greatly depending on the country where they are manufactured, with a large difference between China and the rest of the world, and these costs change rapidly as manufacturers increase their scale-up production. Nonetheless, different studies produced by IRENA, ETC or even Agora, have estimated the current cost of hydrogen production in these electrolyzers, as well as in possible future scenarios, referring to their results in this work.

Agradecimientos	ix
Resumen	xi
Abstract	xiii
Índice	xv
Índice de Figuras	xvii
1 Introducción	1
1.1. <i>Electrólisis del agua</i>	2
1.2. <i>Tecnologías de electrólisis del agua</i>	4
1.2.1. <i>Electrólisis alcalina</i>	4
1.2.2. <i>Electrólisis de membrana polimérica (PEM)</i>	6
1.2.3. <i>Electrólisis de óxido sólido (SOEC)</i>	7
2 Electrolizadores alcalinos	9
2.1. <i>Principio de funcionamiento de los electrolizadores alcalinos</i>	10
2.2. <i>Componentes de una celda de los electrolizadores alcalinos</i>	11
2.2.1. <i>Electrolito</i>	11
2.2.2. <i>Diafragma o separador</i>	12
2.2.3. <i>Electrodos y electrocatalizadores</i>	15
2.3. <i>Aspectos generales a destacar</i>	16
2.3.1. <i>Condiciones de operación</i>	18
2.3.2. <i>Perspectivas de futuro</i>	20
3. Electrolizadores de Membrana polimérica	23
3.1. <i>Principio de funcionamiento de los electrolizadores PEM</i>	23
3.2. <i>Termodinámica</i>	24
3.3. <i>Componentes de una celda de los electrolizadores PEM</i>	26
3.3.1. <i>Conjunto membrana-electrodo (MEA)</i>	26
3.3.2. <i>Coletores de corriente</i>	27
3.3.3. <i>Placas separadoras</i>	28
3.4. <i>Aspectos generales a destacar</i>	29
3.4.1. <i>Aspectos positivos</i>	29
3.4.2. <i>Aspectos negativos</i>	30
4. Electrolizadores de óxido sólido	11
4.1. <i>Principio de funcionamiento de electrolizadores SOEC</i>	13
4.2. <i>Componentes de una celda de electrolizadores SOEC</i>	15
4.2.1. <i>Electrolito</i>	15
4.2.2. <i>Electrodo de hidrógeno</i>	16
4.2.3. <i>Electrodo de oxígeno</i>	16
4.2.4. <i>Capa intermedia</i>	16
4.2.5. <i>Interconector</i>	17
4.3. <i>Aspectos generales a destacar</i>	18
4.3.1. <i>Mejoras en los electrolizadores SOEC</i>	18

5. Comparación de electrolizadores y perspectivas de mercado	24
5.1. Perspectivas de mercado de la producción de hidrógeno	24
5.1.1. Coste capital CAPEX de los electrolizadores en la actualidad	25
5.1.2. Futuro coste de capital de los electrolizadores	29
5.1.3. Factores de reducción de costes	31
5.1.4. Coste nivelado de la producción de hidrógeno	34
5.2. Comparación entre los tipos de electrolizadores	36
6. Conclusiones	38
Referencias	40

ÍNDICE DE FIGURAS

Fig. 1. Distribución de la producción de hidrógeno (Capurso et al., 2022)	1
Fig. 2. Usos en diferentes sectores para el hidrógeno verde (Zúñiga, 2020)	2
Fig. 3. Concepto general de sistema energético renovable basado en hidrógeno (Badwal et al., 2014)	4
Fig. 4. Esquema del principio de operación de la electrólisis alcalina (Saravanan et al., 2020)	5
Fig. 5. Esquema del principio de operación de la electrólisis de membrana polimérica (Saravanan et al., 2020)	6
Fig. 6. Esquema del principio de operación de la electrólisis de óxido sólido (Saravanan et al., 2020)	7
Fig. 7. Estado del arte de los electrolizadores alcalinos y de los PEM (Carmo et al., 2013)	9
Fig. 8. Representación esquemática de un electrolizador alcalino (Shiva Kumar & Himabindu, 2019)	10
Fig. 9. Representación esquemática de los componentes de un electrolizador alcalino (Keçebaş et al., 2019)	11
Fig. 10. Conductividad de las soluciones acuosas de NaOH y KOH (Guillet & Millet, 2015)	12
Fig. 11. Representación esquemática de una celda común de electrólisis alcalino con separador poroso (Guillet & Millet, 2015)	13
Fig. 12. Sección transversal de un separador Zirfon Perl 500 UTP de 500 µm (Guillet & Millet, 2015)	14
Fig. 13. Representación esquemática de una celda de electrólisis alcalino de configuración "zero-gap" (Guillet & Millet, 2015)	15
Fig. 14. Comparación entre dos tipos de electrodos A y B en función de la temperatura de operación (CiteSeerX — Hydrogen Production by Water Electrolysis: A Review of Alkaline Water Electrolysis, PEM Water Electrolysis and High Temperature Water Electrolysis, s. f.)	16
Fig. 15. Diseño de electrolizadores alcalinos con configuración unipolar (Ansar et al., 2022)	17
Fig. 16. Diseño de electrolizadores alcalinos con configuración bipolar (Ansar et al., 2022)	17
Fig. 17. Configuraciones de electrolizadores alcalinos, a la izquierda la configuración convencional, a la derecha, configuración "zero gap" (Ansar et al., 2022)	18
Fig. 18. Vista del proyecto HYSOLAR (Brinner. 2010)	19
Fig. 19. Estado del arte y perspectivas de desarrollo de la tecnología de electrolizadores alcalinos en diferentes parámetros (Ansar et al., 2022)	21
Fig. 20. Representación esquemática de un electrolizador de membrana polimérica (Shiva Kumar & Himabindu, 2019)	24
Fig. 21. Representación esquemática de los componentes de un electrolizador PEM (Li et al., 2020)	26
Fig. 22. Desglose del coste del sistema (a) y del stack (b) para un electrolizador PEM (Carmo et al., 2013)	27
Fig. 23. Parámetros de los colectores de corriente en electrolizadores PEM (Carmo et al., 2013)	28
Fig. 24. Visión general de los componentes de un electrolizador PEM y descripción del I+D en dichos electrolizadores (Carmo et al., 2013)	28
Fig. 25. Parámetros de los electrolizadores PEM a fecha de 2017 y los estimados en un futuro cercano (Bareiß	

et al., 2019)	30
Fig. 26. A la izquierda: precio histórico del iridio. A la derecha: desglose de la demanda de iridio en 2020 (Market Spotlight: The future looks bright for iridium, 2021)	31
Fig. 27. Diferencia entre las estructuras ESC y CSC de un electrolizador SOEC, junto a los componentes utilizados en cada estructura (Wehrle et al., 2022)	12
Fig. 28. Electrolizadores de óxido sólido: desde una escala microscópica a macroscópica (Hauch et al., 2020)	13
Fig. 29. Representación esquemática de un electrolizador de óxido sólido (Shiva Kumar & Himabindu, 2019)	14
Fig. 30. Demanda de energía calculada para un electrolizador SOEC con respecto a una variación de temperaturas (NI et al., 2008)	14
Fig. 31. Representación esquemática de una celda de electrolizadores de óxido sólido (Keçebaş et al., 2019)	15
Fig. 32. Imagen al microscopio de las diferentes capas y sus materiales que componen un electrolizador SOEC del tipo celda soportada en electrolito (Nechache & Hody, 2021)	17
Fig. 33. Mejoras en la durabilidad del stack de un SOEC. (A) es el desarrollo con el tiempo de la duración de los test en stacks desde 2009 y (B) son las correspondientes tasas de degradación en el stack desde 2009 (Hauch et al., 2020)	19
Fig. 34. Estado del arte, objetivos para el año 2050 y focos en I+D para alcanzar dichos objetivos con respecto a diferentes aspectos de la tecnología SOEC (IRENA. 2020)	21
Fig. 35. Propuestas realizadas por el informe IRENA 2020 para mejorar el rendimiento en los electrolizadores SOEC (IRENA, 2020)	22
Fig. 36. Capacidad instalada acumulada de electrolizadores dividido por cada tecnología y su proyección (Chatenet et al., 2022)	25
Fig. 37. Selección de varios fabricantes de electrolizadores actuales divididos por la tecnología que comercializan	25
Fig. 38. Coste de capital (o CAPEX) de los tres tipos de electrolizadores, tanto históricos como sus proyecciones (Chatenet et al., 2022)	26
Fig. 39. Esquema global de un sistema PEMWE y sus componentes (Chatenet et al., 2022)	27
Fig. 40. Comparación de la contribución de los componentes de distintos electrolizadores al coste (Chatenet et al., 2022)	28
Fig. 41. Contribución de costes a diferentes capacidades en un PEMWE (Chatenet et al., 2022)	29
Fig. 42. Proyecciones de costes para electrolizadores alcalinos y PEM obtenidos del estudio de Saba et al. (Chatenet et al., 2022)	30
Fig. 43. Costes capitales (CAPEX) estimados para los electrolizadores de agua en 2030 en función de la cantidad de financiación que reciban, basados en el estudio producido por Schmidt et al. Los valores asociados a R&D, reflejan el impacto relativo si se aumentase la financiación en I+D (si fuese 1, 2 o 10 veces mayor). Este impacto combinado con una ampliación de la producción debido a un mayor despliegue se puede apreciar en los valores asociados a RD&D. (Chatenet et al., 2022)	31
Fig. 44. Capacidad de los proyectos de plantas de electrolizadores tanto en los últimos 20 años como anunciados por compañías para su construcción durante la siguiente década (Chatenet et al., 2022)	32
Fig. 45. Reducción estimada del coste con respecto al aumento del tamaño de la planta para AWEs y PEMWEs (Chatenet et al., 2022)	32
Fig. 46. Reducciones de coste en el futuro para sistemas PEMWE con respecto a las diferentes mejoras (Chatenet et al., 2022)	33
Fig. 47. LCOH y la distribución de sus costes para un modelo de planta (Maalouf, 2021)	34

Fig. 48. Características principales de los tres tipos de electrolizadores (Keçebaş et al., 2019)	36
Fig. 49. Comparación entre los tres tipos de electrolizadores (Sebbahi et al., 2022)	37

1 INTRODUCCIÓN

En el estado actual de la transición energética hacia un futuro con fuentes sostenibles además de limpias y para poder lograr los objetivos de reducción de emisiones de gases de efecto invernadero en el horizonte 2030-2050, el hidrógeno está considerado a ser un factor clave. Principalmente como un portador de energía debido a su capacidad de almacenar, transportar y generar energía limpia. Los combustibles fósiles, sin embargo, a día de hoy siguen siendo la fuente principal de producción de hidrógeno (Fig. 1.) mediante reformado de vapor (steam reforming), gasificación del carbón (coal gasification) u oxidación parcial de hidrocarburos pesados (heavy hydrocarbon partial oxidation). No obstante, existe otra alternativa para poder producir hidrógeno, y de manera limpia: la electrólisis del agua.

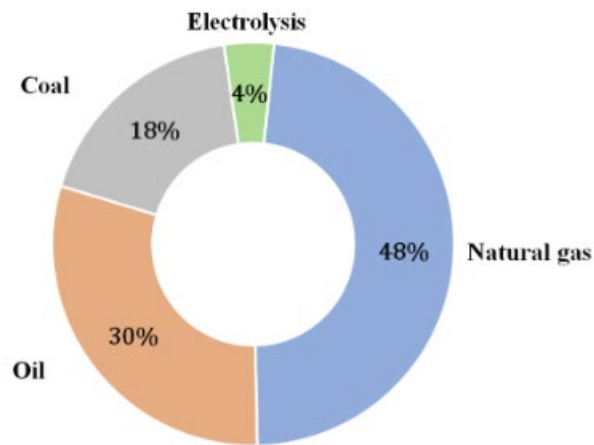


Fig. 1. Distribución de la producción de hidrógeno (Capurso et al., 2022)

Cabe destacar que, existen unas etiquetas por las que se conoce al hidrógeno, siendo estas: hidrógeno verde (cuando la producción de hidrógeno se logra sin emisión de dióxido de carbono), hidrógeno gris o marrón (cuando para producir hidrógeno se utiliza gas, carbón o petróleo) e hidrógeno azul (si se emite carbono pero es capturado y reutilizado o almacenado). En la siguiente imagen, se puede apreciar los diferentes usos en distintos sectores en los que puede ser utilizado el hidrógeno verde (Fig. 2.)

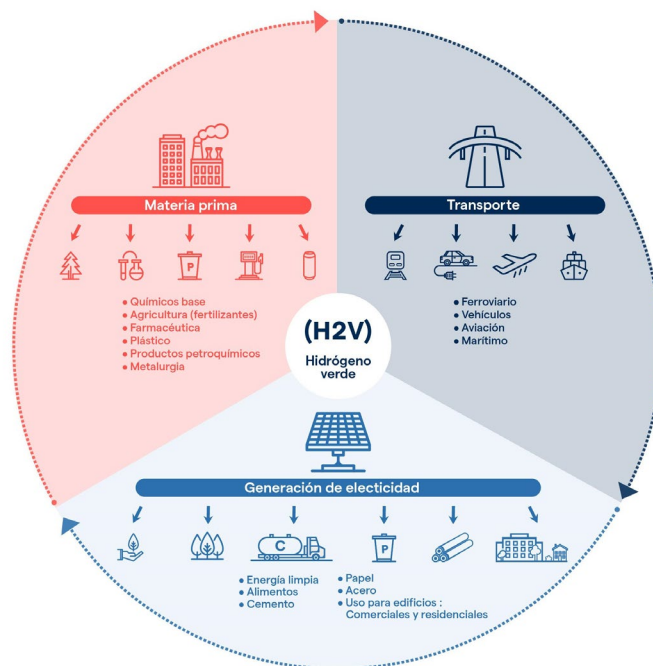


Fig. 2. Usos en diferentes sectores para el hidrógeno verde (Zúñiga, 2020)

A continuación, se expondrán las características principales de la electrólisis del agua seguido de unas breves explicaciones sobre los tres tipos de electrolizadores más importantes para poner en contexto los temas que se tratarán en este trabajo.

1.1. Electrólisis del agua

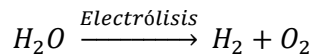
La electrólisis del agua es una tecnología con más de 230 años de antigüedad; en 1789, Jan Rudolph Deiman y Adriaan Paets van Troostwijk realizaron sus primeros experimentos de electrólisis del agua (Sebbahi et al., 2022). En 1800, W. Nicholson y A. Carlisle realizaron pruebas con agua electrolítica utilizando electrodos de cobre (con formación de óxido en el ánodo) y una célula galvánica. Ese mismo año, J. Ritter realizó una electrólisis correcta del agua y consiguió obtener por separado gases de hidrógeno y oxígeno. En 1900, más de 400 electrolizadores industriales estaban en funcionamiento en todo el mundo (Hnát et al., 2020).

La electrólisis del agua se desarrolló en el siglo pasado como el método más adecuado para producir hidrógeno limpio. Utiliza una corriente eléctrica para dividir el agua en gases de hidrógeno y oxígeno. De hecho, la electrólisis del agua alimentada por fuentes de energía renovables (solar, eólica, etc.) es una técnica madura y climáticamente neutra para el suministro de hidrógeno a gran escala. Sin embargo, el principal reto para su adopción generalizada sigue siendo su elevado coste de inversión en comparación con los métodos basados en fuentes fósiles (Cavaliere et al., 2021). La electrólisis del agua se considera una de las piezas clave para una serie de aplicaciones energéticas, como la electricidad, la movilidad, la calefacción, los productos químicos, etc. En los últimos años, el interés por las tecnologías de electrólisis ha aumentado en gran medida debido al resurgimiento del concepto de energía nuclear basada en el hidrógeno y a las perspectivas de implantación a gran escala de centrales eléctricas basadas en fuentes de energía renovables (Grigoriev et al., 2020).

El proceso de electrólisis es bastante sencillo y puede producir hidrógeno con una pureza de hasta el 99,999% en volumen obtenido tras secar el hidrógeno y eliminar las impurezas de oxígeno. Durante el proceso de electrólisis del agua, los electrones son capturados o liberados por los iones en la superficie de los electrodos. Así, se forma un sistema multifásico gas-líquido-sólido. La semirreacción de reducción se produce en el cátodo. Los electrones llegan a este electrodo desde el circuito eléctrico externo y lo polarizan negativamente.

La semirreacción de oxidación tiene lugar en el otro lado, llamado ánodo. Allí, los electrones salen del ánodo hacia el circuito externo y lo polarizan positivamente. Como resultado, se genera hidrógeno en el cátodo y oxígeno en el ánodo (Fig. 2.) (de Fátima Palhares et al., 2018).

La reacción global de división electroquímica del agua en hidrógeno y oxígeno mediante el suministro de energía eléctrica (y térmica) viene dada por:



La energía necesaria para la descomposición del agua es la variación de entalpía del proceso (ΔH). El mínimo trabajo reversible necesario para que se produzca esta reacción es la variación de energía libre de Gibbs (ΔG) que debe suministrarse a los electrodos en forma de energía eléctrica. El resto es la energía térmica (Q), que es el producto de la temperatura del proceso (T) y la variación de entropía (ΔS). Estas magnitudes termodinámicas pueden expresarse como (Ursua et al., 2012):

$$\Delta H = \Delta G + Q = \Delta G + T\Delta S$$

donde G es la energía libre de Gibbs, H es la entalpía, Q es el calor necesario, T es la temperatura y S es la entropía. El proceso de electrólisis es una reacción química no espontánea ($\Delta G > 0$) y endotérmica ($\Delta H > 0$). En las pilas de combustible se produce el proceso contrario y es espontáneo ($\Delta G < 0$) y exotérmico ($\Delta H < 0$) (Ursua et al., 2012).

El voltaje reversible de la pila, U_{rev} , es el menor voltaje necesario para que se produzca la electrólisis. Esta tensión se encuentra en función de la ΔG y puede determinarse mediante la siguiente ecuación (Ursua et al., 2012):

$$U_{rev} = \frac{\Delta G}{z * F}$$

donde z es el número de cargas transferidas por molécula de hidrógeno ($z = 2$) y F es la constante de Faraday (96,485 C/mol). Si la energía térmica $T*\Delta S$ es suministrada por la electricidad, como es el caso de la mayoría de los electrolizadores industriales, la tensión mínima para la electrólisis del agua se denomina tensión termoneutra U_{tn} . En un proceso de electrólisis ideal, U_{tn} es igual a la tensión entálpica $U_{\Delta H}$, porque la energía total requerida es igual al cambio de entalpía ΔH . En este caso, $U_{\Delta H}$ y U_{tn} pueden calcularse a partir de la siguiente expresión (Cavaliere et al., 2021):

$$U_{\Delta H} = U_{tn} = \frac{\Delta H}{z * F}$$

Sin embargo, durante un proceso real de electrólisis, $U_{tn} > U_{\Delta H}$. Esto se debe al consumo adicional de energía, tanto eléctrica como térmica, causado por las irreversibilidades termodinámicas. Éstas están relacionadas principalmente con el vapor de agua contenido en las corrientes de hidrógeno y oxígeno, la temperatura y la presión más bajas del agua de alimentación en comparación con los puntos de ajuste de funcionamiento, y el hecho de que el proceso no sea realmente adiabático, lo que da lugar a pérdidas de calor por convección y radiación (Cavaliere et al., 2021).

Para que un proceso de electrólisis tenga lugar en condiciones ambientales estándar (temperatura de 298,15 K y presión de 1 atm), la energía libre de Gibbs necesaria es de 237,21 kJ/mol, y la variación de entalpía necesaria es $\Delta H^\circ = 285,84$ kJ/mol. Sustituyendo ΔG° y ΔH° en (3) y (4), se obtienen las tensiones reversibles y termoneutras de una célula electrolítica en condiciones estándar: $U_{rev} = 1.229$ V y $U_{tn} = 1.481$ V (Cavaliere et al., 2021). La tensión de la célula puede expresarse como la suma de la tensión reversible de la celda U_{rev} y las sobretensiones causadas por la resistencia óhmica U_{ohm} , las limitaciones de la cinética del electrodo (sobretensiones de activación U_{act}) y el transporte de masa (sobretensiones de concentración U_{con}) como sigue (Buttler & Spliethoff, 2018):

$$U = U_{rev} + U_{ohm} + U_{act} + U_{con}$$

Por lo que se puede apreciar de este proceso, y como se ha comentado anteriormente, es una alternativa libre sin emisión de gases de efecto invernadero. La única manera de que esta configuración libere estos GEI, sería si la energía eléctrica que se debe introducir tuviese un origen fósil, por lo que, para evitar esto, los electrolizadores se pueden acoplar a plantas renovables o nucleares. Otra alternativa puede ser que, aunque se

alimente el electrolizador con fuentes de energía fósil, esté integrado a un sistema de captura de CO₂.

Los electrolizadores también pueden ser considerados como el proceso invertido al de las pilas de combustibles, por lo que se podría aprovechar este hidrógeno generado por los electrolizadores para almacenarlo y seguidamente reconvertir ese hidrógeno, mediante pila de combustible, en electricidad cuando fuese necesario (Fig 3.) (en los electrolizadores de óxido sólido, son denominados “sistemas de almacenamiento de celdas de óxido sólido reversibles” o “rSOC”).

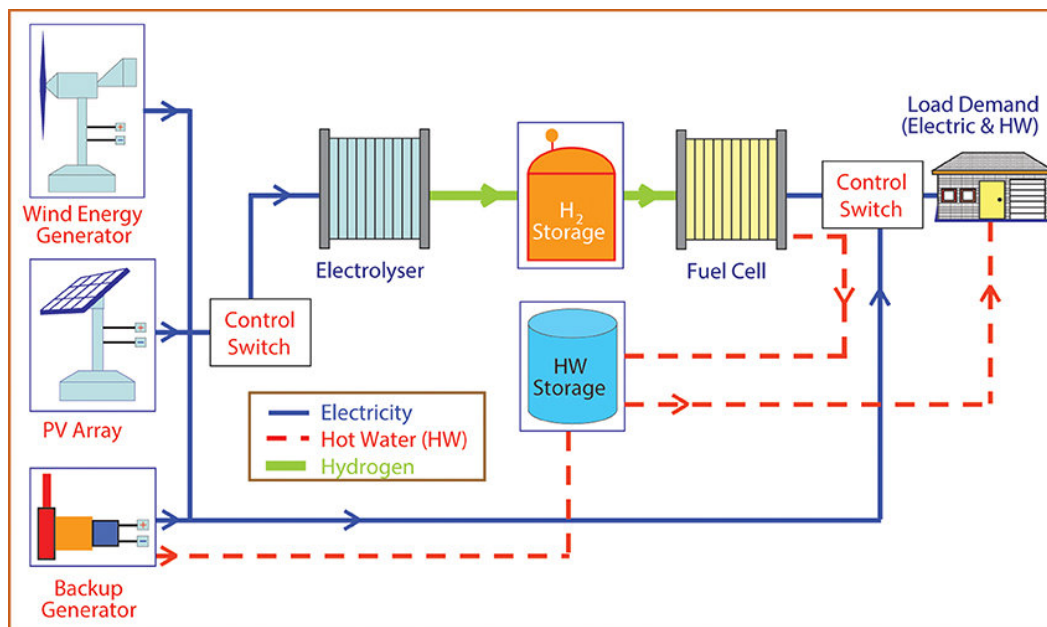


Fig. 3. Concepto general de sistema energético renovable basado en hidrógeno (Badwal et al., 2014)

1.2. Tecnologías de electrólisis del agua

1.2.1. Electrólisis alcalina

La electrólisis del agua alcalina (AWE) está reconocida como una tecnología bien establecida; el número de unidades en funcionamiento superaba las 400 en 1902. Los electrolizadores de agua alcalina son fiables y seguros y tienen una vida útil que puede alcanzar los 15 años. (Ursua et al., 2012). La electrólisis alcalina destaca entre otras tecnologías por ser la de mayor madurez y alcance comercial (David et al., 2019). Actualmente, las plantas de electrólisis AWE alcanzan capacidades de megavatios (MW). Los electrolitos más utilizados para la electrólisis alcalina son el hidróxido de potasio (KOH) en solución acuosa y el hidróxido de sodio (NaOH) en solución acuosa, ambos alcalinos. Estos dos tipos de electrolitos tienen una alta concentración de iones de hidrógeno en el electrolito con un pH = 13 a 14. Su concentración oscila entre el 25% y el 30% (Kovač et al., 2019). Uno de los componentes clave de un electrolizador alcalino es un separador o diafragma. Estos separadores eran fabricados con amianto y se utilizaron durante varias décadas antes de que se prohibieran por motivos de salud. Entonces, se desarrollaron varios materiales de separadores alternativos, como el “Zirfon Perl”, del que hablaremos más adelante. A continuación, se muestra el esquema del principio de operación de un electrolizador alcalino (Fig. 4).

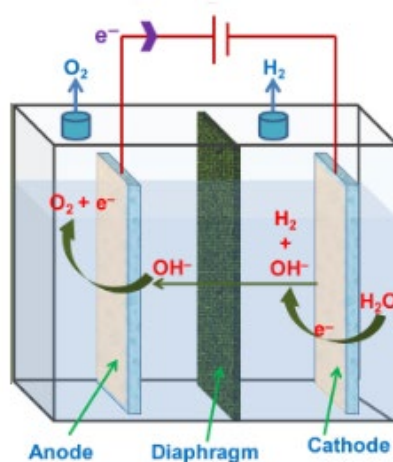
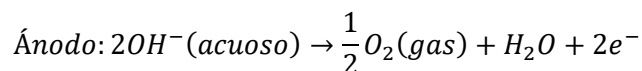
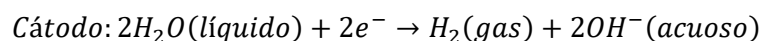


Fig. 4. Esquema del principio de operación de la electrólisis alcalina (Saravanan et al., 2020)

El gas hidrógeno se libera desde el cátodo, donde el agua se reduce, produciendo aniones de hidróxido que pasan a través del diafragma al ánodo en el campo eléctrico establecido por la fuente de energía externa. A continuación, los aniones de hidróxido se recombinan en la superficie del ánodo para dar lugar a gas oxígeno que burbujea hacia el colector de gas liberando electrones que cierran el circuito eléctrico. Las reacciones que se producen en el cátodo y el ánodo son las siguientes (Ursua et al., 2012):



Además del avanzado nivel de preparación de la tecnología y de la disponibilidad en el mercado, la AWE presenta otras ventajas, como la gran pureza del hidrógeno producido, que puede superar el 99,999%, su capacidad para funcionar a temperatura ambiente y su bajo coste de capital, estimado en 900-1700 €/kW. Sin embargo, esta tecnología tiene sus inconvenientes, como su baja eficiencia (60-70%) en comparación con las otras técnicas de electrólisis (PEM y SOEC), su densidad de corriente limitada a menos de $0,45 \text{ A/cm}^2$, así como el carácter corrosivo del electrolito alcalino. Además, los electrolizadores alcalinos no arrancan rápidamente y tienen una respuesta lenta a la carga. El largo tiempo de arranque dificulta la adaptación de los electrolizadores alcalinos a las fuentes de energía renovables variables, en particular la energía solar y la eólica (Cavaliere et al., 2021).

1.2.2. Electrólisis de membrana polimérica (PEM)

El primer electrolizador de agua basado en el concepto de conducción de protones utilizando una membrana polimérica como electrolito fue desarrollado por General Electric en 1966; en 1978, comenzó a comercializar los primeros electrolizadores de agua de este tipo (Ursua et al., 2012). La electrólisis de membrana de intercambio de protones (PEM, PEMWE o PEMEL), también llamada Membrana Electrolytica Polimérica (o de membrana polimérica), se basa en la tecnología de las pilas de combustible de membrana de intercambio de protones (PEMFC). La PEM sustituye el amianto por la conducción de protones en la membrana. En particular, la permeabilidad al gas de una PEM es mucho menor que la del amianto. Como no hay niebla alcalina en el gas producido, los electrolizadores PEM son más respetuosos con el medio ambiente (Chi & Yu, 2018). A continuación, se muestra el esquema del principio de operación de un electrolizador PEM (Fig. 5.).

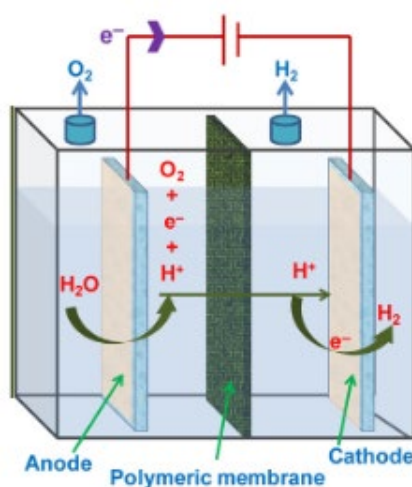
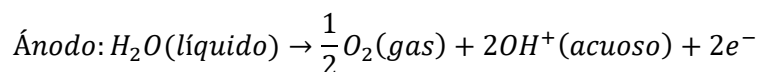
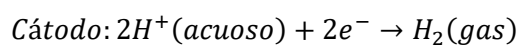


Fig. 5. Esquema del principio de operación de la electrólisis de membrana polimérica (Saravanan et al., 2020)

En el ánodo, el agua se oxida para generar oxígeno, electrones y protones. Estos iones pasan a través de la membrana hasta el cátodo donde se reducen, cerrando el circuito y produciendo hidrógeno que se libera al colector de gas en el cátodo. Las reacciones parciales del proceso son las siguientes (Ursua et al., 2012):



Gracias a su mayor eficiencia, su diseño compacto y su alta presión de salida, los sistemas PEM ofrecen importantes ventajas sobre otras tecnologías de electrólisis del agua. La tecnología PEM permite una gran flexibilidad de carga y puede proporcionar servicios de equilibrio de la red. Los electrolizadores PEM también alcanzan densidades de corriente muy altas (hasta 10 A/cm^2) y altos niveles de pureza del hidrógeno (hasta el 99,9999%). Además, es mucho más fácil equilibrar las unidades de electrólisis PEM, lo que resulta más ventajoso para las aplicaciones industriales. La rápida respuesta de la tecnología PEM la hace más adecuada para la naturaleza variable de las fuentes de energía solar y eólica (Grigoriev et al., 2020).

1.2.3. Electrólisis de óxido sólido (SOEC)

La electrólisis de óxido sólido (SOEC) es una de las tecnologías de electrólisis del agua aún en desarrollo. Todavía no se han comercializado al nivel del resto de tecnologías que se están tratando en este trabajo, pero algunas empresas están tratando de introducirlas en el mercado. Los electrolizadores con tecnología SOEC son procesos muy eficientes para producir hidrógeno a bajo coste utilizando cerámica como electrolito. Esta prometedora tecnología también permite la coelectrólisis de CO₂ y vapor con una forma particular de SOEC (The Future of Hydrogen – Analysis, s.f.). A diferencia de los métodos alcalinos y PEM, los sistemas SOEC funcionan a temperaturas más elevadas que van de 500 °C a 1000 °C. Debido a la creciente demanda y al bajo uso de energía eléctrica de la tecnología de electrólisis del agua en comparación con las tecnologías tradicionales, recientemente ha habido un creciente interés en las unidades de electrólisis de tipo SOEC (Ozturk & Dincer, 2021). Además, el calor necesario para el funcionamiento de la SOEC puede ser suministrado por fuentes externas, como el calor residual industrial, la energía eólica y la solar. A continuación, se muestra el esquema del principio de operación de un electrolizador SOEC (Fig. 6.).

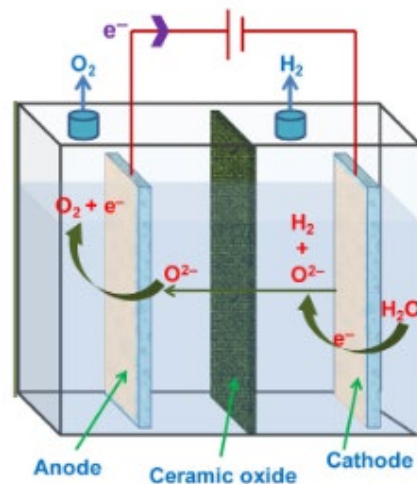
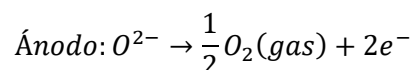
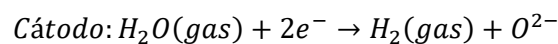


Fig. 6. Esquema del principio de operación de la electrólisis de óxido sólido (Saravanan et al., 2020)

Como se muestra en el esquema anterior, tanto el vapor como el hidrógeno reciclado llegan al cátodo. Allí, el agua se reduce para producir hidrógeno. Los aniones de óxido formados en el cátodo fluyen a través del electrolito sólido hasta el ánodo, donde se recombinan para formar oxígeno y luego cierran el circuito con los electrones liberados. Estas reacciones se producen cuando los electrodos están en contacto con una fase gaseosa o de vapor, lo que contrasta claramente con los fenómenos observados en los electrolizadores alcalinos o PEM. Esto dificulta el poder maximizar el área interfacial de contacto entre los electrodos y las especies químicas gaseosas. A continuación, se presentan las reacciones parciales del proceso :



Además de un menor consumo de energía, la tecnología SOEC ofrece otras ventajas, como el hecho de que, a altas temperaturas, las restricciones cinéticas y termodinámicas relacionadas con la reacción electroquímica y el transporte de reactivo/producto son mínimas, y se pueden alcanzar eficiencias cercanas al 100% con una densidad de corriente de aproximadamente 1 A/cm^2 . Aun así, los electrolizadores de óxido sólido presentan algunos inconvenientes, como los problemas de seguridad, la inestabilidad y la delaminación de los electrodos. El principal reto es disminuir la gran degradación del material debido a las elevadas temperaturas de funcionamiento. Por ello, muchos investigadores se esfuerzan por estabilizar los materiales actuales, reducir la temperatura de funcionamiento y desarrollar materiales alternativos que permitan comercializar este tipo de

electrolizadores.

Como objeto de este trabajo, se procederá a explicar en detalle cada uno de los electrolizadores, destacando el principio de funcionamiento de cada uno, diseccionando sus componentes para estudiar las características que presenta cada elemento que compone dichos electrolizadores, además de proporcionar un enfoque más global al sistema al tratar también los aspectos generales, tanto positivos como negativos, que hacen destacar a estos electrolizadores. También se hablará sobre su estado del arte, además de posibles mejoras para poder aumentar su rendimiento y sus prestaciones. La parte final del trabajo consistirá en presentar las perspectivas de mercado tanto de la producción de hidrógeno de manera global, como de cada electrolizador, terminando con la comparación entre estos tres tipos de tecnologías.

2 ELECTROLIZADORES ALCALINOS

Desde el descubrimiento del fenómeno denominado como electrólisis por Troostwijk y Diemann en 1789 (Trasatti, 1999), la electrólisis del agua por medio alcalino o también llamada electrólisis alcalina (denominado brevemente como AEL) se ha convertido en una tecnología lo suficientemente madura para la producción de hidrógeno a gran escala y constituye la tecnología de electrólisis más extendida a nivel comercial en el mundo (Ursua et al., 2012). Se caracteriza por tener dos electrodos sumergidos en un electrolito líquido alcalino que consiste de una solución potásica-cáustica entorno al 20-30% de KOH. Ambos electrodos están separados por un diafragma (Fig 8.), cuya función es mantener los gases producidos lo más separados el uno del otro sin mezclarse, para garantizar la mayor eficiencia y seguridad posibles. El diafragma debe ser permeable para los iones hidróxido y las moléculas de agua. En la siguiente imagen (Fig. 7.) se representa el estado del arte para las especificaciones de un electrolizador alcalino además de las mismas para los electrolizadores de membrana polimérica.

Specifications	Alkaline electrolysis	PEM electrolysis
Cell temperature (°C)	60–80	50–80
Cell pressure (bar)	<30	<30
Current density (mA cm ⁻²)	0.2–0.4	0.6–2.0
Cell voltage (V)	1.8–2.4	1.8–2.2
Power density (mW cm ⁻²)	<1	<4.4
Voltage efficiency HHV (%)	62–82	67–82
Specif. energy consumption: Stack (kW h Nm ⁻³)	4.2–5.9	4.2–5.6
Specif. energy consumption: System (kW h Nm ⁻³)	4.5–7.0	4.5–7.5
Lower partial load range (%)	20–40	0–10
Cell area (m ²)	>4	<0.03
H ₂ production rate: Stack-system (Nm ³ h ⁻¹)	<760	<10
Lifetime stack (h)	<90,000	<20,000
Lifetime system (y)	20–30	10–20
Degradation rate (μV h ⁻¹)	<3	<14

Fig. 7. Estado del arte de los electrolizadores alcalinos y de los PEM (Carmo et al., 2013)

Normalmente, se suelen asociar tres problemas generales a los electrolizadores alcalinos: el bajo rango de carga parcial, la limitada densidad de corriente y las bajas presiones operacionales. En primer lugar, el diafragma no evita completamente que los gases producidos se crucen entre sí. La difusión del oxígeno en el cátodo reduce la eficiencia del electrolizador debido a que el oxígeno volverá a catalizarse para convertirse en agua con el hidrógeno presente en el cátodo. Además, debido al cruce entre los gases, puede producirse una mezcla entre estos (particularmente la difusión de hidrógeno a la cámara de evolución del oxígeno), cuyas propiedades son extensivas y que debe ser evitado para conservar tanto la eficiencia como la seguridad del sistema. Esto es particularmente severo a bajas cargas (<40%) donde la tasa de producción de oxígeno disminuye, así, aumentando drásticamente la concentración de hidrógeno a niveles indeseables e incluso peligrosos (bajo límite explosivo >4 mol % H₂) (Carmo et al., 2013). El segundo inconveniente para los electrolizadores alcalinos es el bajo nivel máximo que puede alcanzar la densidad de corriente, debido a las altas pérdidas óhmicas que se dan a lo largo del electrolito líquido y el diafragma. El tercer problema, también atribuido al electrolito líquido, es la inhabilidad de operar a altas temperaturas, que hacen que el diseño del stack sea voluminoso.

La producción de hidrógeno por electrólisis alcalina es una de las alternativas respetuosas con el medio ambiente, cuando se combina con fuentes de energía renovable debido a que no emite dióxido de carbono

(CiteSeerX — Hydrogen Production by Water Electrolysis: A Review of Alkaline Water Electrolysis, PEM Water Electrolysis and High Temperature Water Electrolysis, s. f.). La electrólisis alcalina es una tecnología antigua además de madura, siendo además uno de los métodos más fáciles, simples y adecuados para la producción de hidrógeno, aún así, este tipo de electrólisis se enfrenta a la crisis del gran consumo de energía, el coste de instalación, coste de mantenimiento, durabilidad y seguridad (Manabe et al., 2013). Si la electricidad es generada por procesos que no emiten CO₂ (como las energías renovables o la nuclear), los electrolizadores alcalinos son una forma sostenible de producir hidrógeno. Los recientes desarrollos en sistemas “zero gap” en electrolizadores “Chlor-Alkali” o “cloro-alcalinos” junto a nuevas tecnologías referentes a electrodos, introducen mejores rendimientos (Manabe et al., 2013). Los electrolizadores alcalinos descomponen agua en el cátodo a hidrógeno y HO⁻. La última molécula mencionada, migra a través del electrolito y de un diafragma o membrana separadora, descargando en el ánodo liberando el O₂. El electrolito es una solución acuosa que contiene NaOH o KOH con una concentración típica de 20-40 wt % (porcentaje en peso) y temperaturas de operación entre 343 y 363 K y presiones operacionales de hasta 3 MPa.

2.1. Principio de funcionamiento de los electrolizadores alcalinos

Este tipo de sistemas, presentan la misma función que el resto de electrolizadores: dividir las moléculas de agua en hidrógeno y oxígeno utilizando energía eléctrica. La particularidad de estos electrolizadores es que en el cátodo, las moléculas de agua se ven reducidas por los electrones a hidrógeno y a iones de hidróxido cargados negativamente. En el ánodo, los iones de hidróxido son oxidados a oxígeno y agua mientras libera electrones. A continuación, en la imagen (Fig. 8.) se puede apreciar la representación esquemática junto a las ecuaciones que se dan en los electrolizadores alcalinos:

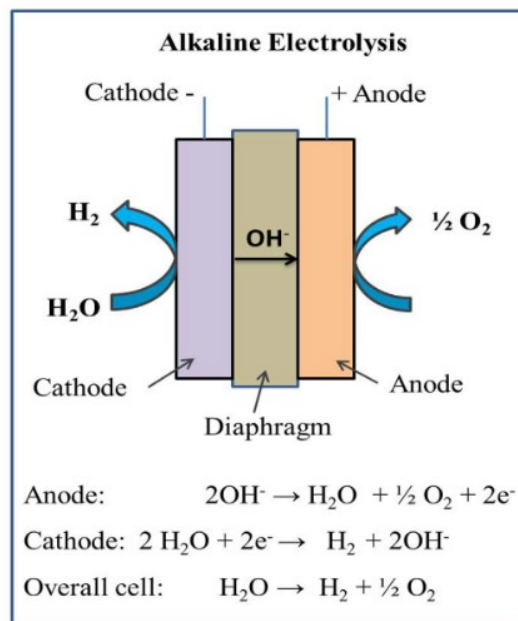


Fig. 8. Representación esquemática de un electrolizador alcalino (Shiva Kumar & Himabindu, 2019)

2.2. Componentes de una celda de los electrolizadores alcalinos

Los componentes principales de un electrolizador alcalino son el diafragma o separador, los electrodos, electrocatalizadores y el electrolito líquido alcalino. En la siguiente imagen (Fig. 9.) se puede apreciar de forma esquemática los componentes de un electrolizador alcalino.

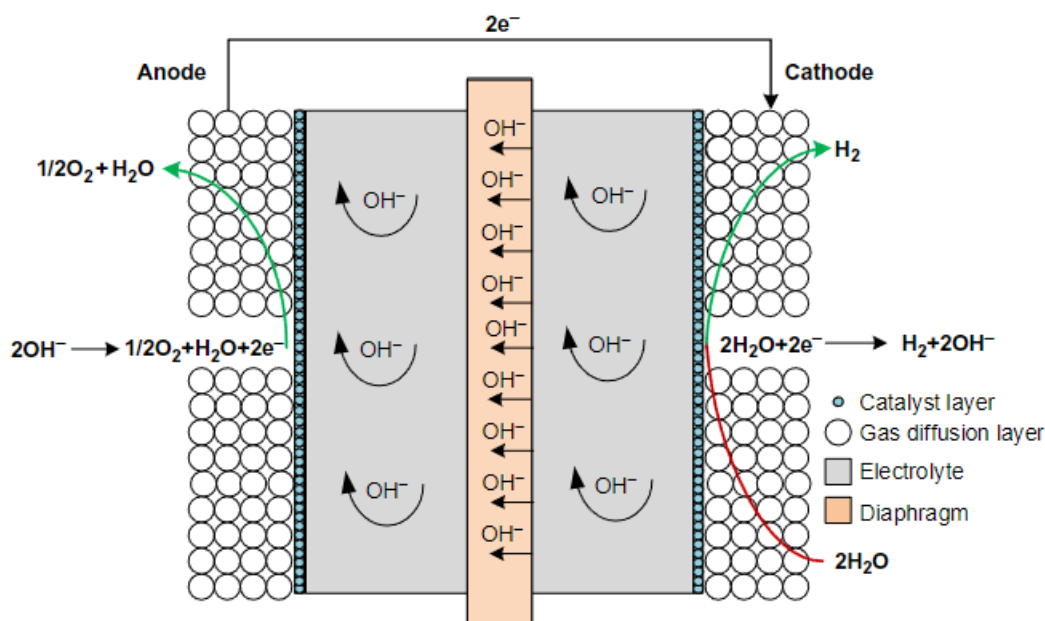


Fig. 9. Representación esquemática de los componentes de un electrolizador alcalino (Keçebaş et al., 2019)

2.2.1. Electrolito

Los electrolitos usados en las electrólisis de agua convencionales son KOH y NaOH, también se utiliza H_2SO_4 aunque no tanto como las anteriores mencionadas. Estas son soluciones corrosivas que, si dañan los electrodos, su actividad catalítica disminuye y aumenta el coste de operación del proceso. Por lo tanto, es necesario añadir otros materiales para neutralizar la naturaleza corrosiva de los electrolitos. A su vez, hay diversos aditivos mezclados en los electrolitos para poder aumentar la activación iónica, como puede ser por ejemplo Na_2MoO_4 . De esta manera, la energía requerida se puede disminuir para el proceso de electrólisis de agua. Se ha procedido a la adición de NaCl en los diferentes electrolizadores que se han tenido en cuenta en este estudio (Slama, 2013), siendo los líquidos usados como electrolizador, entre ellos agua de grifo, orina, aguas residuales municipales y agua de la leche. El añadido de NaCl, resultó en una mayor producción de hidrógeno y un aumento la eficiencia según este estudio. Por lo tanto, la adición de un compuesto catalítico en la solución del electrolito es un método sencillo y eficiente de aumentar la salida del proceso. También usando o añadiendo el líquido iónico en o como solución del electrolito, aumenta la vida útil de los electrodos.

El volumen del electrolito almacenado en las celdas electroquímicas está determinado por la distancia (“gap” o hueco) entre los electrodos. Esta distancia suele tener unos rangos entre un milímetro y varios centímetros. Las pérdidas óhmicas en el electrolito aumentan con la distancia entre los electrodos. Por otro lado, cuando el volumen de electrolito es muy pequeño, las concentraciones reactantes varían rápidamente durante la operación. Las soluciones acuosas de KOH suelen ser preferidas a las de NaOH debido a su mayor

conductividad específica. La conductividad máxima de las soluciones acuosas de KOH se obtienen alrededor de un 30 wt% (Fig. 10.). Esta concentración es comúnmente utilizada en los electrolizadores alcalinos modernos.

La cantidad de electrolito debe estar ajustada continuamente para evitar pérdidas en el balance con respecto a los gases producidos (normalmente 1 mg de KOH por Nm^3H_2). Debe ser reemplazado también a intervalos de tiempo regulares (o equitativos) debido a la acumulación de impurezas que surgen del agua y de los componentes del electrolizador (corrosión de partes metálicas, degradación de los electrodos y el separador) que ensucian el electrolito.

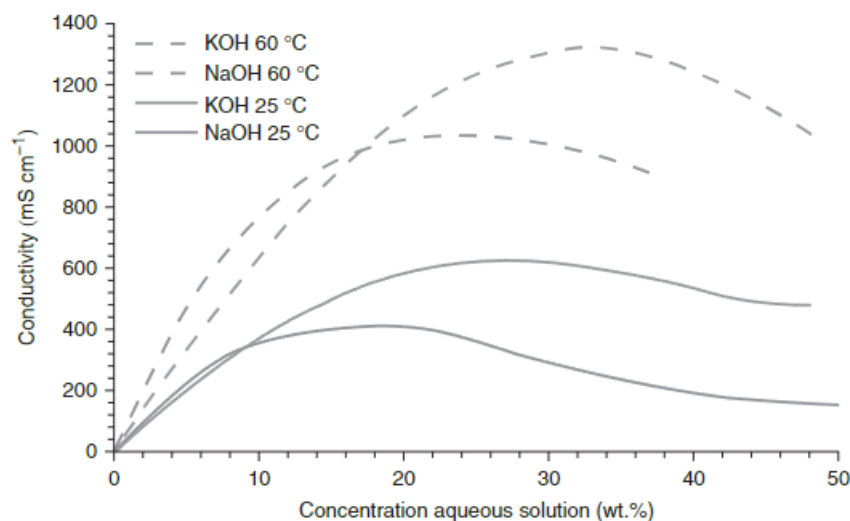


Fig. 10. Conductividad de las soluciones acuosas de NaOH y KOH (Guillet & Millet, 2015)

2.2.2. Diafragma o separador

Los separadores de celdas, también denominados diafragmas, están hechos normalmente de un material poroso y aislante eléctrico que se encuentra entre ánodos y cátodos. Deberían de ser estables en condiciones estándar de operación de los electrolizadores (30 wt % KOH a 80°C). Sus funciones principales en las celdas electroquímicas, son la separación de los electrodos de diferentes polaridades para evitar cualquier cortocircuito entre las partes que conducen electrones (electrodos). Después, deben también evitar la recombinación de H_2 (formado en el cátodo) y O_2 (formado en el ánodo) para evitar el cruzamiento o mezcla (crossover) de gas. Para realizar estas funciones, los separadores deben ser grandes conductores iónicos para el transporte de iones OH^- desde el cátodo hacia el ánodo. La corriente iónica pasa a través del electrolito líquido presente en los poros del diafragma. Para aumentar la conductividad iónica del separador y disminuir la mezcla de gases (“crossover” o cruzamiento), se requieren materiales hidrófilos. En la siguiente imagen (Fig. 11.) se puede apreciar una representación esquemática de una celda común de electrolizador alcalino con separador poroso. Los primeros separadores comerciales estaban hechos de amianto crisólito microfibroso ($Mg_3(Si_2O_5)(OH)_4$). Sin embargo, el amianto no es un material muy resistente a la corrosión causada por el gran ambiente alcalino a altas temperaturas. Además, el amianto está considerado a día de hoy como un material cancerígeno y, en 1999, fue prohibido su uso comercial en la Unión Europea (Guillet & Millet, 2015). Sin embargo, la “European Chemicals Agency” (“ECHA” abreviado o Agencia de Químicos Europea en español) propuso extender una autorización para el uso de crisólito (o también llamado amianto blanco) en la producción de diafragmas para las instalaciones existentes en ese momento donde ocurriese la electrólisis hasta que llegara el fin de su vida útil o hasta que hubiese disponibles unos sustitutos adecuados y libres de amianto para reemplazarlos. Esta autorización se prolongaría hasta el 31 de diciembre de 2025.

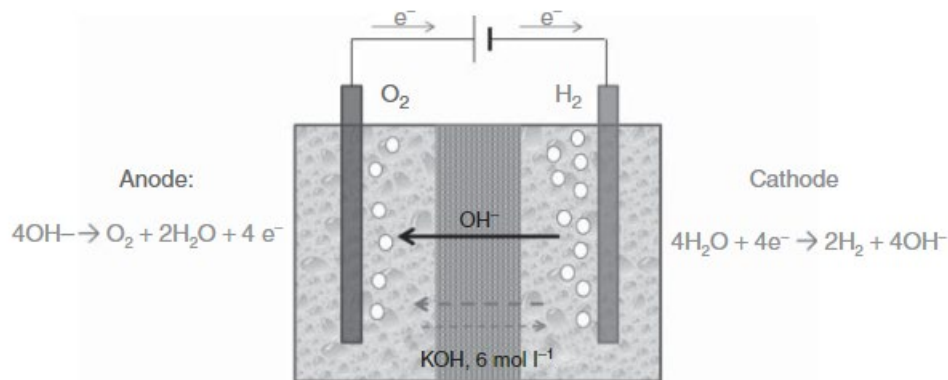


Fig. 11. Representación esquemática de una celda común de electrólisis alcalina con separador poroso (Guillet & Millet, 2015)

Desde la década de 1970 hacia delante, muchos materiales orgánicos e inorgánicos sustitutos del amianto se han introducido en el mercado como materiales para la separación de gases. Algunos materiales inorgánicos como óxidos-cerámicos como el YSZ, $NiTiO_3/NiO$, $BaTiO_3/ZrO_2/K_2Ti_6O_{13}$ ayudados por redes metálicas (cermets) se usaban, aunque grandes muestras de área superficial eran muy caras de obtener. Por otro lado, materiales orgánicos como la polisulfona, politetrafluoroetileno (PTFE) y otros polímeros hidrofóbicos no muestran propiedades lo suficientemente hidrófilas. Por lo tanto, se propuso un composite hecho de aglutinante polimérico con alta estabilidad hidrofóbica mezclado con cerámicas o polímeros hidrófilos para combinar alta estabilidad química, resistencia mecánica y capacidades de llenado de poros del electrolito. El titanato potásico enlazado con PTFE (“PTFE-bonded potassium titanate”) y el zirconio enlazado con polisulfona (“polysulphone-bonded zirconia”) muestran una excelente estabilidad en un ambiente caliente (150°C) y cáustico con una baja resistencia específica (aproximadamente $0,2 \Omega/\text{cm}^2$) (Slama, 2013). Los espesores típicos son de cientos de micras, significativamente más delgados que los diafragmas de amianto (espesores de varios milímetros).

Uno de los materiales más populares usados como separadores está compuesto de una red de polisulfona y óxido de zirconio como el relleno inorgánico. Este material, también conocido como “Zirfon Perl”, fue desarrollado por “VITO Research” (Vision on technology for a better world, s. f.) y está comercializado por Agfa-Gevaert Group (Agfa Specialty Products). Contiene un 85 wt % de polvo de ZrO_2 hidrófilo con una alta área superficial específica de $22 \text{ m}^2/\text{g}$ como agente hidrófobo y un 15 wt % de polisulfona, que proporciona al material de resistencia mecánica. También contiene separadores de 0,5 mm de grosor de Zirfon que presentan una excelente estabilidad química y una baja resistencia iónica, llevando a una mejora significativa en el rendimiento de la electrólisis del agua (Guillet & Millet, 2015).

Zirfon Perl (cuya sección transversal se puede apreciar en la Fig. 12.) se encuentra disponible en el mercado con dos tipos de malla polimérica de la siguiente manera:

- Zirfon PERL LT (de baja temperatura) utiliza una malla basada en polipropileno (PP) y su temperatura máxima de operación recomendada es 80°C .
- Zirfon PERL HT (de alta temperatura) está fabricada de una malla basada en etileno tetrafluoroetileno (ETFE) y su temperatura máxima de operación es de aproximadamente 120°C .

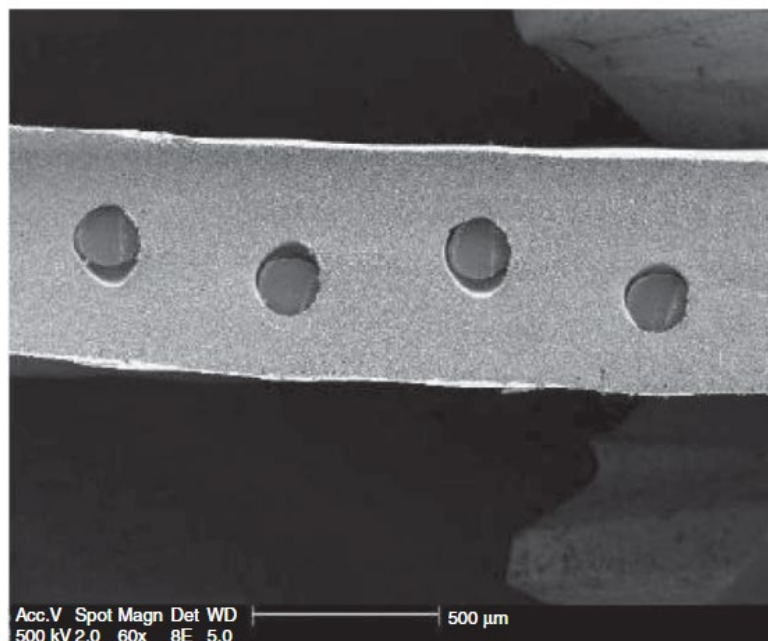


Fig. 12. Sección transversal de un separador Zirfon Perl 500 UTP de 500 µm (Guillet & Millet, 2015)

Más recientemente (Otero et al., 2014), se encontró como otra alternativa para utilizar como separador una membrana porosa de polieterecetona sulfonada (“sulphonated poly-ether-ether-ketone” o brevemente denominados “s-PEEK”). Los resultados obtenidos en la electrólisis alcalina usando un stack de electrolizador de 50 kW fueron muy prometedores.

El rendimiento fue comparado con los separadores comerciales Zirfon HTP 500 bajo condiciones normales de operación (400 mA/cm^2 , 10 bar, 80°C , electrolito KOH de 30 wt %) y bajo condiciones transitorias de operación incluyendo varios ciclos de apagado. Los resultados del rendimiento y estabilidad conducidas en separadores s-PEEK mostraron una tensión de la celda similar (unos 2,5 V/celda) y mayor pureza del gas que aquellos obtenidos con el diafragma comercial Zirfon HTP 500.

Como se ha comentado previamente, el volumen de electrolito almacenado en las celdas electroquímicas está determinado por la distancia (“gap” o hueco) entre los electrodos. Esta distancia puede ser de entre un milímetro a varios centímetros. Las pérdidas óhmicas en el electrolito aumentan con la distancia entre los electrodos. Por otro lado, cuando el volumen del electrolito es muy pequeño, las concentraciones reactantes cambian rápidamente durante la operación. Un gran avance en el diseño de los electrolizadores alcalinos llegó en 1967, cuando Costa y Grimes propusieron el concepto de ensamblajes zero-gap (Fig. 13.) de los electrodos (Costa & Grimes, 1967). Los electrodos se colocan directamente en contacto con el separador poroso, apuntando a reducir la resistencia de la celda al reducir la distancia entre los dos electrodos. Diferentes tipos de malla o electrodos porosos deben usarse para que el electrolito pueda rellenar los poros del separador. Aún siendo el ensamblaje para esta configuración de las celdas electroquímicas más complicado que para las configuraciones convencionales de celdas, se ha podido comprobar un aumento de la densidad de corriente (WENDT & HOFMANN, 1985).

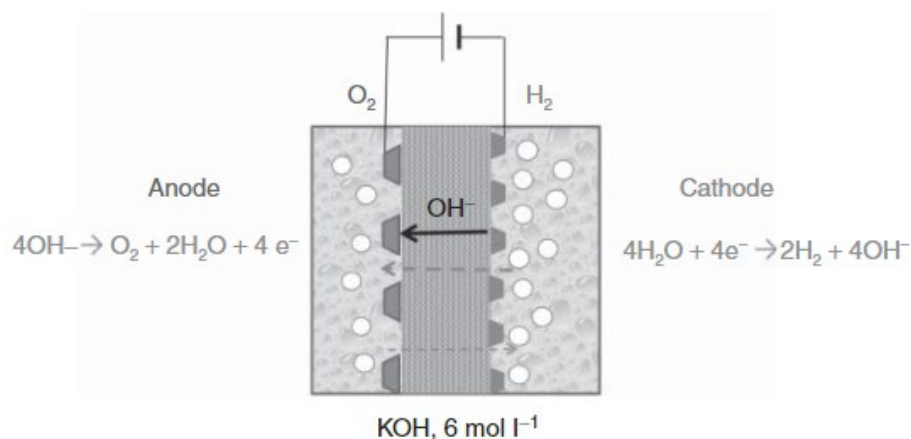


Fig. 13. Representación esquemática de una celda de electrólisis alcalino de configuración “zero-gap” (Guillet & Millet, 2015)

2.2.3. Electrodo y electrocatalizadores

Los electrodos son el ánodo y el cátodo donde el hidrógeno y el oxígeno se separan respectivamente. Un cátodo es el electrodo de una celda electroquímica donde ocurre la reducción, las cargas positivas se suelen mover hacia el cátodo. En un dispositivo que consume potencia (o energía), el cátodo es el negativo, mientras que en uno que suministra potencia (o energía), el cátodo es positivo. Normalmente, las cargas negativas se desplazan hacia el ánodo. El ánodo es positivo en un dispositivo que consume potencia (o energía), y es negativo cuando suministra potencia (o energía). Los materiales metálicos como los cátodos para la “reacción de evolución de hidrógeno” (HER) están divididos en tres clases: (a) metales con gran sobrepotencial: Cd, Ti, Hg, Pb, Zn, Sn, etc. (b) metales con sobrepotenciales medios: Fe, Co, Ni, Cu, Au, Ag, W, etc. (c) metales con bajo sobrepotencial: Pt, Pd (Wang et al., 2014). Los materiales metálicos como ánodo para la “reacción de evolución de oxígeno” (OER) son, por lo general, de Ni y su aleación y también se puede utilizar el mismo material para el cátodo que para el ánodo.

Con respecto a cualquier aplicación electroquímica, los materiales requeridos para los electrodos en los electrolizadores alcalinos deben presentar buena resistencia a la corrosión, buena conductividad electrónica y alta actividad catalítica con respecto a las dos reacciones que nos importan (la reacción de evolución del hidrógeno o HER en el cátodo y la reacción de evolución del oxígeno o OER en el ánodo). El acero inoxidable y el óxido de plomo se usaban al principio debido a que eran materiales baratos para el electrodo, con poco sobrepotencial para la OER, pero se descubrió que no eran estables químicamente a una tensión lo suficientemente alta en soluciones de alta concentración alcalina. El níquel está establecido a día de hoy como uno de los mejores materiales para la OER. Ofrece una buena resistencia a la corrosión en las soluciones alcalinas, tienen buena actividad electroquímica y un coste razonable (el precio promedio del níquel entre los años 2009 y 2014 era de 13,8 €/kg, comparado con los 36,6 €/kg del platino cuando se produjo este estudio (Guillet & Millet, 2015)). Los electrodos de níquel simple han demostrado una buena durabilidad en condiciones de operación reales, aún cuando ocurre una aceleración en el fenómeno de corrosión durante los periodos de apagado.

El electrocatalizador es un material muy importante para aumentar la eficiencia del proceso de la electrólisis del agua en la producción de hidrógeno debido a que desvía el curso de las reacciones hacia menores energías de activación. Las cinéticas de tanto el HER como OER dependen de gran manera de la actividad del electrocatalizador. Con respecto a esto, varias combinaciones diferentes de metales y óxidos como el “Raney-Níquel-Aluminio” para la activación de los electrodos, pueden ser mejorados al añadir cobalto o molibdeno a la aleación entre otros. Varias combinaciones de metales de transición como el Pt_2Mo o $TiPt$ han sido utilizados como materiales para el cátodo y han mostrado actividades electrocatalíticas significativamente mayores que la presentada en los electrodos que se utilizan actualmente. En cuanto al electrodo restante, se han estudiado un gran número de óxidos mixtos con el objetivo de minimizar el sobrepotencial del ánodo. Algunos

ejemplos como el RuO_2 , la cobaltita de níquel ($NiCo_2O_4$) o el óxido de tipo perovskita ($LaCoO_3$, $LaNiO_3$) han demostrado un carácter catalítico y disminuido este sobrepotencial significativamente. En la siguiente imagen (Fig. 14.) se puede apreciar una comparación entre dos tipos diferentes de electrodos dependiendo de su temperatura de operación y donde se muestra la relación tensión de la celda con respecto a la densidad de corriente para cada caso.

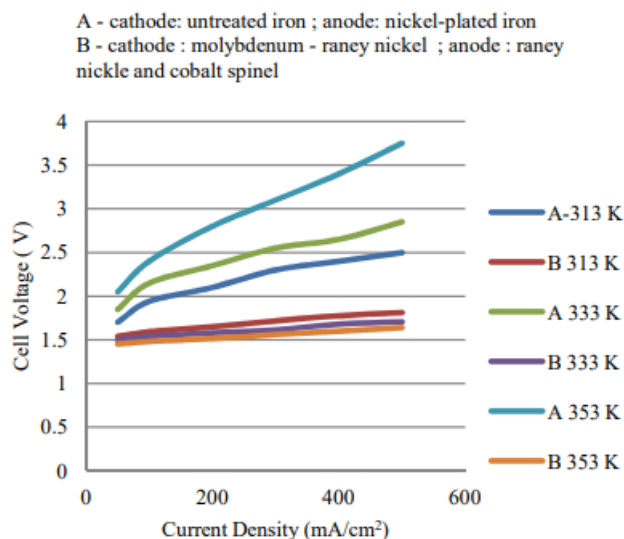


Fig. 14. Comparación entre dos tipos de electrodos A y B en función de la temperatura de operación (CiteSeerX — Hydrogen Production by Water Electrolysis: A Review of Alkaline Water Electrolysis, PEM Water Electrolysis and High Temperature Water Electrolysis, s. f.)

2.3. Aspectos generales a destacar

Tras haber comentado cada componente en particular, en esta sección se comentarán los aspectos generales, entre ellos el diseño, materiales y condiciones de operación de los electrolizadores alcalinos (AEL) con respecto al estado de arte actual. También se tendrá en cuenta cómo puede mejorar esta tecnología o cómo se desarrollará para poder reducir el coste de la producción de hidrógeno.

Con respecto al diseño, el más fiable y a la vez, el más simple, de un AEL, es el denominado diseño unipolar (Fig. 15.). Cada celda contiene dos electrodos, un separador y la solución alcalina. La celda puede ser unida en “stacks” conectándose varias celdas externamente.

Sin embargo, este diseño presenta algunos inconvenientes como las altas pérdidas óhmicas producidas debido al hueco entre el cátodo y ánodo, un peso considerable del sistema y grandes dimensiones. Por eso, las celdas llamadas bipolares son las que predominan a día de hoy (Fig. 16.). En esta configuración, las celdas del stack se encuentran separadas por placas de metal. Esto sirve como ánodo en un lado y el cátodo en otro. Los stacks con celdas bipolares son más ligeros, más compactos y requieren de menor cableado. Además, pueden operar a bajas presiones, mientras que las unipolares no.

El diseño del electrolizador también tiene un impacto en el precio, porque la producción de electrolizadores más pequeños está asociada con una mayor “producción de residuos”. En la producción de electrolizadores más pequeños, comparados con los de mayores dimensiones, un promedio de entre 30-50% de más cantidad de material es consumido a la misma densidad de corriente. Como resultado, el tamaño del sistema de los AEL debería ser aumentado para futuras reducciones del coste (sistemas multi-MW).

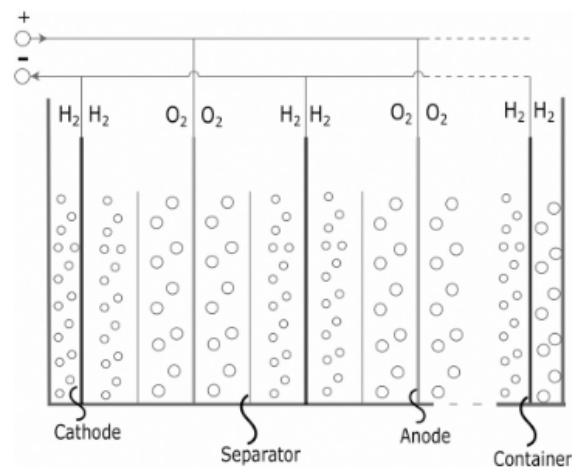


Fig. 15. Diseño de electrolizadores alcalinos con configuración unipolar (Ansar et al., 2022)

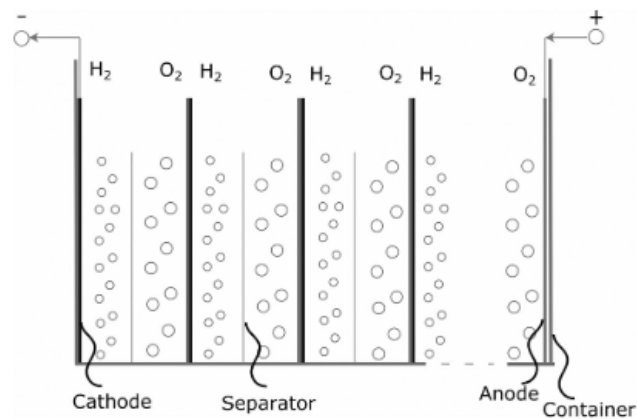


Fig. 16. Diseño de electrolizadores alcalinos con configuración bipolar (Ansar et al., 2022)

Además del diseño del sistema, el diseño a nivel de la celda juega un papel igual de importante en la reducción de costes. El diseño de la celda influye en la resistencia de la propia celda y, por ello, en la densidad de corriente a la que la celda pueda operar. Los AEL operan normalmente a 0.5 A/cm^2 aunque con los desarrollos que han tenido lugar, se ha aumentado este valor a 1 A/cm^2 . Sin embargo, esto solo puede realizarse si el diseño de la celda es también adaptado para que las resistencias internas puedan reducirse aún más. Los sistemas avanzados a día de hoy, están basados en los diseños de celda denominados “zero-gap”. En estos diseños, los electrodos perforados son presionados contra el separador para reducir la resistencia entre los electrodos y para evitar la formación de gases entre los electrodos, lo que produciría un aumento en la resistencia. El tamaño de las perforaciones en los electrodos, deben permitir la formación de burbujas de gas y el desprendimiento rápido de burbujas de gas, porque huecos demasiado pequeños resultarían en el impedimento de la formación de grandes burbujas, sin alcanzar la etapa de desprendimiento. Las burbujas bloquearían la superficie del electrodo, dando lugar a una reducción de la eficiencia del sistema. El tamaño de una burbuja promedio fue medido en $500 \mu\text{m}$ para el oxígeno y $20\text{-}30 \mu\text{m}$ para el hidrógeno, por lo que un tamaño de hueco de $1,2 \text{ mm}$ fue sugerido para el ánodo (el lado del oxígeno) y $0,3 \text{ mm}$ para el cátodo (lado del hidrógeno) (Stolten, 2010). En la Fig.17. se puede apreciar las diferencias entre la configuración convencional (a la izquierda) y la “zero-gap” (a la derecha).

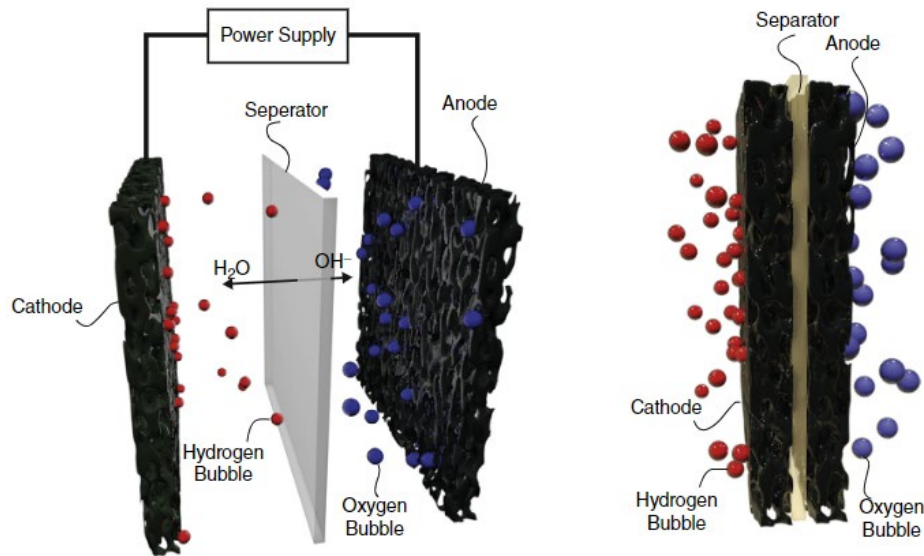


Fig. 17. Configuraciones de electrolizadores alcalinos, a la izquierda la configuración convencional, a la derecha, configuración "zero gap" (Ansar et al., 2022)

A nivel de celda, no solo los electrodos pueden ser modificados y mejorados para poder reducir costes y aumentar la eficiencia, sino que también los separadores. En el caso del proyecto “RESElyser” (coordinado por DLR y fundado por EU FP7/FCH-JU), la tecnología “zero-gap” la realizaron con un separador conocido como “e-bypass”. Este separador “e-bypass” consiste en un separador 3D recubierto por ambos lados de “Zirfon Perl”, un polímero alcalino-resistente (polisulfona) incrustado con partículas de zirconio. Esto crea un separador de doble pared con un espacio vacío entre estas dos paredes. Esta cavidad es usada para transmitir la solución KOH a través de la membrana en lugar de solo desde el exterior. Las ventajas asociadas son:

- Aumento en la pureza del gas, especialmente a altas presiones y carga parcial, ya que los gases evolucionados no pueden llegar a la celda contraria a la que pertenecen
- Limpieza continua del separador, cuya resistencia aumenta en operaciones a largo plazo depositando residuos de la solución o de los procesos corrosivos
- Mojado de los poros del separador con solución alcalina no-gaseosa para una mejor conductividad

Estas ventajas deberían, no solo conducir a un aumento de la eficiencia, sino reducir significativamente el coste de mantenimiento y limpieza del gas, además de reducir el consumo de energía.

2.3.1. Condiciones de operación

Independientemente del sistema, hay dos parámetros principales que deben ser considerados bajo las condiciones de operación: la temperatura y la presión del sistema. Estos dos parámetros determinan la configuración del sistema en la tecnología AEL actual. Los sistemas, por lo tanto, estarán divididos en una baja y común temperatura (60-90°C), media y menos común temperatura (100-150°C) o de alta y exótica temperatura (160-200°C). El calor de la reacción formado debe disiparse en los sistemas de baja temperatura. En los de media temperatura, los sistemas pueden operar auto-térmicamente, por lo que no hay necesidad de añadir o eliminar calor, ya que la entropía de la reacción también aumenta y la ventana para el suministro de energía también aumenta. Por otro lado, en los sistemas de alta temperatura, el calor debe ser iniciado de nuevo porque el electrolizador trabaja como un “sumidero de calor”. Sin embargo, temperaturas por encima de

los 150°C se suelen evadir debido a los altos requerimientos de los materiales a utilizar.

También hay otras tres configuraciones distintas con respecto a la presión: atmosférica, 25-30 bar y electrolizadores de alta presión que pueden operar a unas presiones de hasta 200 bar. El aumento de presión puede lograrse ajustando la válvula de asiento (“exhaust valve”). En estos sistemas, tanto la bomba de agua y la bomba del electrolito deben poder trabajar bajo esta presión. Además, las burbujas de agua en un sistema de presión positiva tienen una menor fracción de volumen en los electrodos, lo que conduce a un potencial positivo. Además, los operadores de sistemas de electrolizadores sobrepresurizados pueden ahorrar en los costes de compresión de gas aguas abajo, ya que la presión final deseada del gas puede ser establecido por las válvulas a la salida.

Independientemente de las configuraciones del electrolizador, los electrolizadores con configuración bipolar deben ir siempre cubiertos con una corriente protectora (“protective current”) para poder proteger el convertidor catalítico (“catalytic converter”). La razón es porque en esta configuración el ánodo y cátodo están conectados por el electrolito y pueden ocurrir corrientes de cortocircuito. Esto se tiene en cuenta, por ejemplo, en el estudio referente al proyecto HYSOLAR (ubicado en Alemania) y cuyas características se detallan en esta investigación (BRINNER et al., 1992). Este proyecto se basa en la electrólisis fotovoltaica. La energía solar es conocida por su abundante cantidad y sus diferentes usos según las diferentes necesidades de la humanidad. El autor del estudio utiliza la energía solar como fuente de energía en la electrólisis del agua usando electrodos de óxido de titanio. En esta tecnología, el cometido principal es la captura de energía solar fotovoltaica y convertirlo en la electricidad que se requiere para el proceso de electrólisis. Los electrodos en la electrólisis fotovoltaica se suelen denominar “fotoelectrodos” donde se absorbe la energía de la luz del sol. Por lo tanto, el sistema consiste de dos celdas, una es una celda fotovoltaica y la otra es una celda electrolítica. La eficiencia teórica de este sistema es de hasta un 18,3% (Licht, 2001), mientras que para producción a gran escala no supera el 6% (GIBSON & KELLY, 2008). Ahora bien, el costoso material de propiedades fotoeléctricas, la baja densidad de corriente a la que opera, baja densidad de energía solar y la variación en la radiación solar son algunos de los problemas clave a resolver en esta nueva tecnología (Holladay et al., 2009) y se debe seguir estudiando sobre estos sistemas para que esta tecnología pueda consolidarse y usarse a niveles prácticos de producción. En la siguiente imagen (Fig. 18.), se muestra el complejo en el que se desarrolla el proyecto HYSOLAR, donde se pueden encontrar (de izquierda a derecha) el campo solar de 10 kW, el módulo de adquisición y evaluación de datos, el lugar de operación y control, el equipamiento del electrolizador y el sistema de almacenamiento de hidrógeno.

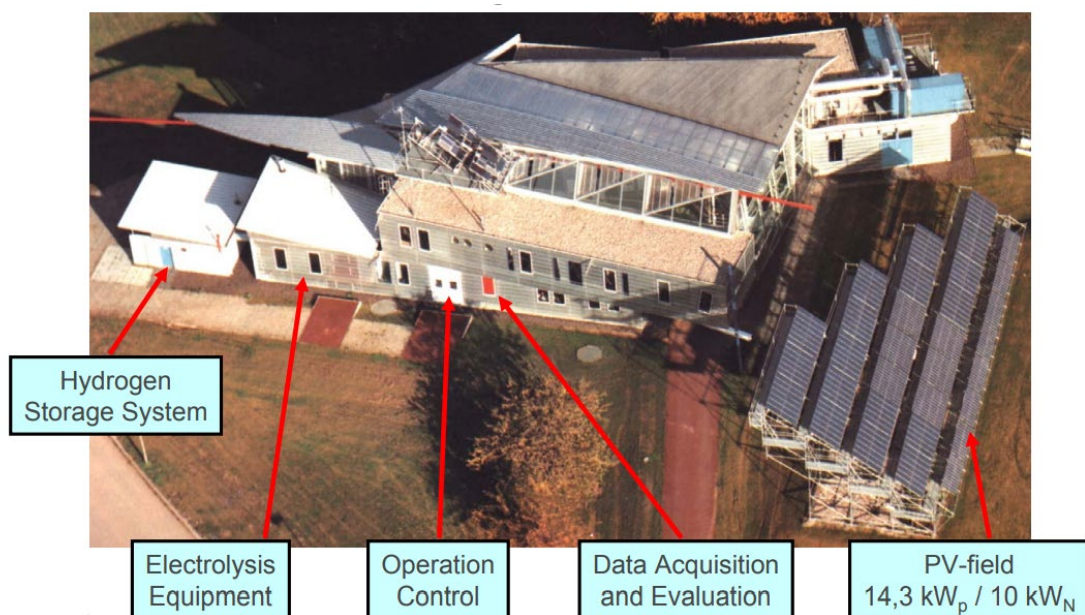


Fig. 18. Vista del proyecto HYSOLAR (Brinner. 2010)

Condiciones operacionales adicionales, como la carga parcial y dinámicas, son independientes también de la configuración, aunque pueden determinar la pureza del gas y la vida útil del sistema. Los sistemas modernos

se venden con unas cargas parciales mínimas entre el 20-40%, una sobrecarga no suele ser posible.

Sin embargo, estos números deben ser usados con precaución, ya que al operar un electrolizador a carga parcial tiene un impacto negativo en la pureza del gas, especialmente durante períodos largos de operación. La razón de esto es que los gases se disuelven en la solución alcalina. Sin embargo, ya que la circulación de las corrientes de la solución alcalina no depende de la carga, la proporción relativa del gas externo aumenta comparado con los gases producidos sobre largos períodos de operación. En operaciones intermitentes, esto puede desembocar en apagados automáticos relacionados con la seguridad. Estos apagados del sistema, sin embargo, tienen un impacto negativo en la pureza del gas, debido a que el hidrógeno puede entrar en el lado del oxígeno y viceversa como resultado de la difusión transversal de los gases producidos restantes del sistema.

2.3.2. Perspectivas de futuro

Los AEL como una tecnología madura no se han beneficiado tanto en las últimas décadas con investigaciones y desarrollos intensivos para aumentar su rendimiento como el resto de electrolizadores que tratamos en este trabajo. Esto ha cambiado con el reconocimiento de la importancia del hidrógeno verde para la economía futura. Recientemente, Alemania (en 2020) mostró su estrategia con respecto al hidrógeno con unas subvenciones de 7 mil millones de euros y otros 2 mil millones para la cooperación internacional en este tema (Klimaschutz, s. f.). Enfatizan que solo el hidrógeno verde, producido bajo energías renovables, es sostenible a largo plazo. Además, sugieren hacer el hidrógeno verde competitivo impulsando la reducción de costes, desarrollando un mercado local y cadena de valor donde se detalle los procesos hasta conseguir los objetivos, además de apoyos en investigaciones y entrenar personal cualificado. Otros países de la Unión Europea han introducido sus propios programas de hidrógeno. Estos mandatos son añadidos a la política central del hidrógeno desarrollada por la Unión Europea. En la región de Asia del Pacífico se aprecia un movimiento similar al de la UE.

Los AEL son una de las tecnologías clave que pueden suministrar hidrógeno renovable y unir los sectores de la energía, del gas y la industria, apoyando al cambio de paradigma en los mercados energéticos. La tecnología es madura para el despliegue a gran escala. Sin embargo, el objetivo de €/kg del hidrógeno producido y la vida útil del sistema son dos parámetros clave que deben ser cumplidos por los AEL. Varios estudios se han centrado en el desarrollo potencial de diferentes tecnologías de electrolizadores, incluido la tecnología alcalina. Un estudio ha utilizado solicitudes de expertos para cuantificar el potencial rendimiento y potencial reducción del coste de la electrólisis (Schmidt et al., 2017). Presenta visiones de expertos en costes, vida útil y eficiencia futuras para las tres tecnologías de electrólisis. Los expertos estiman que aumentando el financiamiento en I+D, se puede reducir los costes entre un 0%-24%, mientras que el aumento de la producción tenga un aumento de 17%-30%. La vida útil de los sistemas podría converger entre 60.000 y 90.000 h y la mejora en la eficiencia sería despreciable. Debido a la madurez de las tecnologías alcalinas, estos expertos predijeron menos cantidad de mejoras para esta tecnología pero mayor durabilidad y rentabilidad. En general, la mayoría de los analistas predicen una mejora gradual del rendimiento y una gran reducción de costes por producción en masa y producción automática. En un estudio similar de industrialización basado en la opinión de expertos en Alemania, la demanda eléctrica para la producción de hidrógeno fue evaluada (Ansar et al., 2022). Como se puede apreciar en el artículo referente a la última referencia, se espera que, en el largo plazo, la electrólisis alcalina con plantas de electrolizadores AEL a gran escala sea tan eficiente como las PEMEL y más duraderas. También el coste estimado en este estudio favorece a los AEL. Sin embargo, todos los análisis basados en predicciones de expertos deben ser tratados con precaución.

Los electrolizadores AEL producen gases a presiones atmosféricas o presiones hasta 30 bar. Aunque, distintos grupos de investigación están trabajando para aumentar la presión (Onda et al., 2004). Sin embargo, también hay distintos investigadores convencidos que grandes presiones solo conllevan a una pérdida de eficiencia (ROY et al., 2006). Esta publicación considera el consumo de energía en el equipamiento auxiliar y la pérdida de gas durante la operación como problemas mayores que compensan cualquier ganancia de los electrolizadores que operan hasta a 700 bar. La penalización de energía está calculada en un 17% a 700 bar. Al mismo tiempo, los autores consideran que la corrosión, la fragilización (embrittlement) del hidrógeno,

complejidad de la operación, respuesta dinámica y los costes, hacen que los electrolizadores presurizados no parezcan tan atractivos. Soluciones a estos problemas podrían ser, por supuesto, una mejora de propiedades de los materiales. Dichas mejoras de materiales para los AEM han sido expuestas en apartados anteriores junto al resto de innovaciones en esta tecnología. El conjunto de estas mejoras, han resultado en el desarrollo de las condiciones de los electrolizadores alcalinos. En la siguiente imagen (Fig. 19.), se muestra tanto el estado del arte para algunos de los parámetros más importantes de estos electrolizadores, como la perspectiva de sus desarrollos a corto y a medio plazo.

Specification	Symbol	Unit	State-of-the-art	Short-term-development	Middle-term-development
Temperature	θ	°C	70–80	80–90	>90
Pressure	p	bar	30	>60	>100
Current density	i	kA/m ²	3–4	6–8	>10
Cell voltage	U	V	1.9–2.3	1.8–2.1	1.7–2.0
Voltage efficiency	Φ	%	64 - 78	70–82	74–87
Spec. energy use, sys	Ψ_{sys}	kWh/Nm ³	4.6–6.8	4.5–6.4	4.4–5.9
Part load capacity	θ	%	25	<15	<10
Operating life	τ	h	<90.000	> 100.000	>120.000
System durability	Π	a	<25	30	>30

Fig. 19. Estado del arte y perspectivas de desarrollo de la tecnología de electrolizadores alcalinos en diferentes parámetros (Ansar et al., 2022)

Otra visión revolucionaria es combinar alta presión con alta temperatura. Allebrod et al. reportó la operación de sistemas alcalinos con unas condiciones de operación de 240°C y 37 bar (Allebrod et al., 2013). Los autores esperan alcanzar hasta 2 A/cm^2 y que las tensiones no excedan 1,75 V en el nuevo diseño con electrolito dentro de una estructura porosa. Ganley también estudió las celdas electrolizadoras de alta presión y alta temperatura (hasta 87 bar y 400°C) (Ganley, 2009). Aunque los resultados mostrados sean positivos, debe considerarse que la madurez de estos enfoques sigue siendo baja todavía.

3 ELECTROLIZADORES DE MEMBRANA POLIMÉRICA

A partir de la investigación para poder superar los diferentes inconvenientes que presentaban los electrolizadores alcalinos, a principios de los años 60, Grubb ideó el primer electrolizador de agua basada en un electrolito de polímero sólido (Grubb, 1959) (Grubb & Niedrach, 1960). Idea que, más tarde, en 1966, la empresa General Electric Co desarrolló, utilizando una membrana de poliestireno sulfatada como electrolito (Carmo et al., 2013). Esto resultó, en lo que se ha denominado como, electrólisis (o electrolizadores) de intercambio protónico o electrólisis de membrana polimérica (comúnmente denominado de manera breve como electrolizadores PEM) y menos frecuentemente referido como electrólisis de agua con electrolito de polímero sólido (SPE).

La tecnología de los electrolizadores de membrana polimérica es similar a la de las pilas de combustible PEM, donde membranas polisulfatadas (Nafion, fumapem) se usan como electrolito (conductor protónico) (Abdol Rahim et al., 2016). Estas membranas poliméricas presentan diversas ventajas como la baja permeabilidad de gas, alta conductividad protónica (0.1 ± 0.02 S/cm), poco espesor (20-300 μm) y las altas presiones de operación. En términos de sostenibilidad e impacto medioambiental, como se ha comentado anteriormente, los electrolizadores de membrana polimérica son uno de los métodos de conversión de energía renovable a hidrógeno puro. Otras ventajas que presentan este tipo de electrolizadores son su diseño compacto, la alta densidad de corriente (mayor a 2 A/cm²), alto rendimiento, respuesta rápida, poca huella de carbono, opera a bajas temperaturas (20 a 80 °C) y producen un hidrógeno muy puro además de producir oxígeno como subproducto (Nikolaidis & Poullikkas, 2017). Adicionalmente, el balance de planta en los electrolizadores PEM es muy simple, haciéndolo más atractivo para aplicaciones industriales. Los electrocatalizadores utilizados actualmente para los electrolizadores PEM tienen una alta actividad de metales nobles como el Pt/Pd en la reacción de evolución del hidrógeno (HER) en el cátodo (GRIGORIEV et al., 2006) y de IrO₂/RuO₂ en la reacción de evolución del oxígeno (OER) en el ánodo (Santana & De Faria, 2006), lo que hace a estos sistemas más caros que los electrolizadores alcalinos. Por lo tanto, uno de los retos principales en los electrolizadores de membrana polimérica es reducir los costes de producción y de mantener la alta eficiencia que presentan. A partir de aquí, las investigaciones se han dedicado a mejorar los componentes de los electrolizadores PEM, resultando en el acercamiento a mercados comerciales (Xu & Scott, 2010).

3.1. Principio de funcionamiento de los electrolizadores PEM

En los electrolizadores de membrana polimérica, el agua es dividida electroquímicamente en hidrógeno y oxígeno en sus respectivos electrodos, encontrándose el hidrógeno en el cátodo y el oxígeno en el ánodo. La electrólisis del agua por membrana polimérica, es acumulada por bombeo del agua hacia el ánodo, donde es dividida en oxígeno (O_2), protones (H^+) y electrones (e^-). Estos protones son transportados por la membrana conductora de protones hacia el lado del cátodo. Los electrones circulan desde el ánodo a través del circuito eléctrico externo, que proporciona la fuerza conductora (tensión de la celda) para la reacción. En el lado del cátodo, los protones y electrones se vuelven a combinar para producir el hidrógeno. En la siguiente imagen (Fig. 20.) se puede apreciar la representación esquemática de un electrolizador PEM.

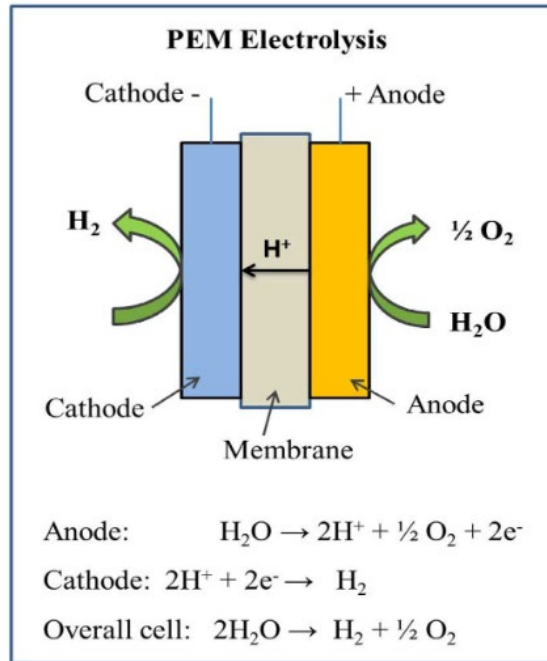


Fig. 20. Representación esquemática de un electrolizador de membrana polimérica (Shiva Kumar & Himabindu, 2019)

3.2. Termodinámica

El agua tratada en la electrólisis se divide en hidrógeno y oxígeno, pero para poder realizar esta separación, se requiere una fuente de energía a la misma vez que se libera la energía durante la formación de la molécula de agua en gases de hidrógeno y oxígeno. Por lo tanto, la energía mínima requerida para dividir el agua se puede calcular a través de la energía libre de Gibbs (ΔG). En condiciones estándar, la energía libre de Gibbs para dividir agua en hidrógeno y oxígeno pueden ser calculada mediante la siguiente ecuación.

$$\Delta G = nFE_{rev}$$

Donde:

n = número de electrones en la reacción

F = 96500 C/mol (constante de Faraday)

E_{rev} = voltaje reversible

El voltaje reversible, que implica la tensión mínima que se debe aplicar entre ánodo y cátodo para poder realizar el proceso de electrólisis, se calcula con la siguiente ecuación.

$$E_{rev} = \frac{\Delta G}{nF} = 1.23 \text{ V}$$

Sin embargo, a la misma vez que se divide el agua, se genera entropía. Por lo que, es más adecuado emplear entalpía (ΔH) en lugar de ΔG para el cálculo. A condiciones estándar, la variación de entalpía es $\Delta H = 285.84$ kJ/mol y la variación en la energía libre de Gibbs es $\Delta G = 237.22$ kJ/mol (Millet et al., 2011). Por lo tanto, la tensión mínima requerida (V_{TN}) para la electrólisis del agua se puede calcular con la siguiente ecuación.

$$V_{TN} = \frac{\Delta H}{nF} = \frac{\Delta G}{nF} + \frac{T\Delta S}{nF} = 1.48 \text{ V}$$

Donde:

V_{TN} = voltaje termo-neutro

ΔS = variación de la entropía

T = temperatura

Normalmente, la eficiencia en la electrólisis se calcula mediante el poder calorífico superior (PCS o en inglés: HHV) del hidrógeno. Conociendo que, el agua utilizada en el proceso de electrólisis es suministrada a la celda en fase líquida, la eficiencia se puede calcular con la siguiente ecuación.

$$\eta = \frac{V_{TN}}{V_{célula}}$$

Donde:

V_{TN} = voltaje termo-neutro

$V_{célula}$ = voltaje de la celda

Por lo tanto, la eficiencia del electrolizador de agua puede ser calculada con cualquier densidad de corriente. Dado que se opera en bajas densidades de corriente a bajas tensiones, la eficiencia del electrolizador es mayor (Yin et al., 2018).

En la electrólisis del agua, la eficiencia de Faraday es uno de los factores a tener en cuenta para el análisis cuantitativo. La eficiencia de Faraday se puede definir como la relación entre el valor experimental de volumen de gas producido (hidrógeno u oxígeno) y el valor teórico calculado de volumen de gas, como se puede apreciar en la siguiente ecuación.

$$\eta_{faraday} = \frac{V_{H_2} (Producido)}{V_{H_2} (Calculado)}$$

El volumen teórico del gas se puede calcular según la segunda ley de Faraday, basada en la densidad de corriente, el tiempo de la electrólisis y el área del electrodo asumiendo una eficiencia de Faraday del 100%, como se muestra en la siguiente ecuación.

$$V_{H_2} = V_M(l) \left(\frac{10^3 ml}{l} \right) \left(\frac{t(60 s)}{min} \right) \left(\frac{I \left(\frac{C}{S} \right)}{2F(C.)} \right)$$

Donde V_{H_2} indica la producción de hidrógeno teórico, V_M es la expresión del gas ideal $\left(V_M = \frac{R(273+T)}{P} \right)$, R es la constante de gases ideales $\left(0.082 \frac{atm \cdot l}{K \cdot mol} \right)$, T es la temperatura, P la presión (atm), t es el tiempo (s), I es la corriente aplicada (A) y F es la constante de Faraday (96,485 C/mol).

3.3. Componentes de una celda de los electrolizadores PEM

Los componentes principales en las celdas de un electrolizador de membrana polimérica son los conjuntos membrana electrodo (MEAs), colectores de corriente (capas de difusión de gas o GDL) y las placas separadoras. Sin embargo, el corazón de la celda en la electrólisis es el MEA, que separa la celda en dos mitades (ánodo y cátodo). En la siguiente imagen (Fig. 21.) se puede apreciar de forma esquemática los componentes de un electrolizador PEM.

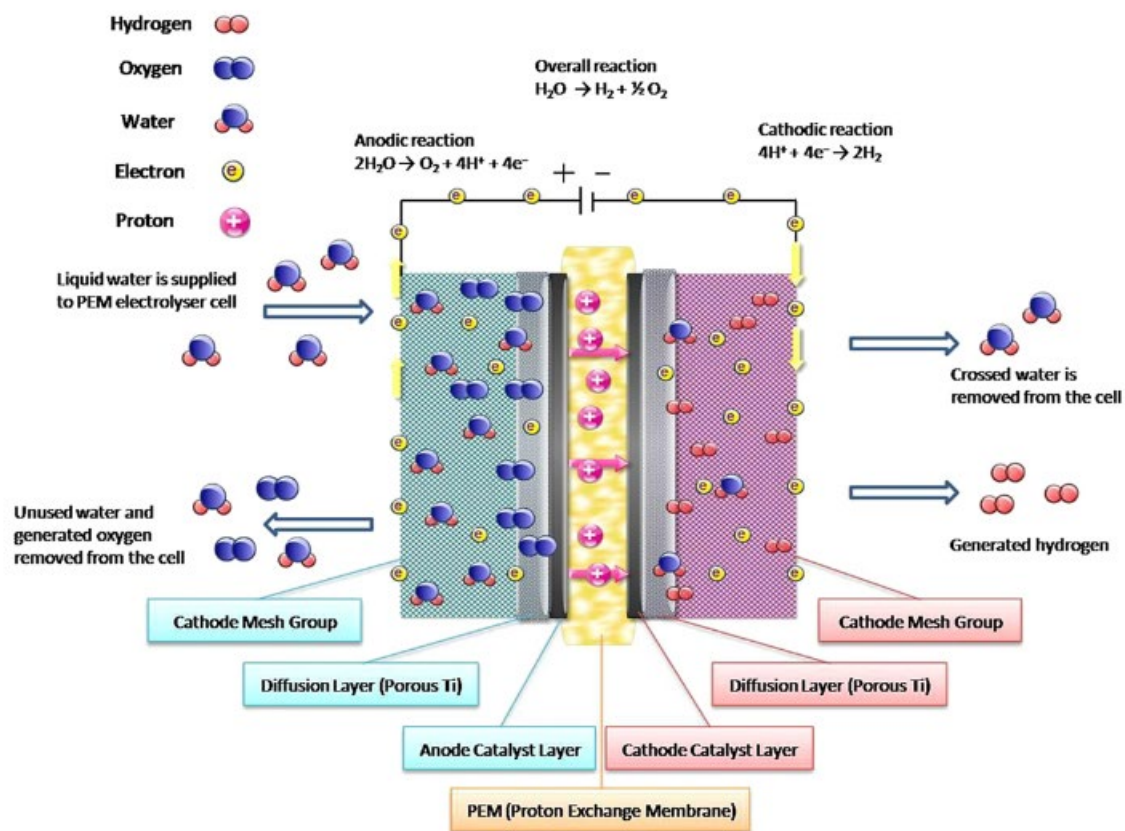


Fig. 21. Representación esquemática de los componentes de un electrolizador PEM (Li et al., 2020)

3.3.1. Conjunto membrana-electrodo (MEA)

Estos componentes consisten de una membrana, una solución ionómera y los electrocatalizadores del ánodo y cátodo, que representan el 24% del coste total de una celda (Fig. 22). La membrana es la columna vertebral de la celda de los electrolizadores de membrana polimérica, las más usadas son las membranas de polímero ácido perfluorosulfónico como el Nafion, Fumapem, Flemion y Aciplex (Millet et al. 2011). Estas membranas tienen unas distinguidas propiedades, como su gran resistencia, alta eficiencia y alta estabilidad oxidativa (es decir, alta resistencia a la oxidación), dimensionalmente estables a variaciones de temperatura, buena durabilidad y una gran conductividad protónica. Sin embargo, actualmente las membranas de Nafion (Nafion 115, 117 y 212) suelen usarse en electrolizadores de membrana polimérica debido a que las membranas de Nafion tienen grandes ventajas como la operación a mayores densidades de corriente (2 A/cm^2), gran durabilidad, alta

conductividad protónica y buena estabilidad mecánica (Carmo et al., 2013). Normalmente, los ensamblajes de membrana con electrodos son fabricados de diferentes métodos, pero la mayoría de las investigaciones se están concentrando en el método de las membranas con recubrimiento de catalizador (CCM). En este método, el compuesto acuoso del electrocatalizador es directamente recubierto en la superficie de la membrana y después prensado en caliente a una temperatura de 120° C y a una presión de 60 kg/cm^2 (Firtina et al., 2010). Los electrocatalizadores se utilizan para poder disminuir la energía de activación en la electrólisis del agua.

El compuesto homogéneo acuoso del electrocatalizador fue preparado utilizando cantidades apropiadas de electrocatalizadores junto a soluciones ionómeras (como el ionómero Nafion), isopropanol y agua seguidos de una sonicación (aplicación de la energía del sonido para agitar las partículas) durante 30 minutos. El añadido de la solución ionómera con las propiedades de transporte iónico en las capas catalíticas tiene dos diferentes efectos positivos en los electrodos en los electrolizadores PEM. El ionómero está promoviendo el transporte del protón desde las capas del electrodo hacia la membrana, incrementando así, la eficiencia de la celda haciendo que disminuyan las pérdidas óhmicas de la celda. Además, la solución ionómera actúa como una cubierta, lo que le da una estructura dimensional estable al catalizador y proporciona estabilidad mecánica y por ende, durabilidad a los electrodos (Xu & Scott, 2010). Por otra parte, con el aumento de contenido ionómero, se reduce la conductividad eléctrica, por lo que la optimización del contenido ionómero es necesaria.

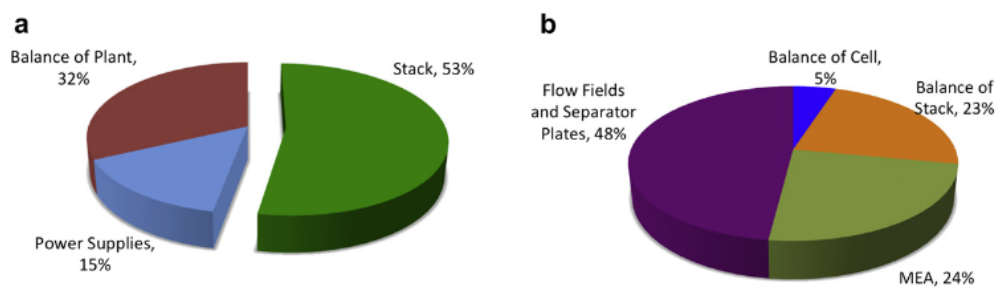


Fig. 22. Desglose del coste del sistema (a) y del stack (b) para un electrolizador PEM (Carmo et al., 2013)

3.3.2. Colectores de corriente

En la electrólisis del agua en los sistemas PEM, el agua es bombeada hacia el lado del ánodo de la celda, donde la reacción de evolución del oxígeno (OER) se acumula, el agua de alimentación viaja a través de las placas separadoras (separator plates) y se difunde por los colectores de corriente (current collectors). El agua de alimentación alcanza la superficie del electrodo y la molécula de agua se descompone en oxígeno, protones y electrones. El oxígeno es devuelto fuera de la celda siguiendo el siguiente camino: la superficie del electrodo, los colectores de corriente y después las placas separadoras. Los protones se mueven desde la superficie del electrodo del ánodo hacia el lado del cátodo a través de la membrana conductora de protones. Los electrones viajan desde los colectores de corriente, hacia las placas separadoras, y después hacia el lado del cátodo, después de llegar a la superficie del electrodo recombinados con los protones para dar hidrógeno. El hidrógeno obtenido sale de la celda a través de los colectores de corriente del cátodo y las placas separadoras.

Debido a lo anteriormente mencionado, los colectores de corriente juegan un papel importante en el mecanismo de los electrolizadores de membrana polimérica y la eficiencia de la celda. Los colectores de corriente deben tener resistencia a la corrosión, buena conductividad eléctrica debido al ambiente ácido, alto sobrepotencial y presencia de oxígeno. Este tipo de componente también proporciona buena resistencia mecánica a la membrana. Por otra parte, los colectores de corriente presentan una porosidad y volumen de poros optimizada debido a que los gases producidos deben ser efectivamente expulsados y el agua debe alcanzar los lugares catalíticos de la superficie del electrodo, por lo que es necesario unos colectores de corriente optimizados, los parámetros optimizados de los colectores de corriente se encuentran en la Fig. 23. Normalmente, en los electrolizadores de membrana polimérica, se utilizan placas porosas de titanio como colectores de corriente debido a que estos materiales tienen propiedades únicas como su buena conductividad eléctrica, estabilidad mecánica y resistencia a la corrosión bajo ácido medio (Grigoriev et al., 2009). Las placas porosas de titanio actúan como colectores de corriente y capas de difusión del gas (GDL) para ambos lados del

ensamblaje de membrana con los electrodos (MEA), estando anexados por unas placas bipolares por medio de unas juntas (gaskets). Los colectores de corriente se utilizan para permitir a la corriente eléctrica fluir entre los electrodos y las placas bipolares (Lædre et al., 2017). En diversos estudios, son también usadas las mallas (o también llamadas rejillas) de titanio, colectores de corriente de carbono y rejillas de acero inoxidable, aunque su rendimiento electroquímico es menor que con placas de titanio. En la imagen siguiente se pueden apreciar los parámetros de los colectores de corriente para los electrolizadores PEM (Fig 23.).

Thickness of current collectors	0.8–2 mm
Porosity	20–50%
Pore size	5–30 μm
Particle size	25–250 μm
Gas permeability	1×10^{-13} – $1 \times 10^{-11} \text{ m}^2$
Specific electric resistance	5–10 $\text{m}\Omega \cdot \text{cm}$

Fig. 23. Parámetros de los colectores de corriente en electrolizadores PEM (Carmo et al., 2013)

3.3.3. Placas separadoras

En los electrolizadores de membrana polimérica, las placas separadoras y los colectores de corriente son responsables del 48% (Fig. 22.) del coste total de la celda. La estructura superficial de las placas separadoras es esencial para los electrolizadores PEM, deben conducir el agua bombeada y los gases producidos fuera de la celda (Millet et al., 2011). Actualmente, las placas separadoras de los electrolizadores PEM, están hechas de titanio, acero inoxidable y grafito, aunque estos materiales presentan altos costes además de varios inconvenientes operacionales. Los materiales de titanio, normalmente, presentan una resistencia excepcional, alta conductividad térmica, baja permeabilidad y baja resistividad, pero en el lado del ánodo (oxígeno), los materiales de titanio se corroen y crece una capa de óxido inerte. Por lo tanto, disminuyen el rendimiento del electrolizador. Para abordar estos problemas y proteger las placas de titanio, se están estudiando recubrimientos de metal precioso y aleaciones. Este revestimiento disminuye drásticamente la corrosión, sin embargo, encarece al sistema en gran medida, por lo que, todavía quedan por delante retos en materia de investigación para poder obtener componentes cada vez con mejores prestaciones. En la siguiente imagen (Fig. 24.), se puede apreciar una visión general de los componentes de un electrolizador PEM.

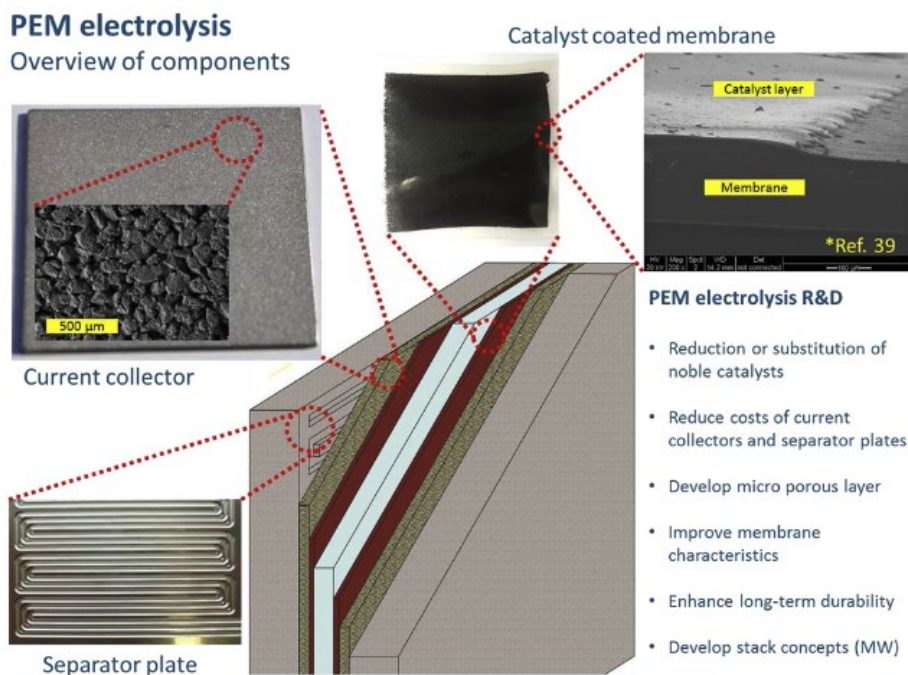


Fig. 24. Visión general de los componentes de un electrolizador PEM y descripción del I+D en dichos

electrolizadores (Carmo et al., 2013)

3.4. Aspectos generales a destacar

Habiendo comentado cada componente en particular, a continuación, nos centraremos en un enfoque general del electrolizador PEM y describiremos los aspectos tanto positivos como negativos de esta tecnología.

3.4.1. Aspectos positivos

Los electrolizadores PEM pueden operar a muy altas densidades de corriente, capaces de alcanzar valores superiores a $2 A/cm^2$, esto reduce los costes operacionales de la electrólisis. Las pérdidas óhmicas limitan el valor máximo alcanzable en las densidades de corriente, con una fina membrana es capaz de proporcionar una buena conductividad protónica ($0.1 \pm 0.02 S/cm$) (Slade et al., 2002) y alcanzar densidades de corriente más altas. La membrana polimérica permite un electrolito más fino que en el caso de los electrolizadores alcalinos.

La baja proporción de mezcla de gases de los electrolitos de membrana polimérica (produciendo hidrógeno con alta pureza), permite a los electrolizadores PEM trabajar bajo un ancho rango de potencia de entrada. Esto es debido a que el transporte de protones a través de la membrana responde rápidamente a la potencia de entrada, sin retrasarse por la inercia que caracteriza a los electrolitos líquidos. Como se comentó anteriormente, en los electrolizadores alcalinos operando a bajas cargas, la proporción de producción de hidrógeno y oxígeno se ve reducida, mientras que la permeabilidad del hidrógeno a través del diafragma permanece constante, produciendo una mayor concentración de hidrógeno en la zona del ánodo (donde se encuentra el oxígeno), creando así unas condiciones peligrosas y menos eficientes. En contraste a los electrolizadores alcalinos, en los PEM se cubre prácticamente todo el rango de densidad de potencia nominal (nominal power density) (entre el 10-100%). Se especula que los electrolizadores PEM podrían alcanzar valores superiores al 100% en este parámetro, donde esta densidad de potencia nominal es derivada de una densidad de corriente fija y su correspondiente tensión en la celda. Esto es debido a la baja permeabilidad del hidrógeno a través del Nafion (valores menores a $1,25 \times 10^4 cm^3/s/cm^2$ para el Nafion 117 en condiciones de presión estándar, a $80^\circ C$ y $2 mA/cm^2$) (Barbir, 2005).

Los electrolitos sólidos permiten un diseño del sistema compacto, con estructuras cuyas propiedades se destacan por ser resistentes, y donde se llegan a alcanzar altas presiones operacionales. Algunos modelos comerciales comentan que son capaces de alcanzar presiones de hasta 350 bar (Ayers et al., 2010). La alta presión de operación de un electrolizador de este tipo, tiene la ventaja de formar hidrógeno a altas presiones (algunas veces denominado compresión electroquímica) para el destinatario final, requiriendo, por lo tanto, menor energía para poder después comprimir y almacenar el hidrógeno. También disminuye el volumen de fase gaseosa en los electrodos, y, por ello, mejora significativamente la eliminación de gas producido, siguiendo la ley de difusión de Fick (Carmo et al., 2013). En una configuración de presión diferencial, solo el lado del cátodo (hidrógeno) se encuentra bajo presión, esto puede eliminar los peligros relacionados con el manejo de oxígeno presurizado y la posibilidad de autoignición del titanio en oxígeno (Bolobov, 2002). El aumento de presión minimiza la expansión y deshidratación de la membrana, preservando la integridad de la capa catalítica (Grigor'ev et al., 2001). El aumento en la presión de operación también resulta en unas mayores tensiones termodinámicas (100 mV cada dos órdenes de magnitud), aunque solo sufre una breve mejora en la eficiencia global, especialmente a altas densidades de corriente (Millet et al., 2011).

A continuación, en la siguiente imagen (Fig. 25.) se puede apreciar tanto los parámetros de un electrolizador de membrana polimérica actualizados a fecha de 2017 como los parámetros a los que aspira en el futuro cercano este tipo de electrolizadores.

Parameter	2017	Near future
Cell voltage level (V)	1.79	1.79
Current density (A/cm ²)	1.5	3
Power density (W/cm ²)	2.7	5.4
η_{cell} (LHV)	0.7	0.7
η_{system} (LHV)	0.6	0.6
Anode Ir. loading (mg/cm ²)	2	0.2
Cathode Pt. loading (mg/cm ²)	0.2	0.05
Ti. bipolar plate thickness (mm)	3	0.3
Membrane thickness (μ m)	200	50
Single cell format (cm ²)	500	1000
Stack lifetime (years)	7	10
BOP lifetime (years)	20	20

Fig. 25. Parámetros de los electrolizadores PEM a fecha de 2017 y los estimados en un futuro cercano (Bareiß et al., 2019)

3.4.2. Aspectos negativos

El hecho de trabajar a altas presiones operacionales presenta una serie de problemas en los electrolizadores PEM, como puede ser el fenómeno “cross-permeation”, que aumenta con la presión (Millet et al., 2011). Las presiones por encima de los 100 bar, requieren del uso de membranas más gruesas (por lo tanto más resistentes), y que los recombinadores internos de gas mantengan las concentraciones críticas (sobre todo de H_2 en O_2) bajo el umbral de seguridad (4 % volumen de H_2 en O_2) (Millet et al., 2011). La menor permeabilidad del gas a través de la membrana puede obtenerse incorporando diferentes grosores dentro de la membrana (Baglio et al., 2009), pero esto normalmente conduce hacia materiales menos conductores.

El régimen ácido y corrosivo proporcionado por la membrana polimérica requiere del uso de distintos materiales. Estos materiales deben, no sólo resistir las duras condiciones corrosivas que produce el bajo pH (pH~2), sino también mantener la alta tensión aplicada (~2 V), especialmente a altas densidades de corriente. La resistencia a la corrosión no sólo se aplica a los catalizadores utilizados, sino también a los colectores de corriente y a las placas separadoras. Sólo algunos materiales pueden ser seleccionados para poder funcionar en estas duras condiciones. Esto demandará el uso de materiales poco comunes y caros y componentes como catalizadores nobles (metales del grupo del platino como el Pt, Ir y Ru), colectores de corriente y placas separadoras basados en titanio.

El iridio tiene una limitación particular, debido a que es uno de los elementos más raros de encontrar en la corteza terrestre, teniendo una fracción másica general de 0.001 ppm en la roca de la corteza. Por el contrario, tanto el oro como el platino son 40 veces y 10 veces, respectivamente, más abundantes (Mitchell & Keays, 1981). Las principales fuentes comerciales del iridio se encuentran en la piroxenita y en un mineral llamado laurita, en Sudáfrica, además de pentlandita de las regiones mineras de níquel en Rusia y Canadá. La demanda de iridio ha crecido recientemente debido al uso en los crisoles utilizados para fabricar LEDs para televisiones, teléfonos móviles, tablets, y coches. A consecuencia de esto, era esperable que la gran entrada de los electrolizadores PEM al mercado afectase considerablemente la demanda del iridio y, como consecuencia, su precio. En la siguiente imagen (Fig. 26.), se puede apreciar tanto el precio histórico del iridio (donde se puede ver una gran subida que afecta a los años 2020-2021 debido, entre otros motivos a la gran demanda de dispositivos electrónicos y automóviles) y el desglose de la demanda de iridio en 2020.

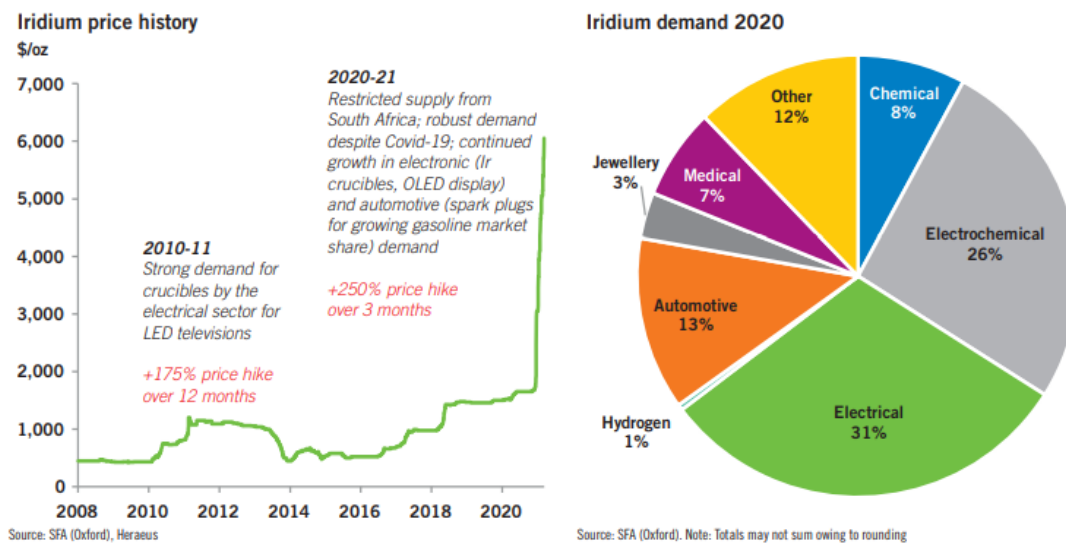


Fig. 26. A la izquierda: precio histórico del iridio. A la derecha: desglose de la demanda de iridio en 2020 (Market Spotlight: The future looks bright for iridium, 2021)

Los principales retos a los que se enfrentan los electrolizadores PEM en cuanto a investigación y desarrollo (I+D, o R&D), además de encontrarse en la Fig.24., se pueden resumir de la siguiente manera:

- Reducción y/o sustitución de catalizadores nobles por el alto precio que presentan.
- Aumentar la utilización catalizadora.
- Desarrollo de colectores de corriente y placas separadoras más baratas y con mayor resistencia a la corrosión.
- Mejoras en la estabilidad y durabilidad a largo plazo de los componentes.
- Mejoras en las características generales de las membranas.
- Desarrollo con respecto a los stacks (referente al rango de potencia)

4 ELECTROLIZADORES DE ÓXIDO SÓLIDO

Los electrolizadores de óxido sólido (SOEC) son el tipo de electrolizador más reciente entre los que estamos tratando en este trabajo, en 1980 fueron introducidos por Donitz y Erdle (Dönitz & Erdle, 1985). En estos electrolizadores, el cátodo se alimenta de agua y al recibir los electrones, forma iones oxígeno e hidrógeno. Los aniones se desplazan al ánodo mediante el electrolito donde se transforman en oxígeno.

Los electrolizadores SOEC se han ido desarrollando sobre todo en los últimos 15 años (Nechache et al., 2014). Esta tecnología, que opera a altas temperaturas entre 650°C y 1000°C (Laguna Bercero, 2012), puede reducir drásticamente la potencia necesaria para dividir el agua en hidrógeno, y así, aumentar considerablemente la eficiencia “power-to-hydrogen” (hasta $> 95\%_{HHV H_2}$) cuando el calor externo (150-180°C) es cedido al sistema para generar vapor (Seitz et al., 2017). Esta mejora en el rendimiento puede dar lugar a una reducción considerable en el coste del hidrógeno en la electrólisis (Seitz et al., 2017).

En el caso de los electrolizadores PEM y los alcalinos, la energía eléctrica es la única energía de entrada. No obstante, los sistemas SOEC aprovechan, además, una aportación de energía térmica, que puede ser suministrada a través de un sistema de energía renovable o de la energía nuclear.

Recientemente está aumentando el interés en los electrolizadores que trabajan a elevadas temperaturas (como son los electrolizadores de óxido sólido) y esto se debe a que, alcanzan una mayor eficiencia de conversión y que, además, requiriendo menor cantidad de electricidad con respecto al resto de tecnologías de electrólisis, la producción de hidrógeno obtenida por este sistema, se realiza a una velocidad de reacción química más alta. Por lo tanto, los electrolizadores SOEC presentan un rendimiento superior a al resto de electrolizadores. Varias de las propiedades que están relacionadas con este rendimiento, pueden ser tanto la estructura de la celda como las condiciones de operación de la misma. Aún gozando de tales ventajas, el hecho de trabajar con altas temperaturas de funcionamiento supone un verdadero inconveniente, sobre todo, en relación con los materiales a utilizar en esta tecnología, ya que se necesitan de materiales que soporten dichas temperaturas, lo que encarece aún más el precio de los SOEC.

Las dos estructuras más importantes del SOEC consideradas a día de hoy son la celda soportada en electrolito (“electrolyte-supported cell” o ESC) y la celda soportada en el cátodo (“cathode-supported cell” o CSC). Estas dos tecnologías se distinguen por la capa de mayor grosor que proporciona soporte mecánico a la celda (Nechache & Hody, 2021). Por lo tanto, un ESC tiene un electrolito grueso, donde se depositan cátodo y ánodo delgados. Por otro lado, un CSC presenta un cátodo grueso, donde se depositan un electrolito y ánodo delgados. Esta discrepancia de grosores conduce a diferencias con respecto a temperaturas de operación y rendimientos entre otros parámetros. En la siguiente imagen (Fig. 27.) se puede apreciar la diferencia entre los dos tipos de estructuras utilizadas en los SOEC además de los materiales que utilizan en cada caso y que se tratarán en los apartados siguientes.

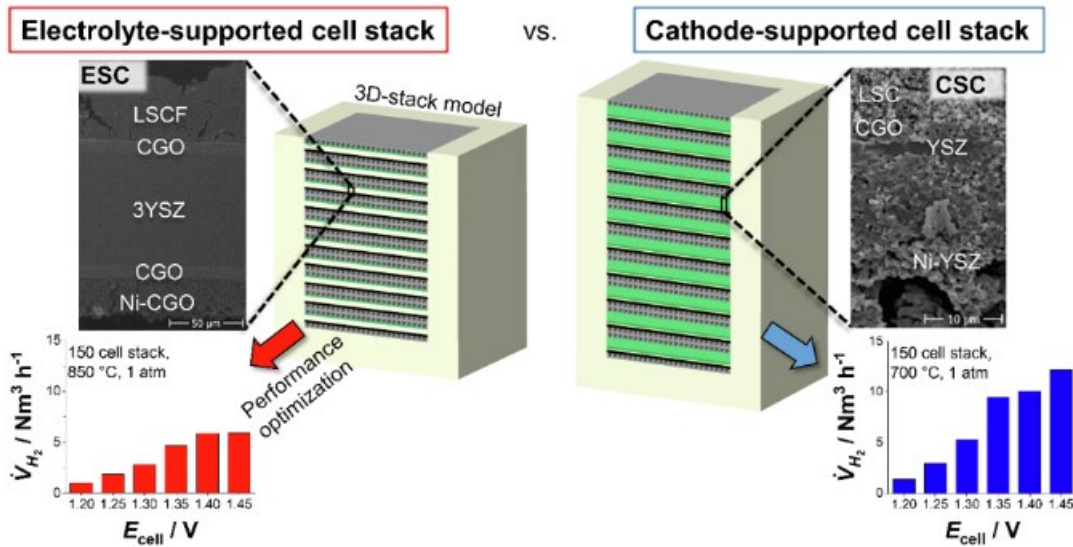


Fig. 27. Diferencia entre las estructuras ESC y CSC de un electrolizador SOEC, junto a los componentes utilizados en cada estructura (Wehrle et al., 2022)

Los SOEC parecen ser una tecnología a tener en cuenta en distintos mercados en el medio/largo plazo (2025-2030 en adelante), siendo algunos de estos mercados los siguientes:

- Producción de hidrógeno a gran escala gracias a su eficiencia cuando se puede aplicar calor externo.
- “Power-to-X” al acoplar SOEC con reactores químicos para producir varios combustibles/líquidos como el amoníaco, metanol y ácido fórmico.
- “Power-to-Power” gracias a la habilidad de operar de forma reversible SOFC/SOEC.

En la siguiente imagen (Fig. 28.) se puede apreciar un esquema de la tecnología SOEC comprendiendo desde su escala más pequeña, la microscópica, hasta la escala macroscópica. Donde ocurre desde la división de H_2O o incluso CO_2 en los electrodos de la celda del electrolizador SOEC, pasando por combinar varias celdas para formar un stack, hasta combinar diversos stack para dar lugar a plantas SOEC. De esta manera, si la electricidad introducida en estos electrolizadores, proviniese de fuentes renovables, podría ayudar en la descarbonización, por ejemplo, del sector industria como se puede ver en la imagen (Fig. 28.).

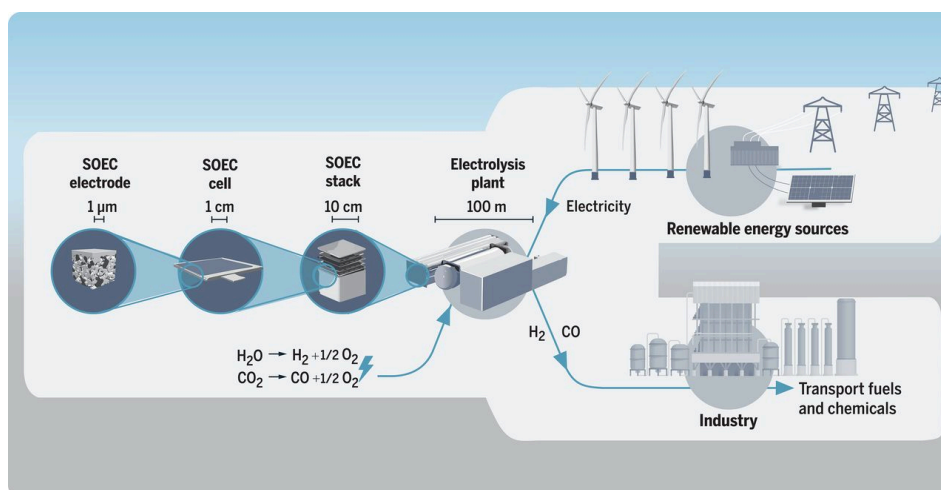


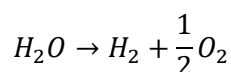
Fig. 28. Electrolizadores de óxido sólido: desde una escala microscópica a macroscópica (Hauch et al., 2020)

Además, los SOEC muestra una gran flexibilidad ya que pueden ser considerados tanto para descentralizar la producción de hidrógeno cerca del usuario final, como para centralizar la producción en masa en países con gran potencial renovable. Una de las claves de estos electrolizadores en materia de flexibilidad reside en la habilidad de producir distintos gases (syngas por co-electrólisis de $H_2O + CO_2$, CO por electrólisis de CO_2 , etc).

Sin embargo, los retos de I+D permanecen, al encontrarse esta tecnología mucho más limitada en vida útil que los electrolizadores de membrana polimérica y los alcalinos, con una vida útil estimada entre 2-3 años, mientras que los electrolizadores PEM y los alcalinos se encuentran en un rango entre 10 y 20 años respectivamente (Parra & Patel, 2016).

4.1. Principio de funcionamiento de electrolizadores SOEC

Como el resto de los electrolizadores, los de óxido sólido también tienen como función principal dividir las moléculas de agua en moléculas de hidrógeno y oxígeno con ayuda de una fuente de energía eléctrica. Los mecanismos fundamentales que intervienen en el funcionamiento de la SOEC se muestran en la siguiente imagen (Fig. 29.). El cátodo poroso se alimenta de vapor. Cuando se aplica el potencial eléctrico necesario a la SOEC, las moléculas de agua se difunden hacia los lugares de reacción y se disocian para formar gas hidrógeno e iones de oxígeno en la interfaz cátodo-electrolito. El gas hidrógeno producido se difunde hacia la superficie del cátodo y se recoge. Los iones de oxígeno son transportados a través del denso electrolito hasta el ánodo. En el lado del ánodo, los iones de oxígeno se oxidan a gas oxígeno y el oxígeno producido se transporta a través de los poros del ánodo hasta la superficie del mismo. La reacción neta de la SOEC puede escribirse como:



La demanda de energía total (ΔH) para la producción de hidrógeno de los SOEC, puede ser expresada de la siguiente manera:

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S$$

donde ΔG es la demanda de energía eléctrica (variación de energía libre de Gibson) y $T\Delta S$ es la demanda de energía térmica ($J/mol H_2$). La Fig. 30. muestra las demandas de energía calculadas con temperaturas variables. Un aumento de la temperatura de funcionamiento disminuye la demanda de energía eléctrica y aumenta la demanda de energía térmica considerablemente. La demanda de energía total es insensitiva a la temperatura de operación. Por lo tanto, las altas temperaturas de los SOEC suponen una ventaja ya que proporcionan más oportunidades para utilizar el calor residual industrial para la producción de hidrógeno.

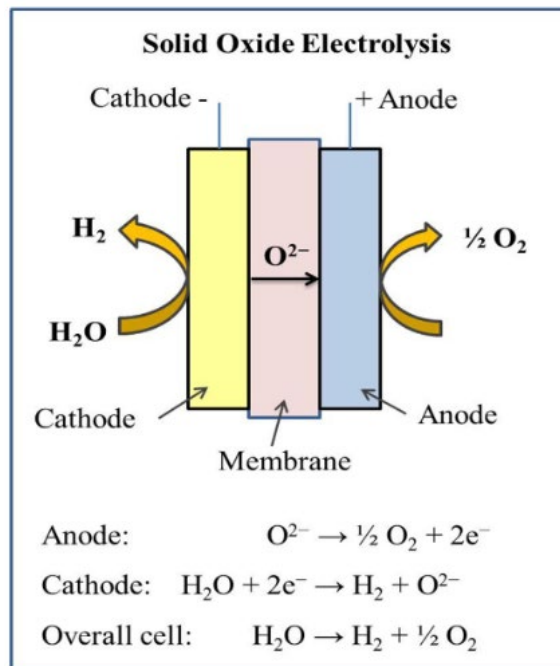


Fig. 29. Representación esquemática de un electrolizador de óxido sólido (Shiva Kumar & Himabindu, 2019)

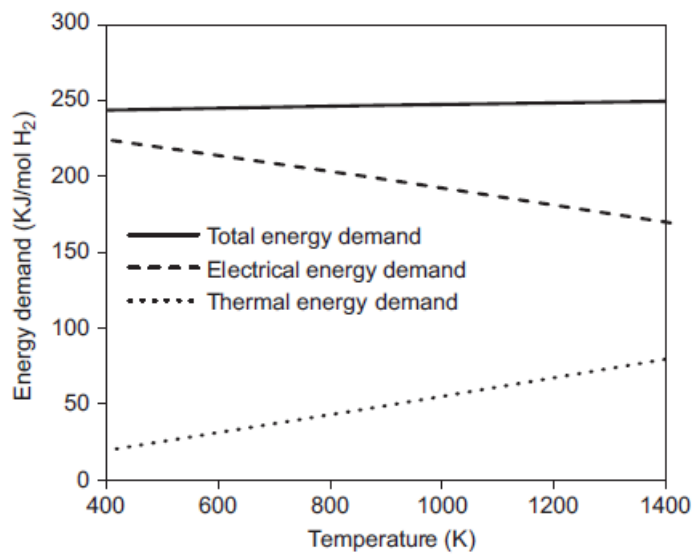


Fig. 30. Demanda de energía calculada para un electrolizador SOEC con respecto a una variación de temperaturas (NI et al., 2008)

4.2. Componentes de una celda de electrolizadores SOEC

Una celda de electrolizadores de óxido sólido (SOEC) está constituida normalmente por cuatro capas: el electrodo de hidrógeno (o de vapor), el electrolito, el electrodo de oxígeno (o aire) y la capa intermedia entre el electrodo de oxígeno y el electrolito (también llamada “barrier layer” o capa barrera). El interconector también es un elemento importante que puede ser considerado como una capa en un stack de celdas (> 2 celdas). En la siguiente imagen (Fig. 31.) se puede apreciar un esquema de los componentes que componen un electrolizador de óxido sólido.

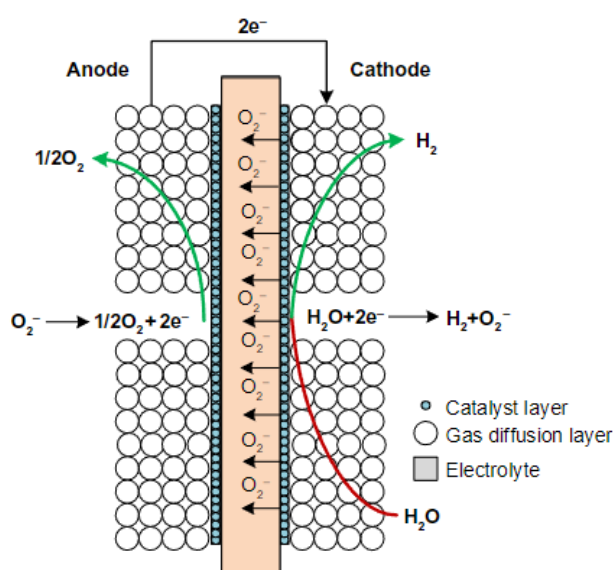


Fig. 31. Representación esquemática de una celda de electrolizadores de óxido sólido (Keçebaş et al., 2019)

4.2.1. Electrolito

El electrolito es la capa central de un SOEC que determina la composición de las capas circundantes (electrodo de hidrógeno, electrodo de oxígeno y la capa intermedia). El electrolito debe ser un gran conductor para que los iones (iones oxígeno O^{2-} en el caso de los SOEC) permitan un buen rendimiento, aislando eléctricamente para evitar la conducción electrónica y ser lo suficientemente densos para evitar el transporte de gases entre los dos electrodos (Nechache et al., 2014). Por otro lado, la resistencia mecánica además de la estabilidad térmica y química del material son críticas para asegurar la durabilidad del sistema (Jiang, 2019). El material utilizado a día de hoy, es la circonia estabilizada con itria (yttria-stabilized zirconia o YSZ), y especialmente dopado con itria al 8 mol % (8YSZ), una cerámica con base de óxido de circonio (estructura cúbica de cristal estabilizada con la adición de itria). 8YSZ muestra un rendimiento bueno y estable con el tiempo en el rango típico de temperaturas que se dan en los SOEC (700-850°C) gracias a su alta conductividad iónica ($10^{-2} - 10^{-1} S/cm$) asociadas con las buenas estabilidades térmicas y químicas que comentamos anteriormente (Laguna Bercero, 2012). La ceria dopada con gadolinio (“gadolinium-doped ceria”, CGO o GDC) se está utilizando como material para el electrolito debido a su gran conductividad iónica, aunque su alta temperatura de sinterizado ($\sim 1500^\circ C$) sigue siendo un reto a solucionar, ya que restringe posibilidades con respecto al “co-sintering” (Nechache et al, 2014).

4.2.2. Electrodo de hidrógeno

El electrodo de hidrógeno (electrodo de H₂) es el lugar donde el vapor es electroquímicamente reducido a hidrógeno. Esta reacción tiene lugar cerca de la fase intermedia entre el electrolito y el electrodo (entre unos ~5-10 μm) en lugares donde la fase eléctrica (conducción de electrones), la fase iónica (conducción O²⁻) y la fase gaseosa (suministro de vapor y salida del hidrógeno) se cruzan, llamada el límite de fase triple (“triple phase boundaries”, TPBs). Por lo tanto, el material del electrodo de hidrógeno debe ser un conductor poroso electrónico-iónico. El estado del arte en cuanto a los materiales de este electrodo de hidrógeno, es un material cerámico-metálico (cermet) compuesto del YSZ mencionado en el apartado del electrolito, además de níquel, que es un catalizador de metal no precioso con gran conductividad electrónica (Laguna Bercero, 2012). Suele ser denominado también como Ni-YSZ. El Ni-CGO es el material del electrodo usado normalmente en los electrolitos CGO (Nechache et al, 2014).

4.2.3. Electrodo de oxígeno

El electrodo de oxígeno (electrodo de O₂) es el lugar donde los iones O²⁻ son oxidados a oxígeno, principalmente en las primeras micras que se encuentran más cerca de la fase entre el electrodo y el electrolito. Un buen material para este tipo de electrodo debe incluir una alta conductividad tanto iónica como electrónica además de excelente actividad electrocatalítica junto a compatibilidades químicas y térmicas con respecto al electrolito a lo largo del tiempo (Laguna Bercero, 2012). Este último punto es particularmente complicado de alcanzar. Esto explica porqué una capa intermedia entre el electrodo de oxígeno y el electrolito es necesaria por lo general. Las perovskitas basadas en cobalto y dopadas con estroncio, suelen utilizarse como materiales para el electrodo de oxígeno debido a su alto rendimiento electrocatalítico. El estado del arte en estos electrodos de oxígeno son los materiales de perovskitas (La,Sr)(Co,Fe) basados en O₃ y basados en $La_{0,8}Sr_{0,2}MnO_{3-\delta}$ con microestructuras optimizadas para reducir la resistencia a la polarización y aumentar la durabilidad (Nechache et al., 2014). LSCF es un material conductor mixto iónico y electrónico (MIEC) que presenta una alta conductividad eléctrica e iónica (10^2 y 10^{-2} S/cm a 800°C respectivamente) junto a unas altas propiedades de difusión de oxígeno (coeficientes de difusión de oxígeno y de intercambio de oxígeno en la superficie), alcanzando actividades electrocatalíticas superiores (Jiang, 2019). LSM está considerado como un material que sirve de referencia debido a sus estabilidades químicas y térmicas además de su rendimiento aceptable (Laguna Bercero, 2012).

4.2.4. Capa intermedia

Como se ha mencionado anteriormente, es particularmente complicado encontrar materiales compatibles para el electrodo de oxígeno y el electrolito. Por supuesto, los electrodos de oxígeno basados en cobalto muestran un mayor coeficiente de expansión térmico (TEC) comparado con los electrolitos YSZ, lo que significa un desajuste térmico importante que puede debilitar tanto el proceso de transferencia de masa como el intercambio de carga, llevando a una mayor resistencia óhmica (Laguna Bercero, 2012). Además, el cobalto es un elemento con un coste relativamente alto que puede ser volátil durante procesos de sinterizado a altas temperaturas (Tian et al., 2018). Por otra parte, el elemento estroncio, puede ser fácilmente segregado durante la operación, llevando a una disminución significativa de su rendimiento y a una gran degradación (Zheng et al., 2018). Por lo tanto, para mitigar estos problemas, se suele añadir una capa intermedia (o capa barrera, “barrier layer”) entre el electrodo de oxígeno y el electrolito actuando como una capa de transición para permitir una buena compatibilidad térmica y evitar interacciones químicas (migración de elementos) mientras se asegura una buena conductividad iónica. El óxido de cerio dopado con gadolinio (CGO o GDC) y el cerio dopado con itrio (YDC) son materiales que se suelen utilizar (Nechache et al., 2014). Además, existe otro enfoque que se suele utilizar, usando un material composite como electrodo de oxígeno que incluye el material del electrolito, por ejemplo LSM-YSZ, así evadiendo el uso de una capa intermedia (Nechache et al., 2014). Este último enfoque es posible para materiales de electrodo de oxígeno que son químicamente estables con respecto al material del electrolito, aunque no es el caso entre LSCF y YSZ debido a los problemas de segregación del estroncio como puede verse en el siguiente estudio (Laguna Bercero, 2012).

4.2.5. Interconector

El interconector es un elemento que juega un papel importante en el apilamiento (“stacking”) de las celdas de los SOECs. Esta capa metálica conecta las celdas individuales en un stack. Este elemento actúa, no sólo como un colector de corriente completando el circuito del sistema electroquímico, sino también como una barrera física separando las capas del electrodo de hidrógeno y el electrodo de oxígeno entre dos celdas adyacentes (Fu et al., 2008). Además, un interconector debe cumplir los siguientes requisitos técnicos: altas conductividades eléctricas y térmicas, estabilidad a altas temperaturas (normalmente en el rango de 600-900°C), formación de una capa densa de óxido de baja resistividad en las zonas de oxidación y reducción, y un TEC similar al de la celda (Grolig et al., 2019). Los materiales más utilizados normalmente para los interconectores están basados en acero inoxidable con alto contenido en cromo o en aleaciones de cromo fabricadas por pulvimetalurgia. CFY y CrFe5 son ejemplos notorios (Coquoz et al., 2019). Para ambos tipos de materiales, los óxidos de cromo se forman cuando se operan a altas temperaturas, impidiendo la conocida “ruptura de la oxidación” (breakaway oxidation) (Grolig et al., 2019). La evaporación del cromo también ocurre normalmente en las operaciones de los SOEC/SOFC con potenciales efectos negativos en el rendimiento y la durabilidad del stack (Laguna Bercero, 2012).

En la siguiente imagen (Fig. 32.) se muestra una imagen microscópica de la constitución de una celda soportada en electrolito para un electrolizador SOEC. En ella se puede apreciar, desde abajo hacia arriba: un electrodo de hidrógeno (tanto el funcional como el soporte) de Ni-YSZ, un electrolito de YSZ, una capa intermedia de YDC y un electrodo de oxígeno de LSCF.

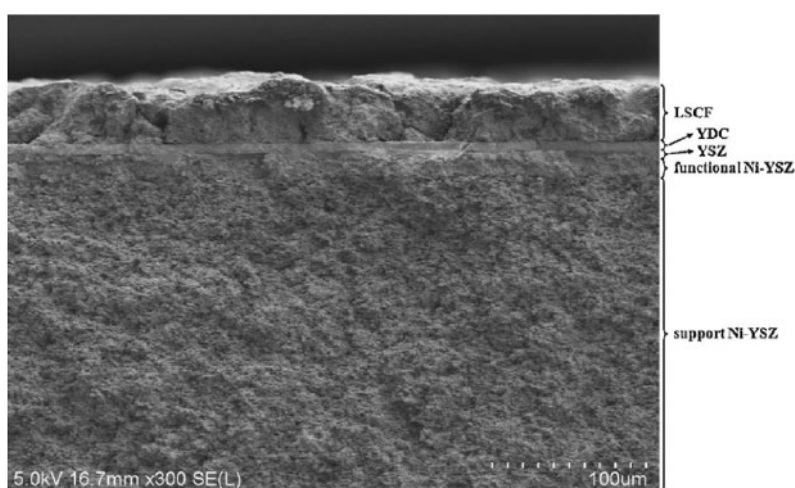


Fig. 32. Imagen al microscopio de las diferentes capas y sus materiales que componen un electrolizador SOEC del tipo celda soportada en electrolito (Nechache & Hody, 2021)

4.3. Aspectos generales a destacar

A continuación, se explicarán brevemente distintos aspectos generales de los electrolizadores SOEC, como son sus posibles mejoras relativas a diferentes aspectos (durabilidad, materiales y robustez), además de hablar del futuro que le espera a esta tecnología.

4.3.1. Mejoras en los electrolizadores SOEC

4.3.1.1. Durabilidad

Una sola celda de electrólisis de óxido sólido de 100 cm² que funciona a 0,8 A/cm² produce aproximadamente 30 litros de gas (H_2 , CO) por hora. Para aumentar la capacidad de producción, las celdas de electrólisis se conectan en serie y se ensamblan en stacks. Estos stacks suelen contener entre 30 y 100 celdas, lo que se traduce en una producción de 1 a 3 Nm³ de gas (90 a 270 g de H_2) por hora. Aquí, Nm³ se refiere a metros cúbicos de gas en condiciones normales (0°C, 1 atm). El rendimiento electroquímico de los stacks de SOEC viene determinado no sólo por la actividad de las celdas, sino también por el rendimiento de otros componentes del stack: interconexiones metálicas, sellados de vidrio, canales de flujo. Las propiedades de cada uno de estos componentes cambian durante el funcionamiento a largo plazo (las interconexiones se corroen y se deslizan, el vidrio se cristaliza, los electrodos se ensucian y acumulan impurezas, etc.), y los componentes interactúan energéticamente; por lo tanto, las mejoras demostradas en el nivel de los componentes individuales no conducen necesariamente a un mayor rendimiento en el nivel del stack. Sin embargo, también en este caso se han logrado avances sustanciales, como lo demuestra el aumento gradual del tiempo de prueba publicado (Fig. 33A) y el correspondiente descenso de las tasas de degradación (Fig. 33B). En 2011, la prueba de stack más larga reportada en la electrólisis de vapor duró menos de 6 meses, mientras que ahora se han demostrado experimentalmente tiempos de vida de stacks cercanos a los 2,5 años (Schefold et al., 2017). Sólo en los últimos 5 años se han notificado pruebas que superan las 1.000 horas para el CO_2 y la coelectrolisis, pero la brecha de durabilidad entre los diferentes modos de electrólisis se está cerrando rápidamente, a medida que se realizan más pruebas con el CO_2 . Los tiempos de prueba que superan un año en el modo de electrólisis seca de CO_2 sugieren que la SOEC es hoy en día, con diferencia, la tecnología más madura para la conversión electroquímica directa de CO_2 en CO (Küngas, 2020).

Los stacks de SOEC de última generación no sólo son menos propensos a sufrir fallos graves (pérdidas repentinas de rendimiento), sino que, en consonancia con los resultados a nivel de celda, los stacks también se degradan menos rápidamente que hace una década (Fig. 33B). En la mayoría de las pruebas realizadas, los índices de degradación se mantienen ahora por debajo del 1% por cada 1.000 horas, independientemente de si los stacks funcionan con vapor, CO_2 o en modo de coelectrolisis.

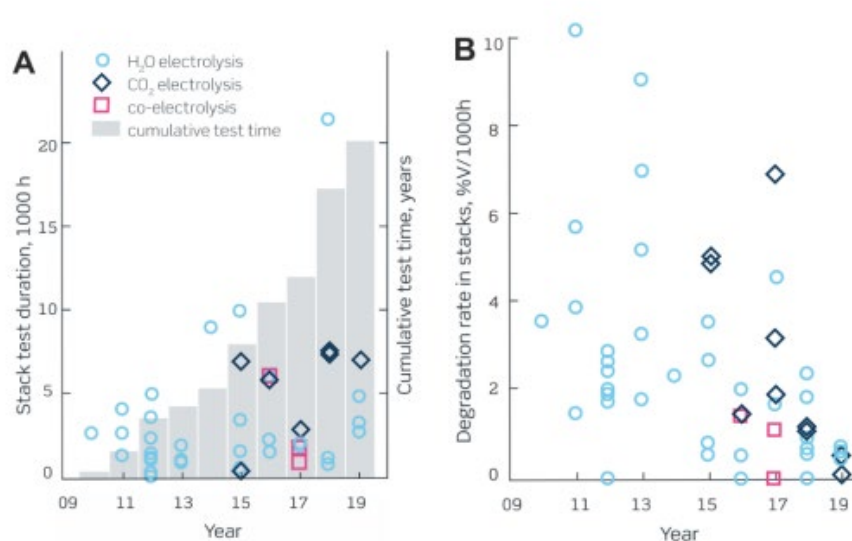


Fig. 33. Mejoras en la durabilidad del stack de un SOEC. (A) es el desarrollo con el tiempo de la duración de los test en stacks desde 2009 y (B) son las correspondientes tasas de degradación en el stack desde 2009 (Hauch et al., 2020)

4.3.1.2. Materiales

Los principales retos tecnológicos para una producción de hidrógeno eficiente y rentable con respecto a los materiales que se utilizan en estos electrolizadores son:

- El electrolito denso debe ser químicamente estable y tener una buena conductividad iónica con baja conducción electrónica para lograr una alta eficiencia de conversión de energía, ya que la presencia de conducción electrónica disminuirá la conducción iónica del electrolito y la eficiencia de corriente de la celda.
- El electrolito denso debe también ser hermético para eliminar cualquier posibilidad de recombinación de H₂ y O₂, pero debe ser lo más fino posible para minimizar el sobrepotencial óhmico, todo esto debiendo mantener su resistencia mecánica.
- En ambos electrodos se deben mitigar los problemas de degradación que ocurren durante un largo período de funcionamiento a altas densidades de corriente ($> 1 A/cm^2$).
- En ambos electrodos deben ser químicamente estables en los entornos altamente reductores/oxidantes y tener una buena conductividad electrónica.
- Los coeficientes de dilatación térmica de ambos electrodos deben ser cercanos a los del electrolito para evitar el fallo del material del electrolito debido a la excesiva tensión mecánica inducida por el desajuste de la dilatación térmica.
- En el electrodo de hidrógeno se deben tratar los problemas de aglomeración de níquel y el agotamiento del níquel.
- En el electrodo de oxígeno se deben limitar los problemas de la migración de elementos (estroncio, cobalto, etc.), la delaminación en la interfaz electrolito/electrodo y la aparición de grietas.
- En la capa intermedia se debe garantizar la compatibilidad físico-química con los materiales del electrolito y del electrodo para permitir un rendimiento aceptable en operaciones a largo plazo.
- En el interconector se deben reducir los problemas de resistencia mecánica, los problemas de degradación (coquización, grietas, delaminación) debidos a la interacción química con las atmósferas de gas reductoras/oxidativas y los materiales del electrodo.

- Los materiales de interconexión son necesarios en las plantas de producción de hidrógeno a gran escala, por lo que, estos materiales deben ser químicamente estables en los entornos de reducción/oxidación, ya que están expuestos al hidrógeno/vapor y al oxígeno simultáneamente.
- El coste de las materias primas y el coste de fabricación debe ser lo más bajo posible.

4.3.1.3. Robustez

Se necesita una tecnología de conversión de energía robusta y flexible para hacer frente a la amplia gama de condiciones de funcionamiento de los futuros escenarios energéticos. Históricamente, la tecnología SOEC ha tenido dificultades para demostrar su tolerancia, por ejemplo, a los ciclos térmicos (enfriamiento/calentamiento) y de parada de emergencia, pero esto ha cambiado recientemente. Los stacks basados en celdas con soporte cerámico pueden ahora soportar aproximadamente 150 ciclos térmicos (Brandon, 2017), mientras que los stacks basados en celdas con soporte metálico han demostrado que pueden soportar más de 2500 ciclos de este tipo (Boldrin & Brandon, 2019). De hecho, la tecnología SOEC ha madurado hasta el punto de que la falta de fiabilidad de los componentes del sistema (compresores, calentadores, fuentes de alimentación) distintos del stack, o simplemente los fallos de alimentación, se han convertido en la principal causa de las paradas del sistema (O'Brien et al., 2020). Aún así, prevalecen ciertas ideas erróneas: en primer lugar, que la fragilidad de las celdas cerámicas las hace inadecuadas para el funcionamiento presurizado y, en segundo lugar, que la SOEC no puede seguir la carga dinámica, por ejemplo, la producción intermitente de electricidad procedente de fuentes de energía renovables. Ambas afirmaciones han sido desmentidas por resultados recientes en diferentes estudios como (Posdziech et al., 2019) en respuesta al funcionamiento presurizado, y (Posdziech et al., 2019) con respecto al funcionamiento con carga dinámica.

4.3.1.4. Estado del arte y camino hacia la ampliación

La Agencia Internacional de Energías Renovables (IRENA), en cuanto al desarrollo de los electrolizadores SOEC, no se queda atrás, sino que proporciona una hoja de ruta junto con unos objetivos a cumplir para que siga mejorando esta tecnología. En la siguiente imagen (Fig. 8.), se proporciona, además del estado del arte en distintos aspectos de los electrolizadores SOEC, los objetivos a los que se pretende llegar gracias a la investigación enfocada en esta tecnología para el año 2050, a la misma vez que se expone el foco en I+D en el que se debe centrar para poder alcanzar dichos objetivos.

	2020	Target 2050	R&D focus
	Solid oxide electrolyzers		
Nominal current density	0.3-1 A/cm ²	> 2 A/cm ²	Electrolyte, electrodes
Voltage range (limits)	1.0-1.5 V	< 1.48 V	Catalysts
Operating temperature	700-850°C	< 600°C	Electrolyte
Cell pressure	1 bar	> 20 bar	Electrolyte, electrodes
Load range	30%-125%	0%-200%	Electrolyte, electrodes
H ₂ purity	99.9%	> 99.9999%	Electrolyte, electrodes
Voltage efficiency (LHV)	75%-85 %	> 85%	Catalysts
Electrical efficiency (stack)	35-50 kWh/Kg H ₂	< 35 kWh/Kg H ₂	Electrolyte, electrodes
Electrical efficiency (system)	40-50 kWh/Kg H ₂	< 40 kWh/Kg H ₂	Balance of plant
Lifetime (stack)	< 20 000 hours	80 000 hours	All
Stack unit size	5 kW	200 kW	All
Electrode area	200 cm ²	500 cm ²	All
Cold start (to nominal load)	> 600 minutes	< 300 minutes	Insulation (design)
Capital costs (stack) minimum 1 MW	> USD 2 000/kW	< USD 200/kW	Electrolyte, electrodes
Capital costs (system) minimum 1 MW	Unknown	< USD 300/kW	All

Fig. 34. Estado del arte, objetivos para el año 2050 y focos en I+D para alcanzar dichos objetivos con respecto a diferentes aspectos de la tecnología SOEC (IRENA. 2020)

Con respecto a la capacidad de producción de una planta SOEC, esta es directamente proporcional a la superficie activa total de los stacks de los electrolizadores, así como a la densidad de corriente aplicada. Los stacks de SOEC más modernos suelen tener huellas de celdas (área de electrodos activos) del orden de 100 cm²; sin embargo, se han producido y demostrado con éxito células con huellas de hasta 550 cm² (Wood et al., 2016). Los stack de SOEC con 100 o más células se están convirtiendo en algo habitual y se han propuesto diseños para stacks con 350 celdas (Wood et al., 2016). Se ha informado de densidades de corriente de hasta 3 A/cm² en stacks que utilizan celdas basadas en materiales SOEC convencionales (es decir, sin metales nobles), simplemente optimizando la microestructura del electrodo y las condiciones de ensayo (Wood et al., 2016). Un stack que combinara todas las mejoras enumeradas (550 cm², 3 A/cm², 350 celdas/stack) tendría una capacidad de producción de 240 Nm³/h de gas (21,6 kg H₂/h), es decir, un factor de 80 a 240 más que los stacks actuales. Aunque actualmente es hipotético, no hay obstáculos fundamentales que impidan la construcción de tales stacks.

4.3.1.5. Perspectiva de futuro a nivel de celda, stack y sistema

Esta tecnología durante los, relativamente, pocos años que lleva desarrollándose con respecto a las demás, ha pasado de la fase de I+D a la fase de demostración y ampliación y está a punto de ser comercializada. Sin embargo, la fase I+D de los SOEC no se ha detenido y es posible que se produzcan nuevas mejoras de rendimiento, probablemente tan grandes como las que se han tenido en cuenta en apartados anteriores, ya sea a nivel de celda, stack y sistema. A continuación, se muestra una imagen (Fig. 9.) en la que se exponen las propuestas generadas por el informe IRENA 2020 para mejorar el rendimiento en los electrolizadores SOEC, con la correspondiente dificultad que supone alcanzar dichas propuestas y el beneficio que se obtendría al lograrse.

	CHALLENGE	BENEFIT
1. Stabilise the chemical structure and compatibility of the electrodes	Moderate	Medium
2. Control the oxidation state of electrocatalysts on the oxygen side (anode) or nickel agglomeration	Moderate	Medium
3. Increase the electro catalytic activity of electrodes at lower temperatures	Moderate	Low
4. Solve challenges related to lanthanum manganite (LSM) or lanthanum ferrite (LSF) delamination from electrolyte	Moderate	High
5. Improve kinetics for hydrogen and oxygen evolution and maintain long-term stability	Difficult	High
6. Eliminate or reduce contamination issues related to silicon dioxide (SiO ₂) dissolution from stack sealants	Difficult	Medium
7. Eliminate thermal instability issues caused by an expansion coefficient mismatch between electrolytes and electrodes	Difficult	High
8. Scaling up of stack components towards larger stack MW units	Difficult	High

Fig. 35. Propuestas realizadas por el informe IRENA 2020 para mejorar el rendimiento en los electrolizadores SOEC (IRENA, 2020)

Con respecto a las mejoras de rendimiento a nivel de celda, se ha podido comprobar que el rendimiento inicial se ha multiplicado por 2,5 y la tasa de degradación se ha reducido considerablemente en los últimos 15 años (Hauch et al., 2020). Si sólo hubiera fondos para la I+D de una sola parte de la celda, sería mejor invertirlos en el desarrollo de un electrodo de combustible aún más robusto y estable a largo plazo. Proyectando los próximos años de I+D sobre el electrodo de combustible, la tarea principal será desarrollar una estructura de electrodo robusta que impida la migración de níquel e, idealmente, un electrodo tolerante a las impurezas para el que pueda evitarse la deposición de carbono; sin embargo, el problema de la deposición de carbono y la degradación inducida por las impurezas puede evitarse en gran medida mediante la purificación de la materia prima del gas y la elección adecuada de las condiciones de funcionamiento a nivel del sistema, dejando la migración de níquel como el problema clave a resolver. Los trabajos ya iniciados sobre la nanoestructuración, así como los ejemplos de adiciones de dopante(s) para anclar las partículas de Ni, son prometedores (Law & Sofie, 2011). Además, los electrodos diseñados por exsolución en titanatos con estructura de perovskita (por ejemplo, óxidos de La-Co-Ni-Ti u óxidos de La-Sr-Ti con exsolución in situ de nanopartículas de óxido de Mn, Cr y/o Ni) podrían ser futuras rutas viables para mitigar la migración de Ni y producir electrodos carbótolerantes (Wang et al., 2019). Asimismo, los electrodos de combustible basados en óxidos de Sr-Fe-Mo dopados con nanopartículas infiltradas podrían ser sustitutos alternativos de la Ni-YSZ comúnmente utilizada (Lv, 2019).

A nivel de stack, la mejora de la durabilidad y la reducción del coste han sido los temas principales en la tecnología de óxidos sólidos desde que se demostraron los primeros electrolizadores de este tipo en la década de 1980 (Hauch et al., 2020). En el futuro, la propiedad principal referente al rendimiento que debe maximizarse no debería ser la durabilidad (expresada en horas), sino la cantidad de gas producida durante la vida útil del stack (Küngas et al., 2019). De este modo, se podrían comparar los stacks que funcionan en condiciones muy diferentes (corriente baja o alta, funcionamiento dinámico o constante). Los SOEC no se convertirán en la tecnología de electrólisis por excelencia a menos que el coste total por 1 kg de H_2 producido (también llamado “total cost of ownership”) se reduzca a un nivel inferior al que pueden alcanzar los

electrolizadores alcalinos o PEM.

En cuanto al equilibrio de la planta/sistema, la fiabilidad de los componentes distintos del stack sigue siendo un reto. Como se ha señalado anteriormente, los fallos del stack rara vez inician paradas del sistema (Posdziech et al., 2019). Por lo tanto, es necesario prestar atención a la adaptación y maduración de los componentes del balance de la planta para los sistemas SOEC.

5 COMPARACIÓN DE ELECTROLIZADORES Y PERSPECTIVAS DE MERCADO

Como se ha podido apreciar en los anteriores apartados, tanto los electrolizadores alcalinos, los de membrana polimérica y los de óxido sólido presentan una serie de características por las cuales están llamando la atención de la comunidad científica. Tanto es así que, están siendo considerados como serias alternativas viables para ayudar a descarbonizar el mercado energético. Aunque trabajen todos bajo la denominación de electrolizadores y tengan ciertas similitudes en varios aspectos, estos tres tipos de tecnología presentan diferentes características que las hacen más propensas a ser utilizadas en unas situaciones u otras. En este apartado, se procederá a comparar estos tres tipos de electrolizadores en distintos aspectos a la misma vez que se comentarán aspectos referentes a la electrólisis a nivel de mercado para tener una visión general sobre ello.

En primer lugar, se pondrá en contexto hablando de los mercados y costes de la electrólisis del hidrógeno, siguiendo con la caracterización de cada tipo de electrolizador en este campo. Tras haber visto las diferencias que suponen en dicho campo, se comentará sobre el resto de diferencias que tienen entre sí, comparando estas tres tecnologías.

5.1. Perspectivas de mercado de la producción de hidrógeno

Se ha podido comprobar que el hidrógeno está experimentando un crecimiento importante. La estrategia de hidrógeno de la Unión Europea para 2020 ha tenido parte en esto, ya que supuso un cambio en el compromiso con la tecnología, estableciendo un objetivo de 40 GW de electrolizadores instalados durante la próxima década (European Commission, 2020).

Para que estos planes se materialicen y el hidrógeno se integre en el sistema energético mundial, es fundamental que el hidrógeno sea competitivo en cuanto a costes frente a las tecnologías existentes. Los dos factores más importantes del coste del hidrógeno son el coste de capital (CAPEX) del electrolizador y el coste de la electricidad (OPEX). Ambos costes varían mucho entre regiones, entre tecnologías y a lo largo del tiempo.

En este apartado se revisan los mercados del hidrógeno y la previsión de crecimiento de la industria. Se centra en los costes de capital actuales de los dispositivos de electrólisis y en la influencia de los componentes y las fases de fabricación. Se revisa la evolución prevista de los costes de capital a lo largo del tiempo y se estudian los factores que podrían reducir los costes. Por último, se presenta el coste nivelado de la producción de hidrógeno, que tiene en cuenta todos los costes de capital y de funcionamiento.

La electrólisis sólo proporciona alrededor del 2% de la producción mundial de hidrógeno según el informe de la IEA para el G20 en Japón, es decir, unos 7 millones de toneladas al año (IEA, 2019). La Fig. 36. muestra la capacidad mundial instalada de los electrolizadores a lo largo del tiempo y las proyecciones a corto plazo de de varias fuentes. La capacidad mundial ha crecido rápidamente en la última década, con una media del 32% anual desde 2010. La tecnología alcalina fue la tecnología más madura, con más del 90% de la capacidad mundial en 2010. Sin embargo, el crecimiento desde entonces ha sido solo del 19% al año, mientras que la capacidad de las PEM ha crecido un 80% al año, superando la capacidad instalada de las alcalinas en 2019. Aurora identifica más de 200 GW de nuevos proyectos de electrólisis previstos para 2040 (Aurora Energy Research, 2021), de los cuales el 85% se encuentra en Europa. Esto sugiere que el mercado se acelerará durante la próxima década, con un crecimiento anual del 75%.

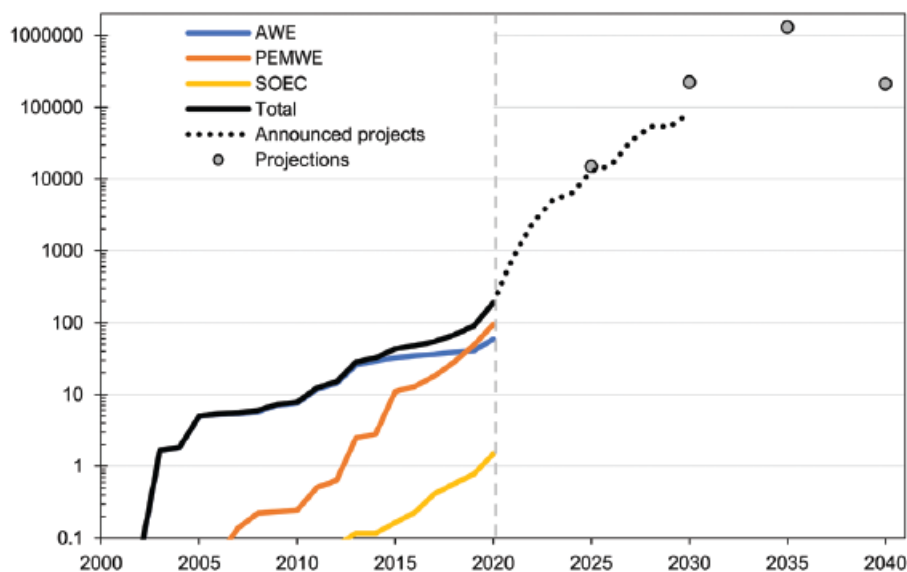


Fig. 36. Capacidad instalada acumulada de electrolizadores dividido por cada tecnología y su proyección (Chatenet et al., 2022)

Los mercados potenciales del hidrógeno están cambiando, a medida que se intensifica la competencia de otras tecnologías bajas en carbono. En décadas anteriores, los vehículos de pasajeros (Pollet et al., 2019) y los sistemas de calefacción doméstica (Dodds et al., 2015) se consideraban los principales sectores a los que podía llegar el hidrógeno. Actualmente, se considera que sus perspectivas están disminuyendo, ya que los vehículos eléctricos de batería (IEA, 2021) y las bombas de calor eléctricas (Staffell et al., 2012) han ganado terreno en la transición hacia el abandono de los combustibles fósiles.

Sin embargo, el papel del hidrógeno es menos discutido en la descarbonización de sectores industriales específicos (por ejemplo, fertilizantes y refinerías), en el transporte pesado (transporte marítimo, aviación, camiones y autobuses) y especialmente en el almacenamiento de electricidad de larga duración.

En cuanto a los principales fabricantes de electrolizadores, el mercado mundial de estas tecnologías está relativamente concentrado. Buttler & Spliethoff estudiaron el mercado en 2018 y encontraron solo 33 proveedores medianos y grandes en total: 20 proveedores de AWE, 12 de PEMWE y 1 de SOEC (Pizzutilo et al., 2016). Se espera que esta situación pueda cambiar en el futuro, ya que el mercado es dinámico. En la siguiente imagen (Fig. 2.) se enumeran algunos ejemplos actuales de estas empresas destacados por tecnología.

AWE	PEMWE	SOEC
Asahi Kasei (Japan)	Cummins (US)*	Ceres (UK)
John Cockerill (France/Belgium)	Elogen (Germany)	Haldor Tøpsoe (Denmark)
McPhy (France)	ITM Power (UK)	Sunfire (Germany)
Teledyne (US)	NEL (Norway)*	Toshiba (Japan)
Thyssenkrupp (Germany)	Siemens (Germany)	
Tianjin Mainland (China)		
Yangzhou Chungdean (China)		

*Also manufacture alkaline electrolyzers.

Fig. 37. Selección de varios fabricantes de electrolizadores actuales divididos por la tecnología que comercializan

5.1.1. Coste capital CAPEX de los electrolizadores en la actualidad

Referente al coste de capital actual de los electrolizadores, al igual que en muchas áreas del sector energético, este coste de capital desempeña un papel decisivo en la viabilidad económica general de la electrólisis del hidrógeno. El coste de los electrolizadores tendrá una importancia crítica para su éxito y su competitividad frente a otras vías de producción de hidrógeno y de otros combustibles con bajas emisiones de carbono. El

coste de los electrolizadores es relativamente difícil de cuantificar por cuatro razones:

- La tecnología se encuentra todavía en una fase temprana de desarrollo comercial (por lo que no se dispone de la cantidad de datos necesaria);
- Los costes difieren sustancialmente según la tecnología debido a los requisitos de diseño y materiales, así como a la madurez y escala de producción;
- Los precios varían mucho según el país donde son fabricados, con una gran disparidad entre China y el resto del mundo;
- Los precios cambian rápidamente a medida que los fabricantes aumentan su escala de producción.

Sin embargo, existen propias aproximaciones obtenidas a partir de estos cuatro puntos. Las estimaciones actuales de los costes de los electrolizadores varían en un orden de magnitud de 170 a 2.300 €/kW de capacidad. Los valores se diferencian por tipo de tecnología, con estimaciones para AWE de 170-1000 €/kW, PEMWE de 700-2000 €/kW y SOEC de alrededor de los 2000 €/kW. Destaca el coste mínimo de los electrolizadores alcalinos de 170 €/kW (200 \$/kW), valor citado en varias organizaciones en relación con las reclamaciones de coste de las recientes plantas de fabricación chinas. Todas estas estimaciones se pueden apreciar en la siguiente imagen (Fig.38.).

De la Fig. 3. se obtiene también que los costes han disminuido rápidamente en los últimos años. BNEF estima que el CAPEX de los electrolizadores a gran escala se redujo entre un 40 y un 50% en los cinco años hasta 2019. En concreto, los alcalinos cayeron de 2.000 a 1.200 \$/kW durante el periodo, mientras que los electrolizadores PEM cayeron de 2.800 a 1.400 \$/kW (Chatenet et al., 2022).

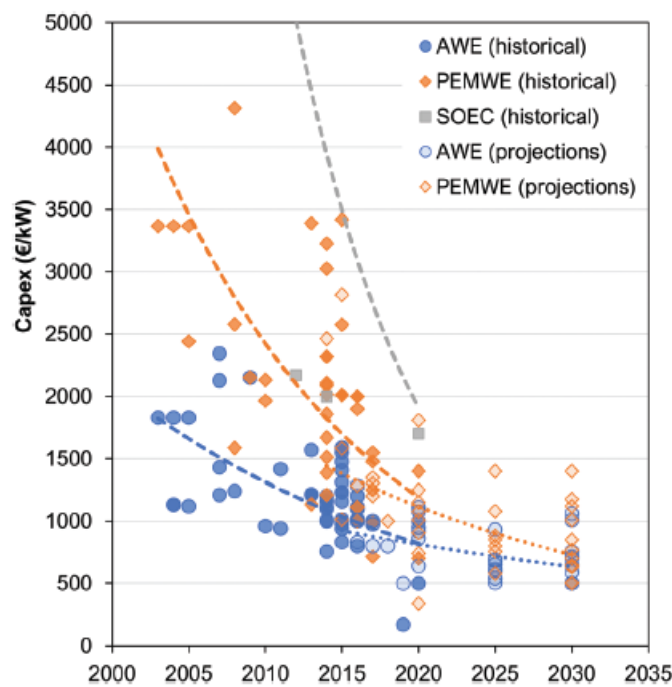


Fig. 158 Capex costs of electrolyzers, both historical and projections for alkaline, PEM and SOEC technologies. Data compiled from ref. 1903–1906.

Fig. 38. Coste de capital (o CAPEX) de los tres tipos de electrolizadores, tanto históricos como sus proyecciones (Chatenet et al., 2022)

Según los materiales y componentes del electrolizador, además del nivel de madurez de la tecnología (TRL), también puede llegar a variar el coste. Los electrolizadores AWE y PEMWE son tecnologías relativamente maduras, con varios productos disponibles comercialmente a precios conocidos. Sin embargo, la SOEC sólo superó 1 MW de capacidad instalada en 2019, por lo que una mayor variación e incertidumbre rodea sus costes.

Los sistemas de electrólisis no sólo consisten en el stack del electrolizador. En la siguiente imagen (Fig. 39) se puede apreciar, por ejemplo, un esquema correspondiente a un sistema de electrolizador PEM donde se muestra la gran cantidad de componentes que presentan estas tecnologías. Los equipos auxiliares, conocidos como balance de la planta (BoP), incluyen el acondicionamiento de la energía (transformador y rectificador para acondicionar el suministro de corriente continua), el tratamiento del agua (purificación y calentamiento) y el acondicionamiento del hidrógeno (separación, secado y presurización). Todos estos componentes son tecnologías maduras y se utilizan en una amplia gama de otras industrias y entornos.

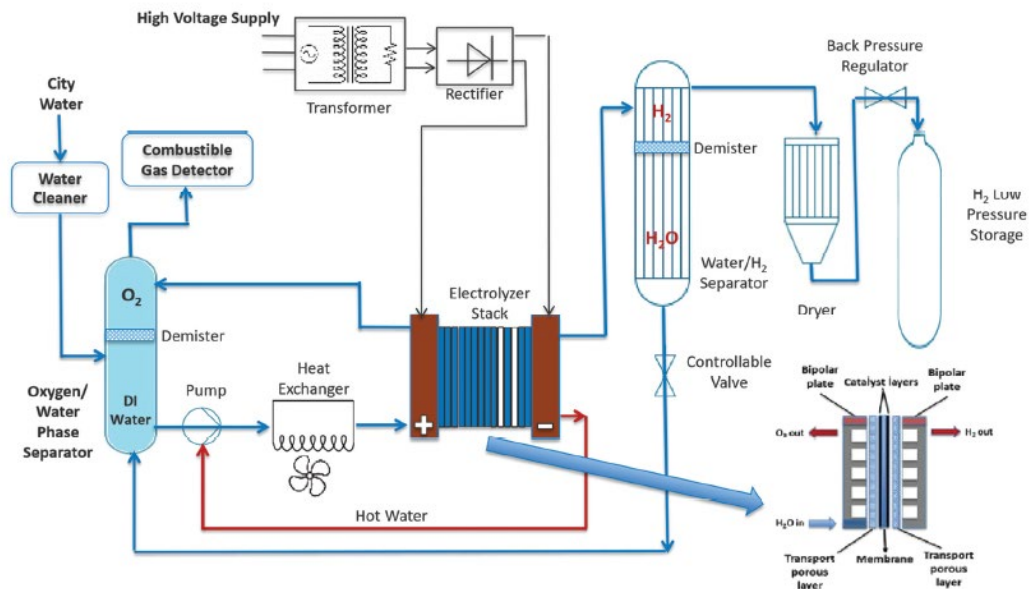


Fig. 39. Esquema global de un sistema PEMWE y sus componentes (Chatenet et al., 2022)

La contribución al coste del stack del electrolizador puede llegar a variar de gran manera, desde el 27% hasta el 64%. La Fig. 40. muestra un rango de estimaciones de diversos estudios sobre la contribución al CAPEX de diferentes componentes del electrolizador.

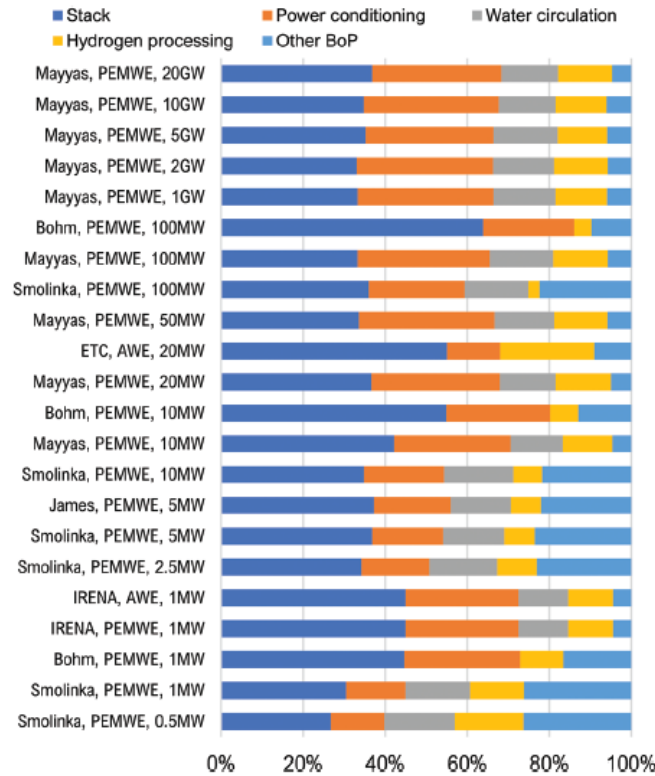


Fig. 40. Comparación de la contribución de los componentes de distintos electrolizadores al coste (Chatenet et al., 2022)

Por ejemplo, IRENA calcula que el stack contribuye en un 45% al coste total del sistema (IRENA, 2020). El resto proviene de los componentes del balance de la planta: suministro de energía (28%), circulación de agua (12%), procesamiento de hidrógeno (11%) y refrigeración (4%) (IRENA, 2020). Mayyas y Mann modelan de forma similar que el stack contribuye en un 40% al coste total del sistema (Mayyas & Mann, 2019), con la parte del balance de planta que proviene principalmente del suministro de energía. La parte del balance de la planta crece con la escala de producción, desde el 60% a 10 MW al año hasta el 70% a 1 GW al año, debido a la disminución de los costes de producción del stack (Mayyas & Mann, 2019). IRENA y ETC también presentan desgloses de los costes de la AWE, dando un 45% y un 55% respectivamente a el stack del electrolizador (Chatenet et al., 2022). La mayor parte de este coste procede de la fabricación del paquete de diafragma/electrodo, y el desglose de los costes de la BOP es similar al de PEMWE.

En general, a medida que aumenta la capacidad o los niveles de producción, aumenta la contribución del stack. Los costes estimados más bajos están asociados a las instalaciones de mayor capacidad, como se puede apreciar en la Fig. 41., donde se muestra un desglose de los costes del sistema para diferentes capacidades.

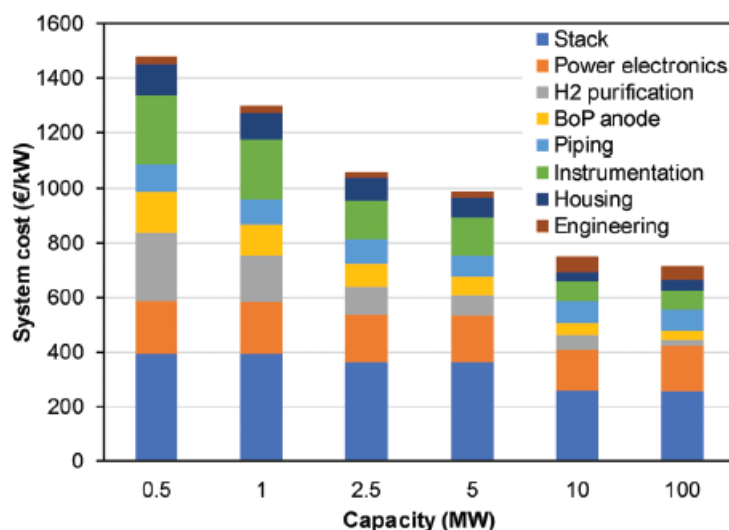


Fig. 41. Contribución de costes a diferentes capacidades en un PEMWE (Chatenet et al., 2022)

Hay muy pocos inventarios disponibles públicamente en cuanto a stacks de electrólisis se refiere para entender los componentes que contribuyen a los costes y es probable que haya una gran variación entre los fabricantes y las escalas de producción. El NREL sugiere que las pilas AWE cuestan 100 \$/kW (1 MW de capacidad, produciendo de 10 a 20 unidades al año).

Existen diferencias en la literatura sobre la contribución de los costes de los diferentes elementos del stack, por ejemplo para los PEMWE, la membrana con recubrimiento de catalizador suele ser el coste más elevado (del 23 al 47% del total) debido al uso de iridio y platino, mientras que las placas bipolares representan un coste elevado (del 9 al 51%) dependiendo del material utilizado. Los costes más elevados se asocian a las placas de titanio, mientras que los costes más bajos pueden proceder de la fabricación de acero recubierto de oro (Chatenet et al., 2022).

5.1.2. Futuro coste de capital de los electrolizadores

Otra complicación a la hora de evaluar la economía de la electrólisis del hidrógeno es que los costes cambian rápidamente con el tiempo. Se están desarrollando nuevas tecnologías de producción de hidrógeno y las tecnologías establecidas se están perfeccionando continuamente. En combinación con la rápida ampliación de la fabricación, existe la expectativa generalizada de que los precios actuales seguirán bajando. Esto se ha observado ampliamente en el sector energético, con ejemplos destacados como los paneles solares fotovoltaicos, los parques eólicos marinos, los sistemas de almacenamiento de electricidad y las pilas de combustible de hidrógeno (Chatenet et al., 2022).

Debido a la escasez de datos empíricos, los estudios han recopilado estimaciones de expertos sobre los costes futuros. Según el estudio (Saba et al., 2018) se ha podido recopilar una lista de estimaciones de los costes de los electrolizadores AWE y PEMWE que se remontan a los años 90 (Fig. 42.). Para ambas tecnologías, se puede apreciar que las estimaciones de costes disminuyen y convergen por debajo de los 1000 \$/kW después de 2020.

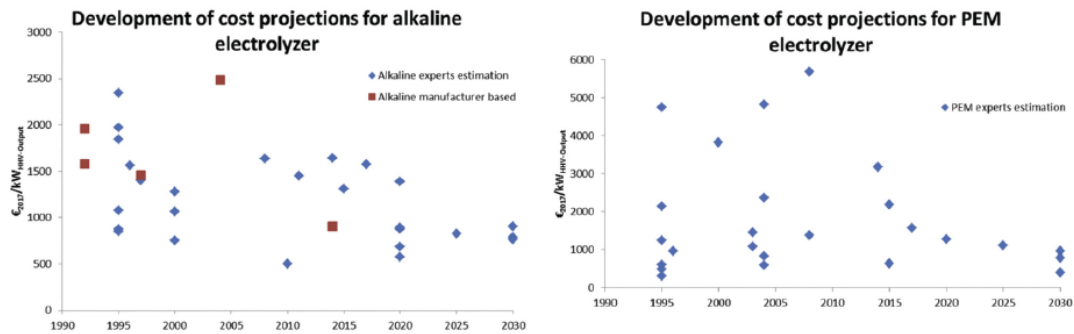


Fig. 42. Proyecciones de costes para electrolizadores alcalinos y PEM obtenidos del estudio de Saba et al. (Chatenet et al., 2022)

Bertuccioli et al. (Chatenet et al., 2022) proporcionaron trayectorias para los costes de los sistemas AWE y PEMWE hasta el año 2030, consultando a expertos de la industria y el mundo académico. Las estimaciones de los expertos sobre el coste de los sistemas AWE pasaron de 1.100 \$/kW (un rango de 900-1300 dólares) en 2015 a 700 \$/kW (rango de 450-950 dólares) en 2030. En el caso del PEMWE, las estimaciones eran de 1.900 \$/kW (rango de 1.450-2.350 dólares) en 2015, cayendo a 900 \$/kW (rango de 300-1.500 dólares) en 2030.

Del mismo modo, por parte de (Schmidt et al., 2017) llevaron a cabo una encuesta de expertos con distintas personas de la industria y el mundo académico para evaluar la opinión sobre las futuras reducciones de costes con el aumento de la financiación de I+D y el aumento de la producción (Fig. 43.). Este estudio proporcionó unos rangos similares a los obtenidos por Bertuccioli et al. aunque con rangos más reducidos en 2030. Los expertos estimaron que el aumento de la financiación de I+D para la electrólisis del agua podría reducir los costes de capital entre un 7 y un 24% para 2030, siendo el efecto más débil el de la AWE debido a su madurez. El aumento de la producción podría reducir los costes en un 22-29% en todas las tecnologías como se puede apreciar en la siguiente imagen (Fig. 43.).

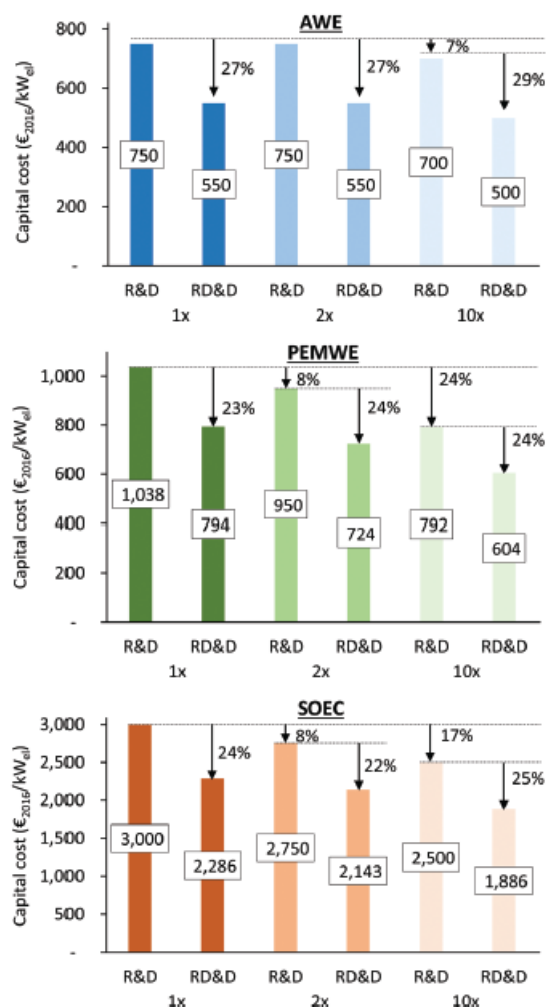


Fig. 43. Costes capitales (CAPEX) estimados para los electrolizadores de agua en 2030 en función de la cantidad de financiación que reciban, basados en el estudio producido por Schmidt et al. Los valores asociados a R&D, reflejan el impacto relativo si se aumentase la financiación en I+D (si fuese 1, 2 o 10 veces mayor). Este impacto combinado con una ampliación de la producción debido a un mayor despliegue se puede apreciar en los valores asociados a RD&D. (Chatenet et al., 2022)

5.1.3. Factores de reducción de costes

A continuación, se comentará sobre posibles factores de reducción del coste. Es probable que la reducción de costes esté impulsada por un mercado en rápida maduración y crecimiento, debido a una ampliación de la fabricación, el aumento del tamaño de las plantas, las mejoras de diseño y el traslado de la producción a regiones del mundo más baratas.

Con respecto al tamaño de las plantas de los electrolizadores, se conoce que, mientras que los electrolizadores pasaron varias décadas a escala de kW, el tamaño de los proyectos individuales de electrolizadores ha aumentado notablemente en la última década. Entre 2010 y 2017, los sistemas AWE aumentaron su tamaño de 120 kW a 2 MW de media, y los PEMWE aumentaron de 10 kW a 2,9 MW (Chatenet et al., 2022). Se espera que los proyectos aumenten incluso en tres órdenes de magnitud durante la próxima década, con una rápida ampliación de 1-5 MW en 2020 a 30-300 MW en 2025 (Aurora Energy Research, 2021 como se puede apreciar en la siguiente imagen (Fig. 44.).

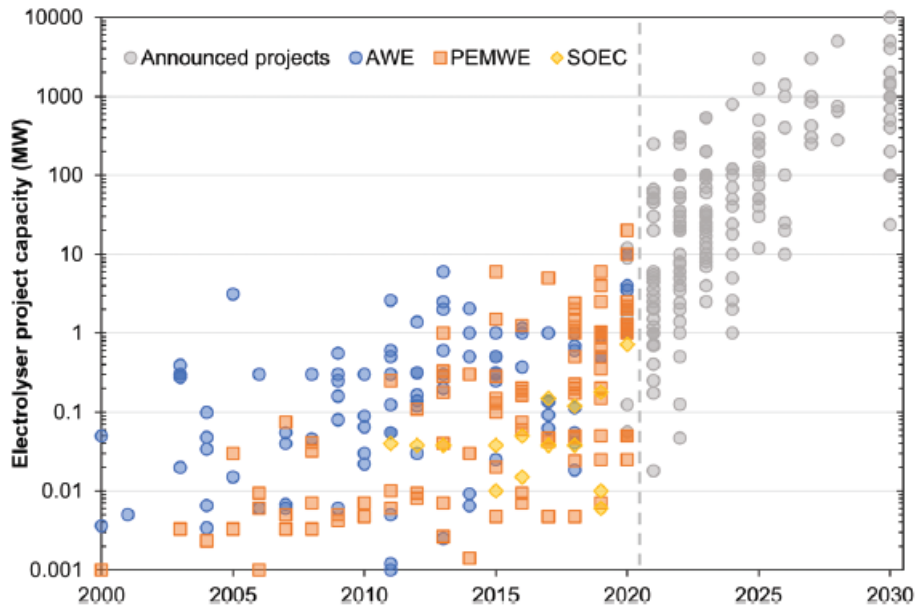


Fig. 44. Capacidad de los proyectos de plantas de electrolizadores tanto en los últimos 20 años como anunciados por compañías para su construcción durante la siguiente década (Chatenet et al., 2022)

El impacto del aumento del tamaño de la planta reduce el coste del sistema a través de las economías de escala. A medida que aumenta la capacidad del sistema, las necesidades de material y energía suelen reducirse por unidad de producción, como se puede apreciar en la siguiente imagen (Fig. 45.).

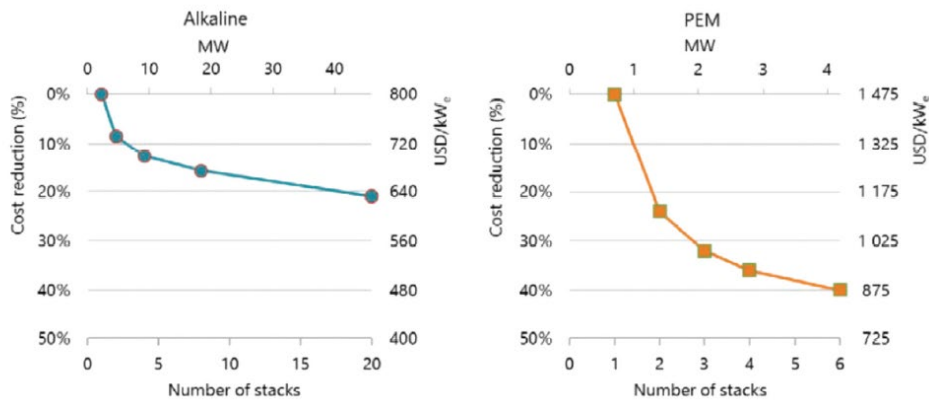


Fig. 45. Reducción estimada del coste con respecto al aumento del tamaño de la planta para AWEs y PEMWEs (Chatenet et al., 2022)

Con respecto a mejoras de diseño, existen varias mejoras técnicas que pueden aumentar la eficiencia o reducir el coste de los stacks de electrolizadores y que son específicas de cada tipo de tecnología de electrolizadores como las que se han tratado en apartados anteriores. En el caso de los AWE, puede lograrse un aumento de la densidad de corriente de 0,2-0,4 a 0,6 A/cm^2 mediante mejores catalizadores de óxido metálico mixto (Grigoriev et al., 2020). Una operación a mayor temperatura permitiría aumentar la eficiencia con electrodos y electrolitos más estables, y los diseños “zero-gap” que eliminan la distancia entre los electrodos disminuirían la resistencia asociada a la formación de electrolitos y burbujas (Grigoriev et al., 2020).

En el caso de las PEMWE, se pueden conseguir mayores densidades de corriente, desde 0,6-2 hasta incluso 3 A/cm^2 , mediante la mejora del diseño de los electrodos, el recubrimiento del catalizador y las membranas

más finas. La reducción del uso de iridio y platino con recubrimientos más finos puede reducir el coste, así como la sustitución del titanio en las placas bipolares y las capas de transporte porosas por un recubrimiento de alta conductividad/estabilidad en materiales de bajo coste, como el acero. El rectificador, que convierte la corriente alterna en continua, representa una gran proporción del CAPEX, que podría reducirse si se utilizara una alimentación de corriente continua y sólo se necesitara un convertidor CC/CC.

En el caso de las SOEC, es posible reducir el CAPEX si se reducen las temperaturas de funcionamiento a alrededor de 450°C gracias a la reducción de la resistencia de polarización de los electrodos. Esto ayudaría a evitar la necesidad de materiales singulares de alta temperatura y permitiría el uso de materiales de menor coste, como el acero inoxidable. Hasta el momento, los stacks de electrolizadores SOEC se encuentran en una fase temprana de desarrollo y es necesario demostrar la duración de la vida útil y mejorar los diseños de tanto las celdas como los stacks.

Para ilustrar las potenciales reducciones de costes combinadas con las mejoras de diseño, el aumento del tamaño de la planta y la ampliación de la fabricación, la Fig. 46. muestra un ejemplo de reducción de costes para un sistema PEMWE. Las mayores mejoras, como se puede observar, se obtienen de las economías de escala en la fabricación, aumentando la producción de 10 a 100 unidades al año, los costes totales pueden reducirse de aproximadamente 560 a 270 \$/kW.

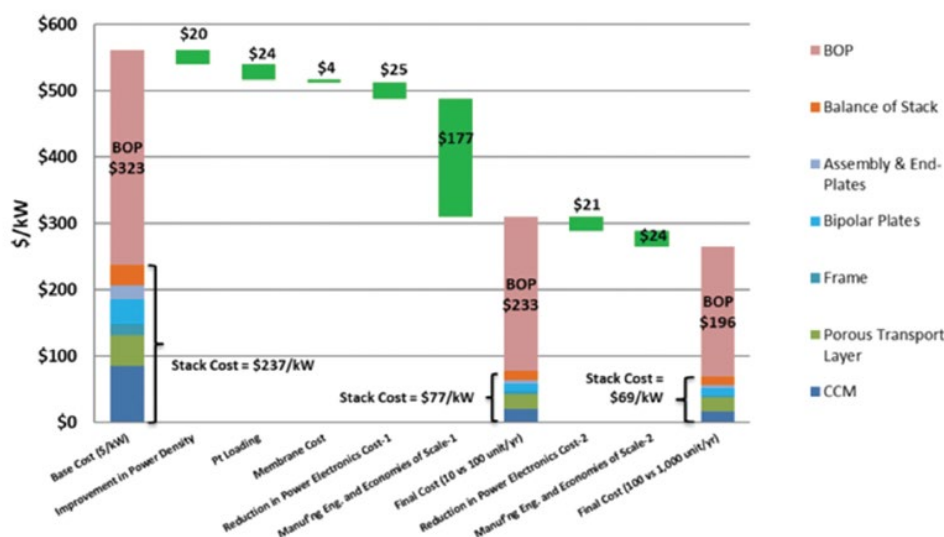


Fig. 46. Reducciones de coste en el futuro para sistemas PEMWE con respecto a las diferentes mejoras (Chatenet et al., 2022)

Otra fuente de reducción de costes prevista es el desplazamiento de la producción de Occidente (principalmente Europa y América) a China. Esto refleja la experiencia de otras tecnologías con bajas emisiones de carbono; por ejemplo, el precio de los paneles solares fotovoltaicos cayó rápidamente cuando la producción se trasladó de Alemania y Estados Unidos a China (Staffell et al., 2015).

La empresa BNEF cita tres razones para los menores costes en China: menores costes de materias primas y mano de obra, mayores tasas de utilización de las fábricas y menor gasto en I+D y marketing. BNEF anunció que las AWE fabricadas en China se vendieron por 200 \$/kW en 2019, un 83% menos que los sistemas fabricados en Occidente en ese momento (Chatenet et al., 2022).

Esta última fuente, presenta valores más optimistas que otras, ya que según la AIE los AWE cuestan 500 \$/kW. BNEF asume que los costes de los fabricantes occidentales podrían converger con los de los fabricantes chinos durante la próxima década (Chatenet et al., 2022). No ser más competitivos en cuanto a costes podría resultar en una cuota de mercado decreciente para estos fabricantes y, en última instancia, en la quiebra. Ahora propone que el apoyo a la innovación en toda la UE es clave para el éxito de la fabricación de electrólisis en Europa (Deutsch & Graf, 2019).

5.1.4. Coste nivelado de la producción de hidrógeno

Aunque los costes de capital son importantes, sólo son un componente del coste total de la vida útil. El coste total de construcción y funcionamiento -y, por tanto, el coste del hidrógeno producido- también depende principalmente del coste de la electricidad adquirida y de parámetros técnicos como la eficiencia y la vida útil de los stacks.

Al igual que las centrales eléctricas renovables y convencionales pueden resumirse por su coste nivelado de la energía (LCOE), el coste total de la electrólisis puede resumirse por el coste nivelado del hidrógeno (LCOH), también conocido como coste nivelado del gas (LCOG). Este parámetro cuantifica el coste total de producción durante la vida útil del sistema, por unidad de hidrógeno generada (por ejemplo, 1 kg o 1 MW).

El LCOH proporciona una comparación justa al tener en cuenta todos los parámetros técnicos y económicos: coste de capital, costes de funcionamiento, eficiencia de la producción, vida útil del sistema, degradación del rendimiento y coste de la energía utilizada. En la siguiente imagen (Fig. 47.), se pueden apreciar varios de los parámetros de los que se compone el LCOH. Este concepto puede utilizarse para explorar compensaciones importantes, por ejemplo, el uso de mejores materiales para aumentar la durabilidad o la eficiencia del sistema. Esto probablemente aumentará el coste de capital, pero reducirá los costes de funcionamiento debido a la menor necesidad de mantenimiento o a la menor necesidad de compra de electricidad.

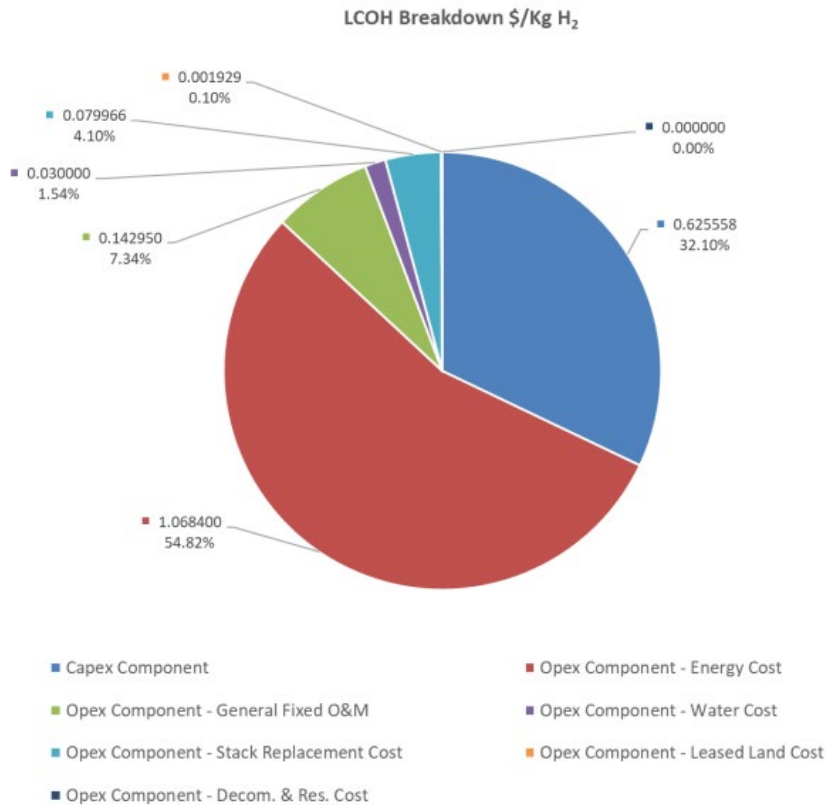


Fig. 47. LCOH y la distribución de sus costes para un modelo de planta (Maalouf, 2021)

El coste nivelado del hidrógeno puede describirse como el coste total de la inversión en una tecnología de producción de hidrógeno a lo largo de su vida útil, dividido por el hidrógeno acumulado suministrado. Su valor revela el precio medio al que debe venderse el hidrógeno para que el sistema alcance el punto de equilibrio financiero (Chatenet et al., 2022). Tanto los costes como la producción de hidrógeno se descuentan según el coste de capital de la inversión (también conocido como tasa de descuento), para reflejar el valor temporal del dinero. Los costes que se produzcan dentro de muchos años o el valor del hidrógeno que se venda en un futuro lejano tendrán menos importancia para la viabilidad de la decisión de inversión tomada hoy.

Se emplean varias definiciones de este parámetro que pueden incluir o excluir parámetros relevantes como la eliminación del sistema al final de su vida útil, la sustitución del stack del electrolizador o la degradación de la capacidad a lo largo de su vida útil (Schmidt et al., 2019). Sin embargo, su cálculo, de manera general, se puede encontrar en la siguiente ecuación.

$$LCOH = \frac{\text{Coste inversión} + \sum_n^N \frac{\text{Coste O\&M}}{(1+r)^n} + \sum_n^N \frac{\text{Coste energía}}{(1+r)^n} + \frac{\text{Coste fin de vida útil}}{(1+r)^n}}{\sum_n^N \frac{\text{Hidrógeno producido}}{(1+r)^n}}$$

El coste nivelado del hidrógeno (Schmidt et al., 2019) se obtiene sumando todas las categorías de costes en cada año (n) hasta la vida útil del sistema (N), y descontando cada una de ellas por la tasa de descuento del proyecto (r).

El coste total de la producción de hidrógeno a partir de la electricidad se compone principalmente de la inversión en el electrolizador y del coste de la electricidad utilizada como insumo para el electrolizador. La AIE señala que, a medida que aumenta la utilización, el CAPEX tiene un impacto decreciente en los costes del hidrógeno, mientras que la compra de electricidad se convierte en el principal componente del coste de la electrólisis del agua (Chatenet et al., 2022) como se ha podido comprobar en la Fig. 47.

Este último se rige por la tecnología de producción y el entorno regional. Una distinción clave es si la electricidad se adquiere de la red eléctrica de una región o directamente de una fuente de generación baja en carbono o renovable. Los precios del mercado mayorista de la electricidad varían en todo el mundo debido a las diferencias en la combinación de generación y los combustibles utilizados, los precios de las emisiones y la fiscalidad; pero un factor principal en la mayoría de los mercados es el precio global o regional de los combustibles fósiles (Chatenet et al., 2022). Los precios de la electricidad también experimentan una volatilidad sustancial a corto y largo plazo, variando diariamente con la demanda y la disponibilidad de energía renovable, y estacionalmente con la fluctuación de los precios de los combustibles fósiles (Ward et al., 2019).

Diversos estudios (Chatenet et al., 2022) consideran los precios de la energía en el rango de 40-60 \$/MWh, ya que esto refleja ampliamente la media a largo plazo observada en Europa y América del Norte, o incluso en 20 \$/MWh si se centra en la tendencia a la caída de los precios de la energía a medida que aumenta la cuota de energía renovable (Ketterer, 2014).

Dado el papel de la electrólisis del agua en la descarbonización de los sistemas energéticos, hay un enfoque clave en el "hidrógeno verde" producido únicamente a partir de electricidad renovable. El coste de la generación de electricidad a partir de la energía solar fotovoltaica ha caído por un factor de 7 entre 2010 y 2020, y en el caso de la energía eólica se ha reducido a la mitad durante el mismo periodo. Esto se debe principalmente a la caída de los costes de capital que se experimenta en todo el mundo, pero también hay fuertes variaciones regionales debido a la productividad de los parques eólicos y solares (Chatenet et al., 2022).

Cada región tiene diferentes características de generación solar y eólica que afectarían a la producción de hidrógeno y a los costes de su instalación. En las regiones con factores de capacidad elevados, el coste de la generación de electricidad es más barato, lo que reduce el coste de la producción de hidrógeno.

Diversos estudios han convergido en torno a un coste de unos 5 \$/ kg para el hidrógeno producido por electrólisis hoy en día. A su vez, IRENA prevé que el coste nivelado del gas podría pasar de los 5 \$/kg actuales (entre 2,70 y 6 \$/kg según las condiciones) a 1 \$/kg en el futuro (IRENA, 2020). La mayor parte de este ahorro procede de dos intervenciones clave: una reducción del 80% del CAPEX del electrolizador (de 750 a 150 \$/kW), que ahorra 1,80 \$/kg; y una reducción a la mitad del coste de electricidad suministrada (de 53 a 20 \$/MWh), que ahorra 1,40 \$/kg (IRENA, 2020). A la misma vez, el ETC (Energy Transitions Commission) calcula que el coste del hidrógeno en Europa es de 5,10 \$/kg en la actualidad (suponiendo un coste de capital de 780 \$/kW) (Making the Hydrogen Economy Possible: Accelerating Clean Hydrogen in an Electrified Economy, 2022). Esta cifra podría bajar a 3,60 \$/kg en el futuro con una demanda anual de hidrógeno de 500 TWh (10 Mt), y a 1,70 \$/kg con una demanda anual de 1.100 TWh (22 Mt). Una vez más, el principal ahorro proviene de la reducción de los costes de capital (1,30 \$/kg) y de la abundancia de electricidad renovable

barata (1,10 \$/kg) (Making the Hydrogen Economy Possible: Accelerating Clean Hydrogen in an Electrified Economy, 2022).

Ahora es más optimista y sugiere que el hidrógeno podría costar 2,60 \$/kg hoy en día si se utiliza la energía fotovoltaica en el norte de África como fuente de electricidad. (Deutsch & Graf, 2019). Este coste podría bajar a 1,90-2,20 \$/kg en 2025, y todavía más a 1,30 \$/kg en 2030 si se produce una convergencia hacia los costes de fabricación chinos (115 \$/kW) (Deutsch & Graf, 2019).

5.2. Comparación entre los tipos de electrolizadores

Aunque se acaban de analizar varias comparaciones en el ámbito de las perspectivas de mercado para los tres tipos de electrolizadores, todavía se pueden encontrar aún más características en las que difieren estos electrolizadores.

Entre estas comparaciones, podemos destacar que, aunque los sistemas de alta temperatura (los electrolizadores de óxido sólido (SOEC)) son en principio más eficientes, también están sometidos a duras limitaciones de materiales, lo que requiere una gran optimización de la ingeniería y ha impedido hasta ahora su comercialización.

Los electrolizadores de agua alcalina (AWE) se comercializan desde hace décadas, son sistemas robustos y no dependen de los metales del grupo del platino, pero también son menos intensivos y eficientes, incompatibles con el funcionamiento intermitente y la compresión de hidrógeno, a diferencia de sus homólogos de membrana de intercambio de protones (PEMWE). Estos últimos permiten mejores rendimientos, pero están limitados por los costes de sus materiales.

Con respecto a la capacidad de estos electrolizadores, se ha podido ver anteriormente que, mientras los electrolizadores alcalinos pueden presentar stacks con potencias que se encuentren en rangos de MW, los PEM tienen la desventaja de no poder llegar a estos rangos, sin olvidarnos de los SOEC, que directamente se encuentran todavía en fases de laboratorio. Esta, junto a otras de las diferencias más importantes entre los electrolizadores, se pueden apreciar en la siguiente imagen (Fig. 48.)

Alkaline electrolysis	PEM electrolysis	SOEC electrolysis
Advantages		
Well-established technology Noble catalysts	High current densities High-voltage efficiency	Efficiency up 100% Efficiency >100% w/hot steam
Long-term stability Relative low cost Stacks in the MW range Cost effective	Good partial load range Rapid system response Compact system design High gas purity dynamic operation	Nonnoble catalysts High-pressure operation
Disadvantages		
Low current densities Crossover of gases (degree of purity) Low partial load range Low dynamics	High cost of components Acidic corrosive environment Possibly low durability Commercialization	Laboratory stage Bulky system design
Low operational pressures Corrosive liquid electrolyte	Stacks below MW range	Durability (brittle ceramics) No dependable cost information

Fig. 48. Características principales de los tres tipos de electrolizadores (Keçebaş et al., 2019)

En materia de la densidad de corriente, supone un inconveniente para los electrolizadores alcalinos, que pueden trabajar a bajas densidades de corriente comparado con los PEM y SOEC, que se caracterizan por tener mayores densidades de corriente. También se puede apreciar que, tanto los PEM y los alcalinos presentan desventajas en cuanto a posibles corrosiones que puedan dar lugar en su sistema, en el caso de los alcalinos, siendo debido al electrolito líquido corrosivo que presentan, mientras que en las PEM pueden presentar un régimen ácido y corrosivo debido a la membrana polimérica.

La siguiente imagen (Fig.49.) ofrece también otra perspectiva a la comparación entre estas tres tecnologías, apoyándose en valores característicos de cada uno además de ofrecer una vista al diagrama de operación que sigue cada electrolizador. Entre otros factores, se pueden apreciar la diferencia entre los electrolitos característicos de cada uno, siendo el único líquido, y formado por KOH o NaOH, el utilizado en los electrolizadores alcalinos, mientras que en el resto se utilizan electrolitos sólidos, los PEM basándose en polímeros de ácido perfluorosulfónico y los SOEC en cerámicas con base de óxido de circonio (YSZ). También se puede observar, entre otros parámetros, la diferencia de temperaturas operacionales, estando tanto los alcalinos como los PEM en un orden de magnitud similar, mientras que los SOEC, caracterizados por su alta temperatura, pueden presentar temperaturas máximas de 1000°C.

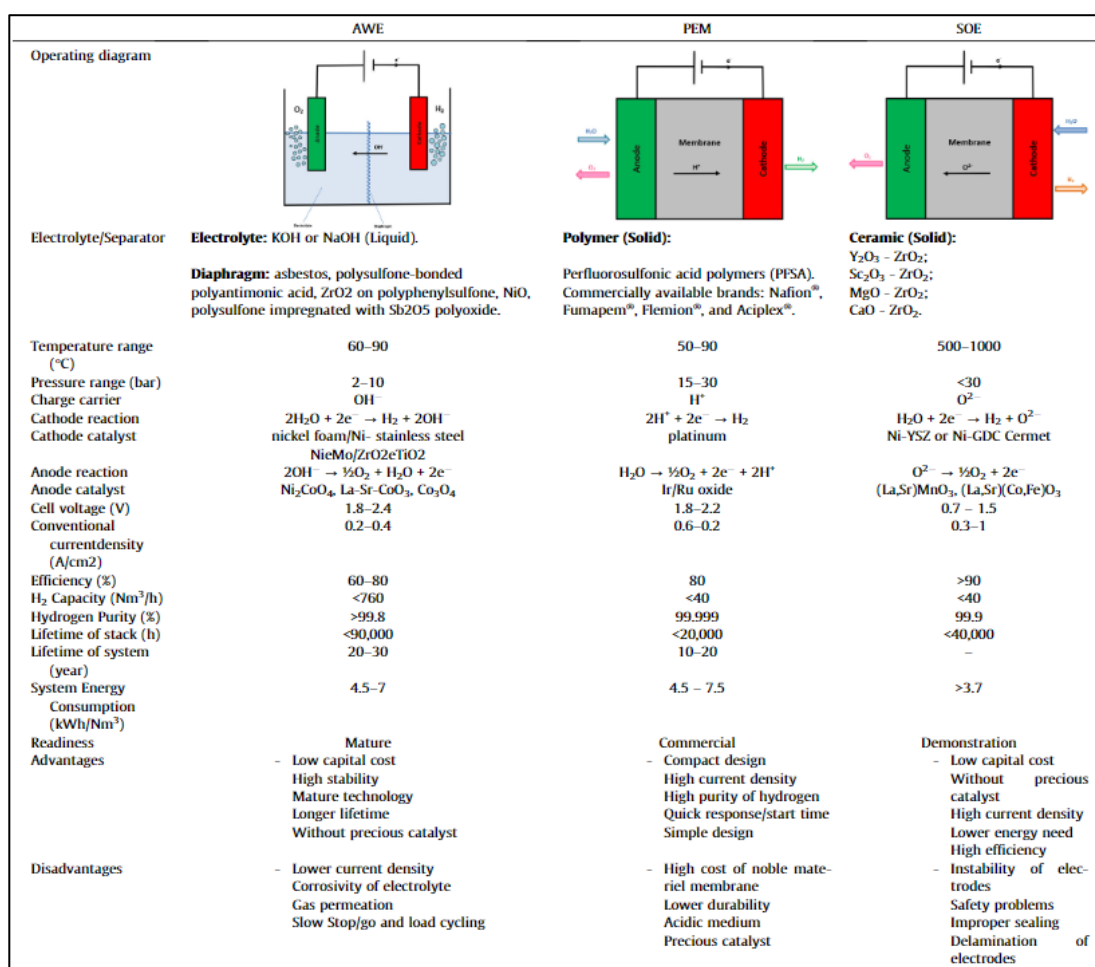


Fig. 49. Comparación entre los tres tipos de electrolizadores (Sebbahi et al., 2022)

6 CONCLUSIONES

Como se ha podido apreciar, este trabajo ha proporcionado una visión en detalle de los tres tipos de electrolizadores más importantes, tanto de manera global como entrando en las especificaciones de sus componentes. También se ha tratado el estado del arte de estos sistemas y posibles mejoras en los mismos para aumentar rendimiento y prestaciones. Al final del trabajo también se han presentado las perspectivas de mercado tanto de la producción de hidrógeno global, como de cada electrolizador, además de una comparación entre los tres tipos de tecnologías que se han dado en este trabajo.

A partir de este trabajo, se han podido apreciar las características tan aprovechables de cada tipo de electrolizador y las razones por las que son unas tecnologías que deberían prestar apoyo en la lucha contra el cambio climático tanto en los sectores industriales, de transporte y el sector energético, acoplándose a fuentes de energía renovables para poder generar hidrógeno verde, que podría ir desplazando el uso de gas natural cada vez más hasta sustituirlo. Todo esto mientras se les financia para poder alcanzar tanto mejoras en sus componentes como reducciones en sus costes para hacerlas aún más competitivas.

Algunas de las características más importantes que se pueden extraer de estas tecnologías son:

Cada tipo de electrolizador, aunque presenta similitudes entre sí, tiene características que los diferencian unos de otros. En el caso de los alcalinos son los que más tiempo llevan en el mercado, siendo sistemas robustos, aunque con menor rendimiento que los demás, son el único con un electrolito líquido, y al ser, además, alcalino son propensos a la corrosión en el electrolito. Sin embargo, tienen la mayor vida útil y la mayor capacidad de hidrógeno ($<760 \text{ Nm}^3/\text{h}$, mientras que el resto es $< 40 \text{ Nm}^3/\text{h}$) entre los tres.

Con respecto a los electrolizadores de membrana polimérica, pueden trabajar a mayores densidades de corriente y presiones de operación que a las que trabajan los alcalinos, también presentan una rápida respuesta (o tiempo de arranque), algo de lo que carecen también los alcalinos. Su problema principal reside en los altos costes que requieren sus componentes, en concreto los correspondientes a la membrana, componente que puede presentar además propiedades ácidas y corrosivas.

En el caso de los electrolizadores de óxido sólido, son los que mayores rendimientos presentan debido a funcionar a tan altas temperaturas, aunque debido a ese factor, sale a relucir su principal inconveniente: las limitaciones de materiales que pueden soportar dichas temperaturas. Todavía se encuentran en un bajo nivel de madurez tecnológica (TRL), por lo que no se tienen tantos datos de electrolizadores SOEC comercializados.

En cuanto a la reducción de costes CAPEX en los electrolizadores, existen diferentes frentes sobre los que poder disminuir. Aquellos que presentarían una mayor disminución en dichos costes, tendrían que ver con las economías de escala en la fabricación, aumentando el número de unidades de electrolizadores a fabricar como se puede apreciar en la Fig. 46. En la reducción de los costes totales, diversos estudios coinciden en que, para garantizar la mayor disminución posible, debería de haber un gran aumento en la demanda anual de hidrógeno y/o una reducción del CAPEX de 80% del electrolizador a la misma vez que haya una considerable reducción en el coste de la electricidad suministrada.

REFERENCIAS

- Allebrod, F., Chatzichristodoulou, C. & Mogensen, M. B. (2013, mayo). Alkaline electrolysis cell at high temperature and pressure of 250 °C and 42 bar. *Journal of Power Sources*, 229, 22-31. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.11.105>
- Ansar, A. S., Gago, A. S., Razmjooei, F., Reißner, R., Xu, Z. & Friedrich, K. A. (2022). Alkaline electrolysis—status and prospects. *Electrochemical Power Sources: Fundamentals, Systems, and Applications*, 165-198. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-819424-9.00004-5>
- Aurora Energy Research (2021). *Hydrogen Market Attractiveness Report (HyMAR)*.
- Ayers, K. E., Anderson, E. B., Capuano, C., Carter, B., Dalton, L., Hanlon, G., Manco, J. & Niedzwiecki, M. (2010, 1 octubre). Research Advances towards Low Cost, High Efficiency PEM Electrolysis. *ECS Transactions*, 33(1), 3-15. <https://doi.org/10.1149/1.3484496>
- Badwal, S. P. S., Giddey, S. S., Munnings, C., Bhatt, A. I. & Hollenkamp, A. F. (2014, 24 septiembre). Emerging electrochemical energy conversion and storage technologies. *Frontiers in Chemistry*, 2. <https://doi.org/10.3389/fchem.2014.00079>
- Baglio, V., Ornelas, R., Matteucci, F., Martina, F., Ciccarella, G., Zama, I., Arriaga, L., Antonucci, V. & Aricò, A. S. (2009, junio). Solid Polymer Electrolyte Water Electrolyser Based on Nafion-TiO₂ Composite Membrane for High Temperature Operation. *Fuel Cells*, 9(3), 247-252. <https://doi.org/10.1002/fuce.200800063>
- Barbir, F. (2005, mayo). PEM electrolysis for production of hydrogen from renewable energy sources. *Solar Energy*, 78(5), 661-669. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2004.09.003>
- Bareiß, K., de la Rua, C., Möckl, M. & Hamacher, T. (2019, marzo). Life cycle assessment of hydrogen from proton exchange membrane water electrolysis in future energy systems. *Applied Energy*, 237, 862-872. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.01.001>
- Boldrin, P. & Brandon, N. P. (2019, julio). Progress and outlook for solid oxide fuel cells for transportation applications. *Nature Catalysis*, 2(7), 571-577. <https://doi.org/10.1038/s41929-019-0310-y>
- Bolobov, V. I. (2002). Mechanism of Self-Ignition of Titanium Alloys in Oxygen. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, 38(6), 639-645. <https://doi.org/10.1023/a:1021132025822>
- Brandon, N. (2017, 8 junio). *Solid Oxide Fuel Cell Lifetime and Reliability: Critical Challenges in Fuel Cells* (1.a ed.). Academic Press.
- Brinner, Andreas. (2010). *Development of Operating Buildings, PV-Electrolysis Facilities & Safety Technology - German-Saudi Arabian Joint Project HYSOLAR (HYdrogen from SOLAR Energy)* 1986 – 1995.
- BRINNER, A., BUSSMANN, H., HUG, W. & SEEGER, W. (1992, marzo). Test results of the hysolar 10 kW PV-electrolysis facility. *International Journal of Hydrogen Energy*, 17(3), 187-197. [https://doi.org/10.1016/0360-3199\(92\)90126-h](https://doi.org/10.1016/0360-3199(92)90126-h)
- Buttler, A. & Spliethoff, H. (2018, febrero). Current status of water electrolysis for energy storage, grid balancing and sector coupling via power-to-gas and power-to-liquids: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 82, 2440-2454. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.09.003>
- Capurso, T., Stefanizzi, M., Torresi, M. & Camporeale, S. (2022, enero). Perspective of the role of hydrogen in the 21st century energy transition. *Energy Conversion and Management*, 251, 114898. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2021.114898>
- Carmo, M., Fritz, D. L., Mergel, J. & Stolten, D. (2013, abril). A comprehensive review on PEM water electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(12), 4901-4934.

<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.01.151>

- Cavaliere, P. D., Perrone, A. & Silvello, A. (2021, 12 noviembre). Water Electrolysis for the Production of Hydrogen to Be Employed in the Ironmaking and Steelmaking Industry. *Metals*, 11(11), 1816. <https://doi.org/10.3390/met11111816>
- Chatenet, M., Pollet, B. G., Dekel, D. R., Dionigi, F., Deseure, J., Millet, P., Braatz, R. D., Bazant, M. Z., Eikerling, M., Staffell, I., Balcombe, P., Shao-Horn, Y. & Schäfer, H. (2022). Water electrolysis: from textbook knowledge to the latest scientific strategies and industrial developments. *Chemical Society Reviews*, 51(11), 4583-4762. <https://doi.org/10.1039/d0cs01079k>
- Chi, J. & Yu, H. (2018, marzo). Water electrolysis based on renewable energy for hydrogen production. *Chinese Journal of Catalysis*, 39(3), 390-394. [https://doi.org/10.1016/s1872-2067\(17\)62949-8](https://doi.org/10.1016/s1872-2067(17)62949-8)
- CiteSeerX — *Hydrogen Production by Water Electrolysis: A Review of Alkaline Water Electrolysis, PEM Water Electrolysis and High Temperature Water Electrolysis*. (s. f.-b). Recuperado 9 de septiembre de 2022, de <https://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/summary?doi=10.1.1.673.5912>
- Coquoz, P., Coton, N., Morand, F., Frund, S. & Ihringer, R. (2019, 10 julio). Electrical Conductivity Behaviour of Ferritic Steel Interconnect in Function of Spinel Composition, Electrode Material and Thermal Cycles. *ECS Transactions*, 91(1), 2189-2200. <https://doi.org/10.1149/09101.2189ecst>
- Costa, R L, and Grimes, P G. *ELECTROLYSIS AS A SOURCE OF HYDROGEN AND OXYGEN*.. Country unknown/Code not available: N. p., 1967. Web.
- David, M., Ocampo-Martínez, C. & Sánchez-Peña, R. (2019, junio). Advances in alkaline water electrolyzers: A review. *Journal of Energy Storage*, 23, 392-403. <https://doi.org/10.1016/j.est.2019.03.001>
- de Fátima Palhares, D. D., Vieira, L. G. M. & Damasceno, J. J. R. (2018, marzo). Hydrogen production by a low-cost electrolyzer developed through the combination of alkaline water electrolysis and solar energy use. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(9), 4265-4275. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.01.051>
- Deutsch, M., & Graf., A. (2019). *EU-wide innovation support is key to the success of electrolysis manufacturing in Europe*. Agora Energiewende. https://www.agora-energiewende.de/fileadmin/Blog/2019/Electrolysis_manufacturing_Europe/2019-11-08_Background_paper_Hydrogen_cost.pdf
- Dodds, P. E., Staffell, I., Hawkes, A. D., Li, F., Grünewald, P., McDowall, W. & Ekins, P. (2015, febrero). Hydrogen and fuel cell technologies for heating: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(5), 2065-2083. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.11.059>
- Dönitz, W., & Erdle, E. (1985). High temperature electrolysis of water vapor status of development and perspectives for application. *International Journal oh Hydrogen Energy* , 291 295.
- European Commission (2020). “*A hydrogen strategy for a climate-neutral Europe*” https://ec.europa.eu/energy/sites/ener/files/hydrogen_strategy.pdf.
- Firtina, R., Güner, S. & Albostan, A. (2010, 18 noviembre). Preparation and characterization of membrane electrode assembly (MEA) for PEMFC. *International Journal of Energy Research*, 35(2), 146-152. <https://doi.org/10.1002/er.1773>
- Fu, C., Sun, K., Chen, X., Zhang, N. & Zhou, D. (2008, julio). Effects of the nickel-coated ferritic stainless steel for solid oxide fuel cells interconnects. *Corrosion Science*, 50(7), 1926-1931. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.05.001>
- Ganley, J. C. (2009, mayo). High temperature and pressure alkaline electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(9), 3604-3611. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.02.083>
- GIBSON, T. & KELLY, N. (2008, noviembre). Optimization of solar powered hydrogen production using photovoltaic electrolysis devices. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(21), 5931-5940. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.05.106>
- Grigor'ev, S. A., Khaliullin, M. M., Kuleshov, N. V. & Fateev, V. N. (2001). Electrolysis of Water in a System with a Solid Polymer Electrolyte at Elevated Pressure. *Russian Journal of Electrochemistry*,

- 37(8), 819-822. <https://doi.org/10.1023/a:1016735003101>
- Grigoriev, S., Fateev, V., Bessarabov, D. & Millet, P. (2020, octubre). Current status, research trends, and challenges in water electrolysis science and technology. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(49), 26036-26058. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.03.109>
- Grigoriev, S., Millet, P., Volobuev, S. & Fateev, V. (2009, junio). Optimization of porous current collectors for PEM water electrolyzers. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(11), 4968-4973. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.11.056>
- GRIGORIEV, S., POREMBSKY, V. & FATEEV, V. (2006, febrero). Pure hydrogen production by PEM electrolysis for hydrogen energy. *International Journal of Hydrogen Energy*, 31(2), 171-175. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2005.04.038>
- Grolig, J. G., Longo, G. & Mai, A. (2019, 10 julio). Chromium Oxidation and Evaporation on Interconnects from a Stack and CHP-Systems Perspective. *ECS Transactions*, 91(1), 2181-2188. <https://doi.org/10.1149/09101.2181ecst>
- Grubb, W. T. (1959). Batteries with Solid Ion Exchange Electrolytes. *Journal of The Electrochemical Society*, 106(4), 275. <https://doi.org/10.1149/1.2427329>
- Grubb, W. T. & Niedrach, L. W. (1960). Batteries with Solid Ion-Exchange Membrane Electrolytes. *Journal of The Electrochemical Society*, 107(2), 131. <https://doi.org/10.1149/1.2427622>
- Guillet, N. & Millet, P. (2015b, febrero 6). Alkaline Water Electrolysis. *Hydrogen Production*, 117-166. <https://doi.org/10.1002/9783527676507.ch4>
- Hauch, A., Küngas, R., Blennow, P., Hansen, A. B., Hansen, J. B., Mathiesen, B. V. & Mogensén, M. B. (2020, 9 octubre). Recent advances in solid oxide cell technology for electrolysis. *Science*, 370(6513). <https://doi.org/10.1126/science.aba6118>
- Hnát, J., Paidar, M. & Bouzek, K. (2020). Hydrogen production by electrolysis. *Current Trends and Future Developments on (Bio-) Membranes*, 91-117. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-817384-8.00005-4>
- Holladay, J., Hu, J., King, D. & Wang, Y. (2009, enero). An overview of hydrogen production technologies. *Catalysis Today*, 139(4), 244-260. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2008.08.039>
- IEA (2019), The Future of Hydrogen, IEA, Paris <https://www.iea.org/reports/the-future-of-hydrogen>
- IEA (2021), Global EV Outlook 2021, IEA, Paris <https://www.iea.org/reports/global-ev-outlook-2021>
- International Renewable Energy Agency, T. (2020). *GREEN HYDROGEN COST REDUCTION SCALING UP ELECTROLYSERS TO MEET THE 1.5°C CLIMATE GOAL H 2 O 2*. www.irena.org/publications
- Jiang, S. P. (2019, marzo). Development of lanthanum strontium cobalt ferrite perovskite electrodes of solid oxide fuel cells – A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(14), 7448-7493. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.01.212>
- Keçebaş, A., Kayfeci, M. & Bayat, M. (2019). Electrochemical hydrogen generation. *Solar Hydrogen Production*, 299-317. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-814853-2.00009-6>
- Ketterer, J. C. (2014, julio). The impact of wind power generation on the electricity price in Germany. *Energy Economics*, 44, 270-280. <https://doi.org/10.1016/j.eneco.2014.04.003>
- Klimaschutz, B. F. W. U. (s. f.). BMWK - *Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz*. Recuperado 9 de septiembre de 2022, de <https://www.bmwk.de/Navigation/DE/Home/home.html>
- Kovač, A., Marciuš, D. & Budin, L. (2019, abril). Solar hydrogen production via alkaline water electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(20), 9841-9848. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.11.007>
- Küngas, R. (2020, 3 enero). Review—Electrochemical CO₂ Reduction for CO Production: Comparison of Low- and High-Temperature Electrolysis Technologies. *Journal of The Electrochemical Society*, 167(4), 044508. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ab7099>

- Küngas, R., Blennow, P., Heiredal-Clausen, T., Holt Nørby, T., Rass-Hansen, J. & Moses, P. G. (2019, 10 julio). Lifetime Capacity – An Important Performance Metric for SOEC Stacks. *ECS Transactions*, 91(1), 2601-2611. <https://doi.org/10.1149/09101.2601ecst>
- Lædre, S., Kongstein, O. E., Oedegaard, A., Karoliussen, H. & Seland, F. (2017, febrero). Materials for Proton Exchange Membrane water electrolyzer bipolar plates. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(5), 2713-2723. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.11.106>
- Laguna Bercero, M. (2012). Recent advances in high temperature electrolysis using solid oxide fuel cells: A review. *Journal of Power Sources*, 4 16.
- Law, C. H. & Sofie, S. W. (2011). Anchoring of Infiltrated Nickel Electro-Catalyst by Addition of Aluminum Titanate. *Journal of The Electrochemical Society*, 158(9), B1137. <https://doi.org/10.1149/1.3610226>
- Li, Y., Wang, H., Priest, C., Li, S., Xu, P. & Wu, G. (2020, 16 julio). Advanced Electrocatalysis for Energy and Environmental Sustainability via Water and Nitrogen Reactions. *Advanced Materials*, 33(6), 2000381. <https://doi.org/10.1002/adma.202000381>
- Licht, S. (2001, julio). Over 18% solar energy conversion to generation of hydrogen fuel; theory and experiment for efficient solar water splitting. *International Journal of Hydrogen Energy*, 26(7), 653-659. [https://doi.org/10.1016/s0360-3199\(00\)00133-6](https://doi.org/10.1016/s0360-3199(00)00133-6)
- Lv, H. (2019, 15 mayo). *In situ exsolved FeNi3 nanoparticles on nickel doped Sr2Fe1.5Mo0.5O6-δ perovskite for efficient electrochemical CO2 reduction reaction*. Recuperado 10 de septiembre de 2022, de <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2019/ta/c9ta03065d>
- Maalouf, F. (2021). *Green Hydrogen: The Rise of Green Molecules! Dii Desert Energy Innovative Financial Model Toolkit for Analyzing Levelized Costs (LCOH)*. Dii Toolkit Initiative. <https://dii-desertenergy.org/wp-content/uploads/2021/02/Green-Hydrogen-Financial-Model-Toolkit-R4-fm210209.pdf>
- Making the Hydrogen Economy Possible: Accelerating Clean Hydrogen in an Electrified Economy*. (2022, 9 marzo). Energy Transitions Commission. Recuperado 10 de septiembre de 2022, de <https://www.energy-transitions.org/publications/making-clean-hydrogen-possible/>
- Manabe, A., Kashiwase, M., Hashimoto, T., Hayashida, T., Kato, A., Hirao, K., Shimomura, I. & Nagashima, I. (2013, junio). Basic study of alkaline water electrolysis. *Electrochimica Acta*, 100, 249-256. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.12.105>
- Market Spotlight: The future looks bright for iridium*. (2021, 15 marzo). Heraeus Precious Appraisal. https://www.heraeus.com/media/media/hpm/doc_hpm/precious_metal_update/en_6/Appraisal_20210315.pdf?msdyntrid=ueLeFh_Ho8h3NbPO9IAe0Ut365qVlcnoBViQOknJyK8
- Mayyas, A. & Mann, M. (2019). Emerging Manufacturing Technologies for Fuel Cells and Electrolyzers. *Procedia Manufacturing*, 33, 508-515. <https://doi.org/10.1016/j.promfg.2019.04.063>
- Millet, P., Mbemba, N., Grigoriev, S., Fateev, V., Aukauloo, A. & Etiévant, C. (2011, marzo). Electrochemical performances of PEM water electrolysis cells and perspectives. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(6), 4134-4142. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.06.105>
- Millet, P., Ngameni, R., Grigoriev, S. & Fateev, V. (2011, marzo). Scientific and engineering issues related to PEM technology: Water electrolyzers, fuel cells and unitized regenerative systems. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(6), 4156-4163. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.06.106>
- Mitchell, R. H. & Keays, R. R. (1981, diciembre). Abundance and distribution of gold, palladium and iridium in some spinel and garnet lherzolites: implications for the nature and origin of precious metal-rich intergranular components in the upper mantle. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 45(12), 2425-2442. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(81\)90096-x](https://doi.org/10.1016/0016-7037(81)90096-x)
- Nechache, A., Cassir, M. & Ringuedé, A. (2014, julio). Solid oxide electrolysis cell analysis by means of electrochemical impedance spectroscopy: A review. *Journal of Power Sources*, 258, 164-181. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.01.110>
- Nechache, A. & Hody, S. (2021, octubre). Alternative and innovative solid oxide electrolysis cell materials: A

- short review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 149, 111322. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111322>
- NI, M., LEUNG, M. & LEUNG, D. (2008, mayo). Technological development of hydrogen production by solid oxide electrolyzer cell (SOEC). *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(9), 2337-2354. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.02.048>
- Nikolaidis, P. & Poullikkas, A. (2017, enero). A comparative overview of hydrogen production processes. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 67, 597-611. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.09.044>
- O'Brien, J., Hartvigsen, J., Boardman, R., Hartvigsen, J., Larsen, D. & Elangovan, S. (2020, junio). A 25 kW high temperature electrolysis facility for flexible hydrogen production and system integration studies. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(32), 15796-15804. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.04.074>
- Onda, K., Kyakuno, T., Hattori, K. & Ito, K. (2004, mayo). Prediction of production power for high-pressure hydrogen by high-pressure water electrolysis. *Journal of Power Sources*, 132(1-2), 64-70. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.01.046>
- Ozturk, M. & Dincer, I. (2021, septiembre). A comprehensive review on power-to-gas with hydrogen options for cleaner applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(62), 31511-31522. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.07.066>
- Parra, D. & Patel, M. K. (2016, febrero). Techno-economic implications of the electrolyser technology and size for power-to-gas systems. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(6), 3748-3761. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.12.160>
- Pizzutilo, E., Geiger, S., Grote, J. P., Mingers, A., Mayrhofer, K. J. J., Arenz, M. & Cherevko, S. (2016). On the Need of Improved Accelerated Degradation Protocols (ADPs): Examination of Platinum Dissolution and Carbon Corrosion in Half-Cell Tests. *Journal of The Electrochemical Society*, 163(14), F1510-F1514. <https://doi.org/10.1149/2.0731614jes>
- Pollet, B. G., Kocha, S. S. & Staffell, I. (2019, agosto). Current status of automotive fuel cells for sustainable transport. *Current Opinion in Electrochemistry*, 16, 90-95. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2019.04.021>
- Posdziech, O., Schwarze, K. & Brabandt, J. (2019, julio). Efficient hydrogen production for industry and electricity storage via high-temperature electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(35), 19089-19101. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.05.169>
- ROY, A., WATSON, S. & INFELD, D. (2006, noviembre). Comparison of electrical energy efficiency of atmospheric and high-pressure electrolyzers. *International Journal of Hydrogen Energy*, 31(14), 1964-1979. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2006.01.018>
- Saba, S. M., Müller, M., Robinius, M. & Stolten, D. (2018, enero). The investment costs of electrolysis – A comparison of cost studies from the past 30 years. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(3), 1209-1223. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.11.115>
- Santana, M. H. & De Faria, L. A. (2006, abril). Oxygen and chlorine evolution on RuO₂+TiO₂+CeO₂+Nb₂O₅ mixed oxide electrodes. *Electrochimica Acta*, 51(17), 3578-3585. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.09.050>
- Saravanan, P., Khan, M. R., Yee, C. S. & Vo, D. V. N. (2020). An overview of water electrolysis technologies for the production of hydrogen. *New Dimensions in Production and Utilization of Hydrogen*, 161-190. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-819553-6.00007-6>
- Schefold, J., Brisse, A. & Poepke, H. (2017, mayo). 23,000 h steam electrolysis with an electrolyte supported solid oxide cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(19), 13415-13426. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.01.072>
- Schmidt, O., Gambhir, A., Staffell, I., Hawkes, A., Nelson, J. & Few, S. (2017, diciembre). Future cost and performance of water electrolysis: An expert elicitation study. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(52), 30470-30492. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.10.045>

- Schmidt, O., Melchior, S., Hawkes, A. & Staffell, I. (2019, enero). Projecting the Future Levelized Cost of Electricity Storage Technologies. *Joule*, 3(1), 81-100. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2018.12.008>
- Sebbahi, S., Nabil, N., Alaoui-Belghiti, A., Laasri, S., Rachidi, S. & Hajjaji, A. (2022). Assessment of the three most developed water electrolysis technologies: Alkaline Water Electrolysis, Proton Exchange Membrane and Solid-Oxide Electrolysis. *Materials Today: Proceedings*, 66, 140-145. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.04.264>
- Seitz, M., von Storch, H., Nechache, A. & Bauer, D. (2017, octubre). Techno economic design of a solid oxide electrolysis system with solar thermal steam supply and thermal energy storage for the generation of renewable hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(42), 26192-26202. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.08.192>
- Shiva Kumar, S. & Himabindu, V. (2019, diciembre). Hydrogen production by PEM water electrolysis – A review. *Materials Science for Energy Technologies*, 2(3), 442-454. <https://doi.org/10.1016/j.mset.2019.03.002>
- Slade, S., Campbell, S. A., Ralph, T. R. & Walsh, F. C. (2002). Ionic Conductivity of an Extruded Nafion 1100 EW Series of Membranes. *Journal of The Electrochemical Society*, 149(12), A1556. <https://doi.org/10.1149/1.1517281>
- Slama, R. B. (2013). Production of Hydrogen by Electrolysis of Water: Effects of the Electrolyte Type on the Electrolysis Performances. *Computational Water, Energy, and Environmental Engineering*, 02(02), 54-58. <https://doi.org/10.4236/cweee.2013.22006>
- Staffell, I., Brett, D., Brandon, N. & Hawkes, A. (2012). A review of domestic heat pumps. *Energy & Environmental Science*, 5(11), 9291. <https://doi.org/10.1039/c2ee22653g>
- Staffell, I., Brett, D. J. L., Brandon, N. P. & Hawkes, A. D. (2015, 24 junio). *Domestic Microgeneration: Renewable and Distributed Energy Technologies, Policies and Economics* (1.a ed.). Routledge.
- Stolten, D. (2010, 30 agosto). *Hydrogen and Fuel Cells: Fundamentals, Technologies and Applications* (1.a ed.). Wiley-VCH.
- T. Wood, H. He, T. Joia, (2016). *Proceedings of 12th European SOFC & SOE Forum*, 40 Chapter 2; A1505, 297–304.
- The Future of Hydrogen – Analysis*. (s. f.). IEA. Recuperado 9 de septiembre de 2022, de <https://www.iea.org/reports/the-future-of-hydrogen>
- Tian, Y., Zheng, H., Zhang, L., Chi, B., Pu, J. & Li, J. (2018). Direct Electrolysis of CO₂ in Symmetrical Solid Oxide Electrolysis Cell Based on La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Ni_{0.2}O_{3-δ} Electrode. *Journal of The Electrochemical Society*, 165(2), F17-F23. <https://doi.org/10.1149/2.0351802jes>
- Trasatti, S. (1999, octubre). Water electrolysis: who first? *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 476(1), 90-91. [https://doi.org/10.1016/s0022-0728\(99\)00364-2](https://doi.org/10.1016/s0022-0728(99)00364-2)
- Ursua, A., Gandia, L. M. & Sanchis, P. (2012, febrero). Hydrogen Production From Water Electrolysis: Current Status and Future Trends. *Proceedings of the IEEE*, 100(2), 410-426. <https://doi.org/10.1109/jproc.2011.2156750>
- Wang, W., Gan, L., Lemmon, J. P., Chen, F., Irvine, J. T. S. & Xie, K. (2019, 4 abril). Enhanced carbon dioxide electrolysis at redox manipulated interfaces. *Nature Communications*, 10(1). <https://doi.org/10.1038/s41467-019-09568-1>
- Wang, M., Wang, Z., Gong, X. & Guo, Z. (2014, enero). The intensification technologies to water electrolysis for hydrogen production – A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 29, 573-588. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.08.090>
- Ward, K., Green, R. & Staffell, I. (2019, junio). Getting prices right in structural electricity market models. *Energy Policy*, 129, 1190-1206. <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2019.01.077>
- Wehrle, L., Schmider, D., Dailly, J., Banerjee, A. & Deutschmann, O. (2022, julio). Benchmarking solid oxide electrolysis cell-stacks for industrial Power-to-Methane systems via hierarchical multi-scale modelling. *Applied Energy*, 317, 119143. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2022.119143>

- WENDT, H. & HOFMANN, H. (1985). Cermet diaphragms and integrated electrode-diaphragm units for advanced alkaline water electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 10(6), 375-381. [https://doi.org/10.1016/0360-3199\(85\)90063-1](https://doi.org/10.1016/0360-3199(85)90063-1)
- Xu, W. & Scott, K. (2010, noviembre). The effects of ionomer content on PEM water electrolyser membrane electrode assembly performance. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(21), 12029-12037. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.08.055>
- Yin, Y., Wang, X., Zhang, J., Shangguan, X. & Qin, Y. (2018, 22 noviembre). Influence of sloping baffle plates on the mass transport and performance of PEMFC. *International Journal of Energy Research*, 43(7), 2643-2655. <https://doi.org/10.1002/er.4306>
- Zheng, Y., Li, Y., Wu, T., Zhang, W., Zhu, J., Li, Z., Chen, J., Yu, B., Wang, J. & Zhang, J. (2018, septiembre). Oxygen reduction kinetic enhancements of intermediate-temperature SOFC cathodes with novel Nd_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-δ}/Nd_{0.8}Sr_{1.2}CoO_{4±δ} heterointerfaces. *Nano Energy*, 51, 711-720. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.07.017>
- Zúñiga, E. D. (2020, 12 noviembre). *Las empresas de hidrógeno que cotizan en bolsa*. IG. Recuperado 9 de septiembre de 2022, de <https://www.ig.com/es/estrategias-de-trading/las-empresas-de-hidrogeno-que-cotizan-en-bolsa-201112>