



Vigilada Mineducación

Evaluación de un prototipo de electrolizador de bajo costo para la producción de hidrógeno.

Evaluation of a low-cost electrolyzer prototype for hydrogen production.

ELIZABETH MIRANDA MONTOYA

ANA LONDOÑO SOTO

Tesis de grado

Asesor

Diana Constanza Orozco Gallo

Catalina Orozco Silva

UNIVERSIDAD EAFIT
ESCUELAS DE INGENIERÍAS
INGENIERÍA DE PROCESOS

Resumen

La producción de hidrógeno por electrólisis posibilita el almacenamiento de energía eléctrica por medio de su conversión en energía química, proporcionando una forma eficaz de almacenamiento de energía en vez del uso de baterías. Aunque la electrólisis es un proceso común y fácil, aún representa un reto en el gasto de energía y la utilización a enorme escala. El presente proyecto de grado logró la evaluación de un prototipo de electrolizador de bajo costo para la producción de hidrógeno a partir de agua salada, analizando electroquímicamente las minas de grafito HB como electrodos de bajo costo. El grafito obtenido de una mina de portaminas HB 1.3 mm usado como electrodo, temperatura ambiente, pH neutro controlado por un buffer de potasio, 0.12 V y 0.5M NaCl ha sido la manera más favorable de crear H_2 , con una densidad de corriente de 0.6 A/cm² y una producción de 1.22 mL/min de hidrógeno, con un área activa de 0.2 cm².

En cuanto a la caracterización electroquímica encontramos que el grafito es un material que tiene buena estabilidad mecánica, capacidad de adsorción eficiente ya que dentro de su estructura es capaz de atrapar iones de Cl^- , que el coeficiente de difusión es independiente del potencial aplicado con un valor promedio de 1.59×10^{-6} cm²/s, es independiente del pH, aunque es ligeramente superior en condiciones ácidas, en cuanto a las condiciones neutras, el sistema es más lento que en condiciones ácidas o básicas debido al tiempo de estabilización para alcanzar la corriente límite. Además, verificamos este resultado con el valor del coeficiente de difusión, que es menor para la condición neutral.

1. Introducción

El hidrógeno es el elemento más simple en la tierra, casi siempre se encuentra como parte de otro compuesto, como el agua (H_2O) o el metano (CH_4) [1,2]. Su importancia a nivel industrial y energético reside en que puede almacenar y entregar energía utilizable [1], cabe resaltar que este tiene hasta tres veces más densidad energética que otros combustibles [2], se puede utilizar en pilas de combustible para generar electricidad o energía y calor [1], [3] y [2]. Hoy en día, el hidrógeno se utiliza con mayor frecuencia en la refinación de petróleo y la producción de fertilizantes, mientras que en el transporte y los servicios públicos son mercados emergentes [4].

El hidrógeno se puede producir a partir de diversos recursos, incluidos los combustibles fósiles, la biomasa y la electrólisis del agua. El impacto medioambiental y la eficiencia energética del proceso de producción de hidrógeno dependen de cómo se produzca. A nivel mundial, la mayor parte del hidrógeno que se produce se hace mediante reformado de metano con vapor (95% del total de la producción global [5]), un proceso de alta temperatura en el que el vapor reacciona con un combustible de hidrocarburo para producir hidrógeno [6], como consecuencia, la producción de hidrógeno es responsable de emisiones de alrededor de 830 millones de toneladas de dióxido de carbono por año con las cuales se puede producir 70 millones de toneladas de hidrógeno [5], [7], [8]

Otro método habitual de producción de hidrógeno toma agua y separa la molécula H_2O en oxígeno e hidrógeno a través de un proceso llamado electrólisis [6]. La electrólisis tiene lugar en un electrolizador que produce hidrógeno a partir de la separación electroquímica de moléculas de agua a través de reacciones de oxidación del agua en el ánodo y de reducción en el cátodo.

Para la producción de hidrógeno mediante la electrólisis se puede emplear agua dulce (a la cual se le deben adicionar electrolitos) o agua de mar, sin embargo, dado el poco acceso de la primera en el mundo (cerca de una 2.5% del total de la tierra [9]) y considerando que el agua de mar o salobre es una fuente rica en electrolitos se han propuesto los procesos como la electrólisis de agua de mar que se encuentran en las primeras etapas de investigación en comparación con otros procesos como los de membrana [5], [10]–[12]. Hay que mencionar además que los electrolizadores de tecnología PEM ha experimentado una reducción drástica en los costos en los últimos años y se espera que sea la tecnología dominante para la producción alternativa de hidrógeno para 2030 [5], [8], [13], [14].

Como el agua de mar contiene una gran cantidad de aniones cloruro agresivos con los electrodos, la electrólisis del agua de mar necesita electrocatalizadores robustos y eficientes para resistir la corrosión por cloruros, especialmente para el ánodo, la división del agua de mar requiere un ánodo altamente selectivo de la reacción de desprendimiento de oxígeno (OER) porque la reacción de desprendimiento de cloro (CLER) podría competir con la OER [15]–[18], donde CLER puede ocurrir en un ambiente ácido, mientras que la formación de hipoclorito podría estar involucrada en un ambiente alcalino.

Se han realizado algunos estudios de los electrodos de bajo costo en la electrolisis del agua [5], [19]. De Fátima et al. [19] desarrollaron un reactor para electrólisis de agua con el fin de producir hidrógeno, se utilizaron electrodos de bajo costo (acero inoxidable 254 y grafito). Se encontró que ambos electrodos permiten una alta eficiencia y una baja oxidación durante el proceso. La selección de estos materiales permite obtener un par de electrodos de alta resistencia a la corrosión, sustituyendo el electrodo de platino de alto costo que suele emplearse en el proceso de electrólisis alcalina, ya que este es no reactivo en el ánodo y se corroe muy lentamente en comparación con otros materiales.

Yuvaraj et al. [12] realizaron una electrolisis de agua alcalina, usando electrodos de grafito para producir hidrógeno, estos son interesantes por su bajo costo, buena conductividad eléctrica y térmica, la propiedad relativamente inerte en soluciones alcalinas y también por su estructura porosa, ya que esta ayuda al grafito a absorber las moléculas de hidrógeno. Yu et al. [20] desarrollaron un electrolizador de agua de mar con un catalizador, con el objetivo de alcanzar una alta densidad de corriente a bajo voltaje, lo cual disminuye el consumo energético. El catalizador se integró a un electrolizador y se obtuvieron densidades de corriente de 500 mA a 1.608 V y 1000 mA a 1.707 V en agua de mar natural a una temperatura de 60°C. Cabe resaltar que la electrólisis es un proceso no espontáneo y requiere un sobrepotencial para que se dé la reacción, si la suma de los sobrepotenciales sobrepasa el potencial reversible, la reacción no ocurre [21].

Los electrolizadores de agua de mar compactos presentados y demostrados a nivel de laboratorio por Drespe et al. [22] están diseñados de tal manera que la formación de cloro e hipoclorito se puede suprimir mediante un ajuste cuidadoso del pH del agua de mar y la selectividad catalítica de los electrodos empleados. Como desventaja, el efecto corrosivo del agua salada podría reducir la vida útil de los electrolizadores de agua de mar directos en comparación con los electrolizadores convencionales, adicionalmente, la química del cloruro en agua es complicada y pueden ocurrir varias reacciones posibles dependiendo del pH, los potenciales aplicados y la concentración de iones de cloruro. Sin embargo, aún no hay estudios concluyentes con respecto a las condiciones adecuadas para la operación con electrodos de grafito en agua de mar, por eso es necesario desarrollar estrategias metodológicas que muestren cuáles son esas condiciones óptimas (pH, densidad de corriente y concentración de las soluciones buffer, estas últimas cobran especial relevancia pues ayudan a mantener el pH estable y así ralentizar el desgaste de los electrodos [15], [22]–[24]) y el objeto de estudio de nuestro proyecto, esto, tomando en cuenta que son tecnologías inmaduras, los costos son altos y la confiabilidad y durabilidad aún no están probadas [4]. Por esto se plantea la posibilidad de construir e implementar un equipo de bajo costo a escala de laboratorio que permita la producción de hidrógeno a partir del agua de mar simulada por medio de procesos electrolíticos.

2. Materiales y métodos

Diseño del prototipo de electrolizador

Para desarrollar el trabajo se llevaron a cabo los experimentos en un electrolizador, construido por las autoras, la carcasa está constituida en su mayoría por acrílico, se emplearon unos tapones de caucho para evitar que se saliera la solución electrolítica e introducir en ellos los electrodos. El electrolito que se utilizó fue NaCl para facilitar el proceso de electrolisis al 0.5M, dicha concentración para simular el agua de mar [25]; los electrodos seleccionados fueron minas de grafito HB [19], [24], [26] (Paper Mate 1.3 mm). Se usaron dos eudiómetros para la separación, recolección y medición de los gases producidos. Para la electrolisis se utilizó una fuente de tensión variable. En las Ilustraciones 1 y 2 se puede observar el diagrama del electrolizador y el prototipo con los electrodos y la solución salina, respectivamente.



Ilustración 1: Prototipo del electrolizador

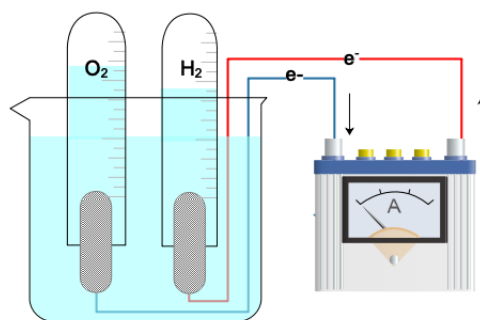
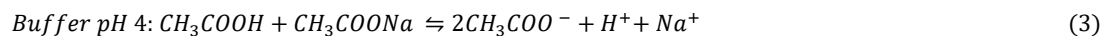
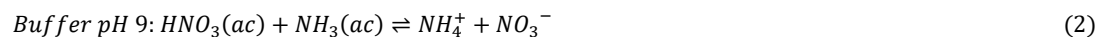


Ilustración 2: Diagrama del electrolizador

Para llevar a cabo los experimentos, se empleó agua desionizada y tres soluciones buffer ($\text{H}_2\text{PO}_4/\text{HPO}_4$, NH_4/NH_3 y $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{K}_2\text{HPO}_4$) para mantener el pH constante y disminuir el desgaste en los electrodos. Dichas soluciones se prepararon a partir de las siguientes ecuaciones, para ver más detalles de esto, ver anexos, archivo buffers:



$$V_1 = \frac{c_2 V_2}{c_1} \quad (4)$$

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{base conjugada}]}{[\text{ácido}]} \quad (5)$$

Con el fin de entender las variables a estudiar en el proceso, se partió de un análisis de las condiciones de acidez del agua, la concentración del ion hipoclorito cloro resultante de la electrolisis (por el método de cloro total de Macherey Nagel nanocolor código 936220), y se tomaron los correctivos necesarios para impedir las interferencias iónicas en los electrodos. Para la cuantificación del ion hipoclorito, al adicionar el reactivo al agua tratada ocurre la siguiente reacción:



También se analizó mediante la técnica SEM los electrodos post-mortem, usando el equipo Evo 10 Carl Zeiss con fuente de tungsteno, e impedancia electroquímica con ayuda del potenciostato Palm Sens 4. Esto con el fin de evitar el desgaste por corrosión, dada la naturaleza de la solución electrolítica.

Evaluación electroquímica de las minas de grafito

Una etapa relevante de este proceso fue medir el comportamiento del equipo, esto se realizó con ayuda de pruebas electroquímicas las cuales son un equivalente al estudio cinético de la reacción de electrólisis, lo que permitió analizar lo que ocurrió en el proceso con la corriente eléctrica. Dentro de las pruebas que se llevaron a cabo se encuentran voltametría cíclica (CV) donde se analizó la variación de la corriente a medida que se modifica el potencial), se usaron 5 potenciales, 0.1, 0.08, 0.06, 0.04 y 0.02 V, con un paso de 0.01 para un par redox FeIII/II de ferroceno al 0.05M; la cronoamperometría que nos permitió analizar los procesos de difusión y adsorción, con seis velocidades de barrido, 0.1, 0.5, 1, 1.5, 2 y 4 mV/s con una duración de 300 s; y finalmente, la espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) que mide la resistencia del medio a los procesos oxidoreductivos [21], [27], con una frecuencia de 150 y entre 0.01-100000 Hz.

Diseño de experimentos

Una vez recopilados los datos de los diversos experimentos se efectuó un diseño factorial fraccionado 2^4 con una réplica para obtener resultados confiables, esto se realizó para identificar los factores más importantes en el proceso electroquímico usando agua salada, tales como pH de la solución (entre 4-10 [20], [22]–[24] controlado mediante soluciones buffer [28]–[30]). Luego se realizaron los ensayos preliminares, en los que se analizó el comportamiento del sistema con los electrodos y la influencia de diferentes densidades de corrientes. Las pruebas de caracterización de la solución electrolítica post-tratada que se realizaron fueron el hipoclorito y cloro libre, la conductividad eléctrica y el pH de la solución.

Estudio cinético

Con la información recolectada en los pasos anteriores se realizó un estudio cinético [21], [27] (a diferentes densidades de corriente para evaluar la vida útil del electrodo, método SEM para determinar la composición del electrodo antes y después del proceso). Como sugieren Dresp et. al. y Sun et. al. [31], [32] los valores de densidad de corriente usados no pasaron los 0.99 A/cm² (0.75A/cm², 0.6A/cm² y 0.99 A/cm²). Finalmente, se llevó a cabo una caracterización de la solución electrolítica post-tratada, entre las pruebas destacan concentración de hipoclorito, pH volumen producido de hidrógeno y los gases que se producen en el ánodo, con el fin de evaluar el desempeño del equipo.

3. Resultados y análisis (máximo 3000 palabras)

Caracterización de los electrodos

Se llevo a cabo una voltametría cíclica mostrada en la Ilustración 3, si bien dicha prueba mostró los procesos oxidativos y reductivos para el par redox FeIII/II de ferroceno, (el cual es un ejemplo de un sistema electroquímicamente reversible de buen comportamiento y se usa a menudo como referencia interna o pseudoreferencia cuando se reportan los potenciales de reducción estándar de una especie activa redox [33].) el comportamiento del sistema no fue el esperado, ya que los picos de oxido-reducción son menos pronunciados, lo cual puede ser consecuencia de la competencia que ocurre en el cátodo entre la reacción de evolución de Oxígeno y de Cloro. El área electroquímica activa del electrodo (ECSA) se calculó utilizando la ecuación de Randles-Sevcik ecuación 1 que de manera simplificada se representa con la ecuación 2, la cual establece la proporcionalidad entre el perfil de corriente, con la concentración y la rapidez de barrido y la inclinación posibilita calcular el activa del electrodo [21], [27].



$$A = \frac{m}{(2.69 \times 10^5) n^{3/2} A D^{1/2} C} \quad (9)$$

El coeficiente de difusión de NaCl parece independiente del pH, aunque es ligeramente superior en condiciones ácidas.



$$i(t) = \frac{nFAD_{Fe^{3+}}^{1/2}C_{Fe^{3+}}^*}{(\pi)^{1/2}t^{1/2}} \quad (10)$$

Con base en la impedancia electroquímica pudimos calcular la resistencia del medio electrolítico a la difusión de especies con un valor aproximado de 12 kΩ, comparándolo con el valor reportado por Utomo et. al [34] 75 kΩ para un sistema sin soluciones buffer, lo cual nos indica que la resistencia de nuestro experimento es menor, esto debido a la influencia de las buffer, esta prueba nos muestra que en condiciones básicas el electrodo presenta un mejor desempeño y se corroe menos, sin embargo, se selecciona un pH neutro para mitigar la cantidad de hipoclorito formado en el sistema.

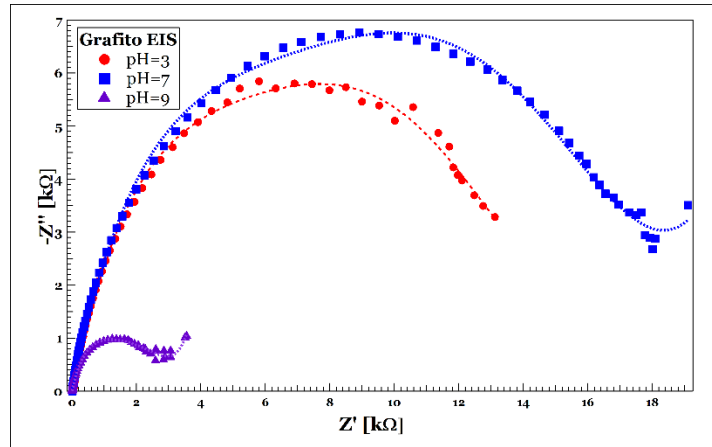


Ilustración 5: Impedancia electroquímica a pH 3, 7 y 9

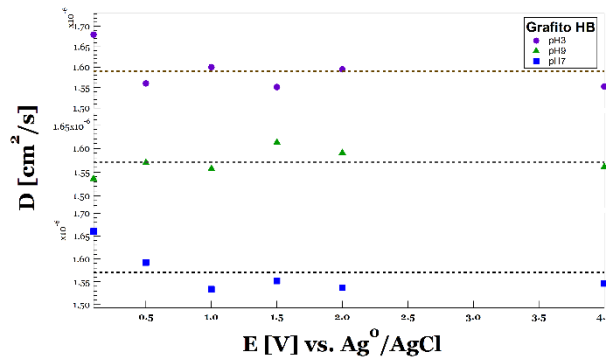


Ilustración 6: Coeficiente de difusión

La Ilustración 6 nos muestra que, en condiciones neutras, el sistema es más lento que en condiciones ácidas o básicas debido al tiempo de estabilización para alcanzar la corriente límite. Además, verificamos este resultado con el valor del coeficiente de difusión, que es menor para la condición neutra y, por ende, la resistencia de la solución aumenta lo que se ve reflejado en los valores de resistencia obtenidos mediante EIS.

Análisis del diseño factorial fraccionado

Con ayuda del programa Statgraphics analizamos los efectos estadísticamente significativos ($\alpha=0.05$) sobre el rendimiento del electrolizador. Los efectos analizados fueron la densidad de corriente, las soluciones buffer (representadas como pH) y la concentración. En las Tabla 1 y Tabla 2 podemos observar las diferentes variables, el ajuste con las diferentes condiciones, el Valor-P para cada variable, el R^2 y el error para la

producción de hidrógeno y cloro. En la Tabla 1 se observa que los efectos significativos en la producción de hidrógeno son la densidad de corriente y la concentración. La interacción entre las variables no tiene un efecto significativo en la producción de hidrógeno. Además, encontramos que tiene un buen ajuste, ya que el R^2 es superior al 95% y el error es menor al 5%. Para la producción de cloro encontramos que las variables significativas son también la densidad de corriente y la concentración, así como la interacción entre las soluciones buffer y la concentración, también se encontró que el error es menor al 5%, pero el R^2 es 93.547%.

Tabla 1: Tabla Anova de la varianza para hidrógeno

Fuente	Suma de cuadrados	GI	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A: i-Densidad de corriente	5413.9	1	5413.9	561.92	0.0000
B: pH	2.25	1	2.25	0.23	0.6393
C: Concentración	49.0	1	49.0	5.09	0.0478
AB	25.0	1	25.0	2.59	0.1383
AC	0.25	1	0.25	0.03	0.8752
BC	2.25	1	2.25	0.23	0.6393

R cuadrada = 98.2771%

Error estándar del est. = 3.10398%

Error absoluto medio = 1.73583%

Tabla 2: Tabla Anova de la varianza para el cloro

Fuente	Suma de cuadrados	GI	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A: i-Densidad de corriente	176.583	1	176.583	127.2	0.0000
B: pH	0.0625	1	0.0625	0.05	0.8362
C: Concentración	14.0625	1	14.0625	10.13	0.0098
AB	1.5625	1	1.5625	1.13	0.3137
AC	1.5626	1	1.5625	1.13	0.3137
BC	5.0625	1	5.0625	3.65	0.0853

R cuadrada = 93.547%

Error estándar del est. = 1.17822%

Error absoluto medio = 0.577849%

En la Ilustración 7 y 8 podemos observar los efectos principales para el hidrógeno y el cloro, respectivamente, en ellas encontramos que la densidad de corriente tiene un efecto positivo en la producción de ambos compuestos según lo establecido por la ley de Faraday, donde la masa es directamente proporcional a la cantidad de corriente, adicionalmente, es el factor que más influye en la producción de ambos compuestos. Las soluciones buffer muestran un efecto positivo para la producción de hidrógeno, pero negativo para la producción de cloro, esto quiere decir que al tener un mayor pH se va a favorecer la producción de hidrógeno y la de cloro se va a ver afectada negativamente. La relación entre la concentración y la producción de ambos compuestos es inversamente proporcional.

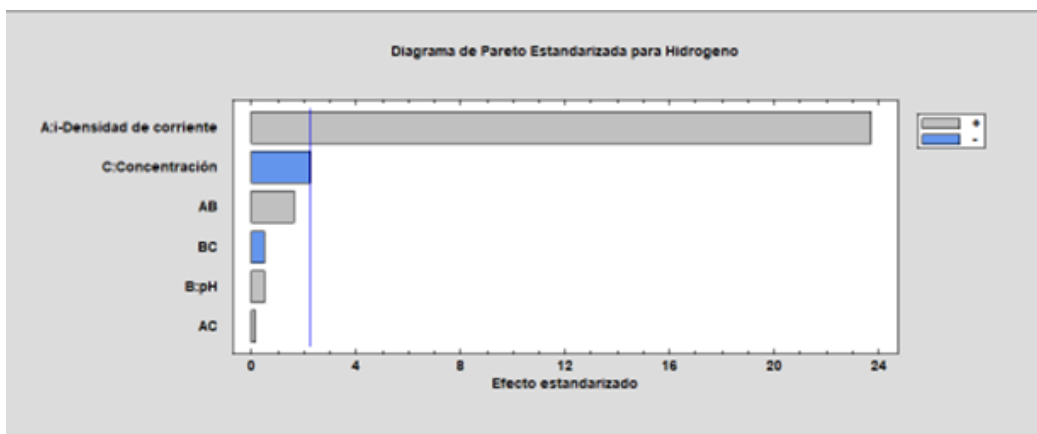


Ilustración 7: Efectos principales para la producción de hidrógeno

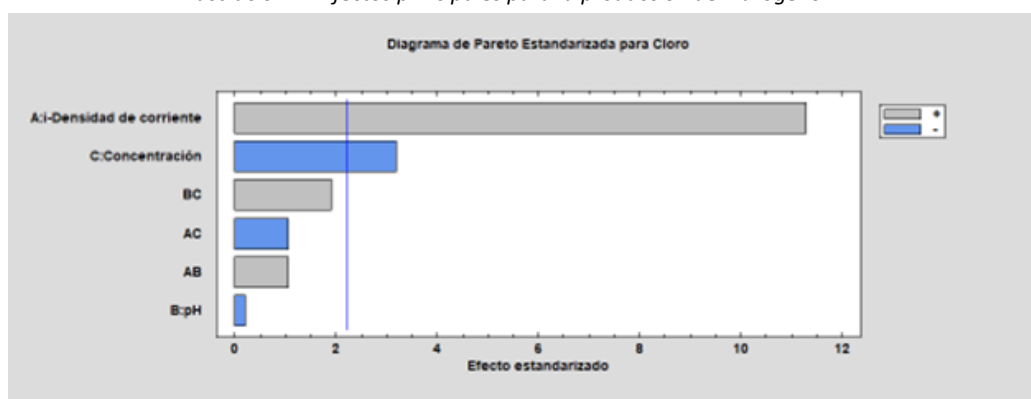


Ilustración 8: Efectos principales para la producción de cloro

Las condiciones que favorecen la producción de hidrógeno son: Densidad de corriente igual a 1.02 A, un pH igual a 9 y una concentración de la sal de 0.01M. Realizamos el mismo análisis para la producción de cloro, para así determinar cuáles eran las condiciones que más favorecen la producción de cloro, los resultados para el cloro son: Densidad de corriente igual a 1.02 A/cm², un pH igual a 4 y una concentración de la sal de 0.01M.

Luego de analizar estos hallazgos y buscando la combinación que mejor se ajustaba a nuestro proyecto decidimos realizar las pruebas con un pH cercano a 7, tres densidades de corriente (0.6, 0.75 y 0.99 A/cm²) y una concentración de 0.5M de NaCl, ya que, se buscaba simular la concentración de agua de mar, con el fin de obtener mayor producción de hidrógeno y menor producción de cloro.

Análisis de la cinética química

Para el desarrollo de la cinética química se tuvieron en cuenta los hallazgos de los anteriores análisis para la concentración y pH. La cinética química se hizo con una solución buffer $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{K}_2\text{HPO}_4$, ya que a condiciones de pH neutro se reduce la formación de cloro; variando las densidades de corrientes aplicadas al electrolizador y viendo como esta afectaba el tiempo de vida útil de los electrodos y la producción de cloro e hidrógeno. Se realizaron los experimentos con las tres densidades de corrientes y en cada prueba se tomaron muestras para analizar diferentes factores, tales como: el cambio en el pH, tiempo, voltaje de la fuente, volumen de H_2 y de Cl_2 producido y la cantidad de cloro presente en la solución electrolítica (mg/L). El sistema se dejó funcionando hasta que los electrodos presentaran un daño irreversible, es decir, hasta que se quebraran. En los electrodos se podía observar un desgaste mayor en la parte en donde había contacto con el corcho, se observaba que la mina se astillaba, hasta el punto de quebrarse.

En la Ilustración 9 se observa la producción de hidrógeno con las diferentes densidades de corriente. Se evidencia que la producción de hidrógeno se da de manera lineal, logrando mayor producción aplicando mayor densidad de corriente.

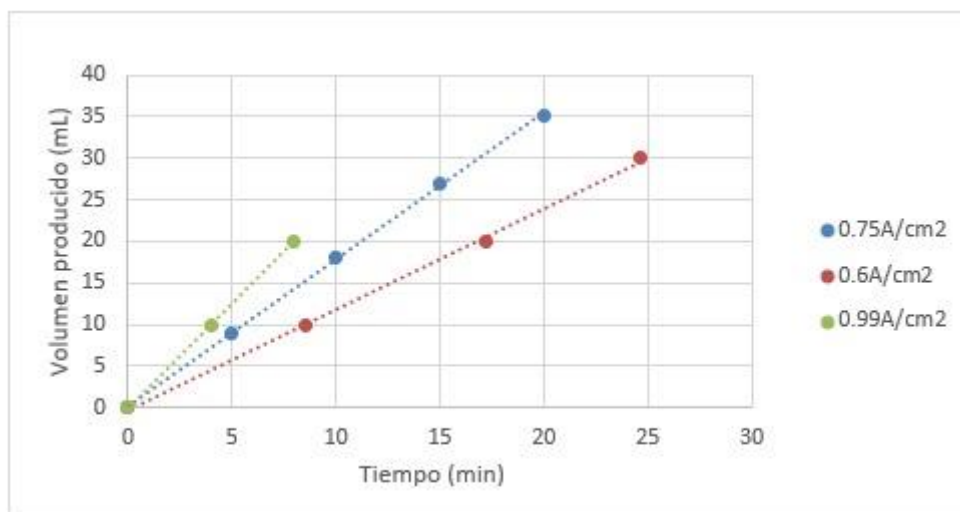


Ilustración 9 : Producción de Hidrógeno a diferentes densidades de corriente.

En la Ilustración 10 se puede ver la producción de hipoclorito, se observa que dicha producción se da también de manera lineal. Esto nos demuestra la competencia de reacciones (OER y CIER) que hay presente en el electrodo, la producción de hipoclorito y de oxígeno son reacciones de orden cero y se dan en el mismo electrodo, la competencia se da por la cantidad de electrones en movimiento. Se puede observar que al igual que ocurre con el hidrógeno, se produce más hipoclorito a medida que se aumenta la densidad de corriente.

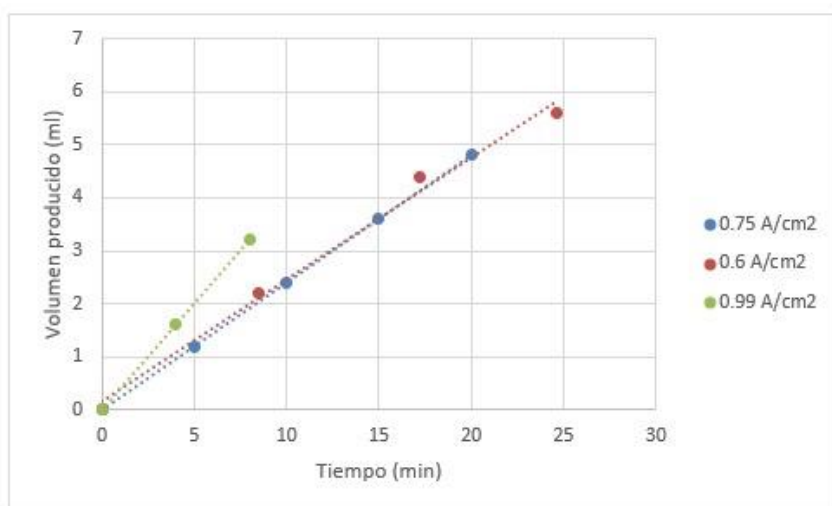


Ilustración 10: Producción de Hipoclorito a diferentes densidades de corriente.

En la Ilustración 11 se puede ver la cuantificación del cloro libre, se observa que hay mayor concentración de cloro en la electrolisis que se llevó a cabo con una densidad de corriente de 0.99 A/cm² y menor concentración en el agua que fue sometida a 0.75 A/cm². Se observa que para la densidad de corriente 0.99 A/cm² la producción de cloro tiene un comportamiento polinómico de grado 2, esto se debe a que el electrodo se desgasta y al hacerlo la producción de cloro disminuye. Teniendo en cuenta la producción del hidrógeno, hipoclorito y cloro se puede concluir que la densidad de corriente que más se ajusta a nuestras necesidades es la de 0.75 A/cm², ya que produce mayor cantidad de hidrógeno, hipoclorito y tiene menor concentración de cloro.

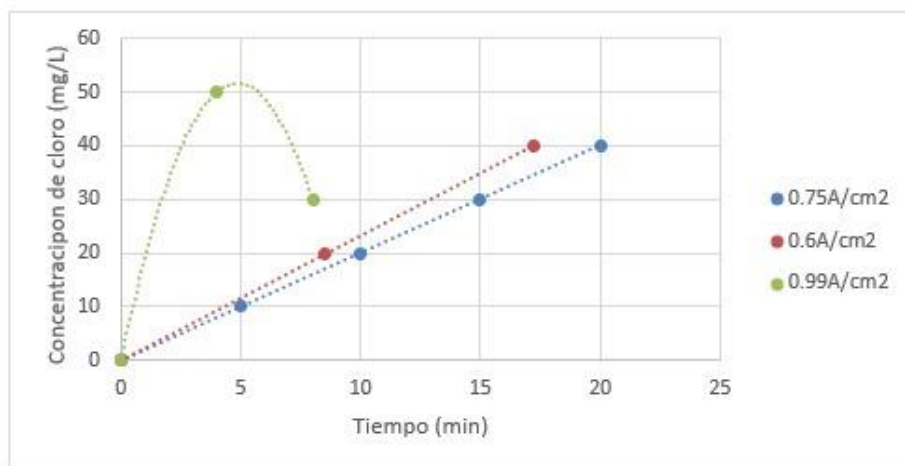
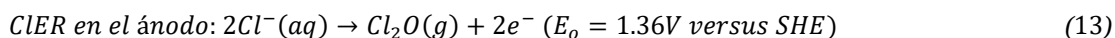
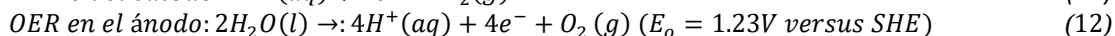


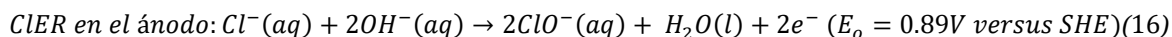
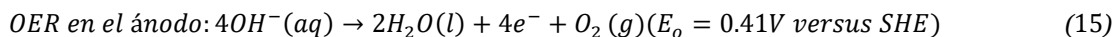
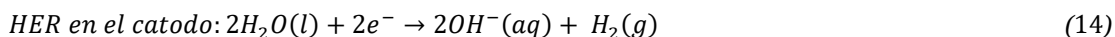
Ilustración 11: Producción de cloro libre a diferentes densidades de corriente.

Debido a que los procesos electrolíticos son no espontáneos, además requieren de un sobrevoltaje para que la reacción sea continua. En este tipo de procesos se estudia la transferencia de carga eléctrica con transporte de materia (conductores iónicos o electrolíticos, como ocurre en disolución), cabe destacar que se producen simultáneamente varios fenómenos de transporte: Uno es la difusión desde el seno de la solución hacia interface liquido-electrodo (de partículas sin carga eléctrica), otro es la migración (de los iones o partículas con carga eléctrica) y por último, la convección (debido a la velocidad de transferencia).

Electrólisis en condiciones ácidas



Electrólisis en condiciones alcalinas



Potencial reversible estándar:

$$\text{OER en el ánodo: } 0.89\text{V} - 1.23\text{V} = -0.34\text{V} \quad (17)$$

$$CIER \text{ en el ánodo: } 0.89 \text{ V} - 1.36 \text{ V} = -0.47 \text{ V} \quad (18)$$

Teniendo en cuenta todos los aniones con sus correspondientes potenciales redox estándar, la química del cloruro competiría con la OER en el ánodo durante la electrólisis del agua de mar [20], [22]. Si bien, la electrólisis directa del agua de mar podría dar como resultado la evolución catódica de hidrógeno con una alta eficiencia de corriente, normalmente se desarrolla una gran cantidad de cloro en forma de solución de hipoclorito en el ánodo. Por lo tanto, el desarrollo de electrocatalizadores de alta selectividad para OER es esencial para evitar la formación de CIER e hipoclorito durante la electrólisis directa del agua de mar.

Ahora bien, el voltaje es un factor clave, debido que a medida que se altera el voltaje, el nivel de Fermi aumenta (o disminuye) cambiando el estado de energía de los electrones. Sin embargo, no son solo los aspectos termodinámicos de la reacción los que pueden verse influenciados por este cambio de voltaje, ya que también se puede ver que la altura total de la barrera (la energía de activación) se altera en función del voltaje aplicado. Las energías libres de activación para la reducción y la oxidación variarán en función del voltaje aplicado (V), esto se puede ver en la ecuación 19, pues la energía libre de reacción a un potencial U dado y una carga de electrones q [35]. La tasa de transferencia de electrones puede verse influenciada por el voltaje aplicado. Sin embargo, la cinética de la transferencia de electrones no es el único proceso que puede controlar la reacción de electrólisis. En muchas circunstancias, es la velocidad de transporte al electrodo, o sea, la difusión, la cual controla la reacción global, teniendo un valor de $1.59 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ para el pH 7.

$$\Delta G_i(U) = \Delta G_i(U = 0) - Uq \quad (19)$$

Caracterización de electrodos

Se realizó la caracterización de los electrodos mediante la técnica SEM, con magnitudes de 150X y 1000X, con el fin de comprobar el desgaste generado y observar desde más cerca la superficie de los electrodos, se estudió la composición y la morfología pre-portem y post-portem. Los electrodos que se analizaron con esta técnica fueron los correspondientes al cátodo, ya que, es allí donde se produce la reacción de competencia entre el oxígeno y el cloro, adicionalmente porque eran estos los limitantes del proceso, ya que eran los que presentaban un daño irreversible. La técnica SEM consiste en hacer pasar un haz de electrones por la muestra para crear un punto de interacción. Se estudiaron las minas de grafito que fueron sometidas a las diferentes densidades de corriente.

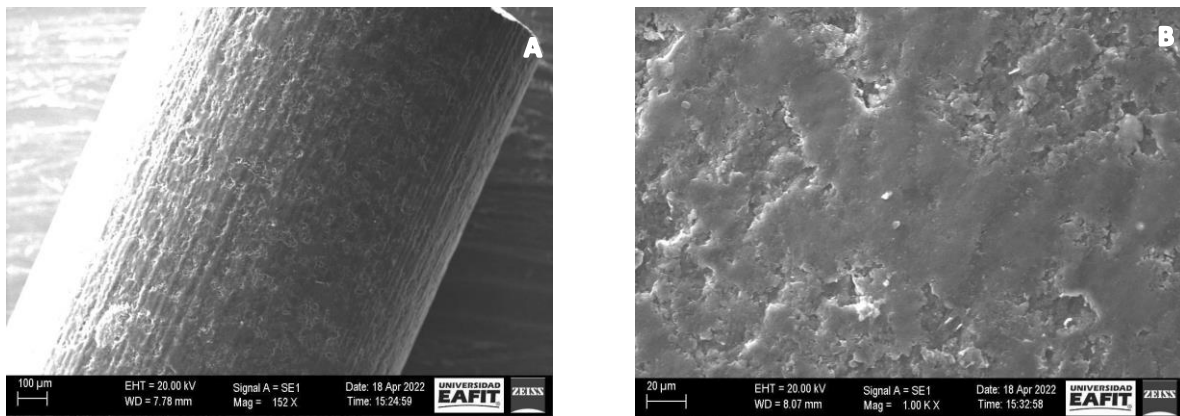


Ilustración 12: Morfología de mina sin tratar a). con magnitud 152X y b). con magnitud 1000X

En la Ilustración 12 a se puede observar la forma cilíndrica de la mina y los poros que tiene, se observa también que la mina no tiene ningún desgaste, ni está corroída. Se pueden observar los poros presentes en la

superficie del material y se observa una escala de grises en la Ilustración 12 b, lo que indica que hay presencia de diferentes elementos.

Luego de analizar la mina sin tratar, hicimos el mismo estudio para las minas que habían sido sometidas a la electrólisis a diferentes corrientes, para ver si hay algún cambio en su composición y morfología. Los cambios en la morfología de las minas que fueron sometidas a la electrólisis son evidentes y se pueden observar en la Ilustración 13 a. Se observa un cambio de tamaño en el diámetro de la mina de grafito, esta disminución en el diámetro se da en la parte que estaba en contacto con el corcho, se observa también la presencia de una fractura. En la Ilustración 13 b también se observa el cambio en la morfología del electrodo, se puede observar que la mina de grafito presenta ciertas astillas y no se ven los poros que si se pueden observar en la Ilustración b.

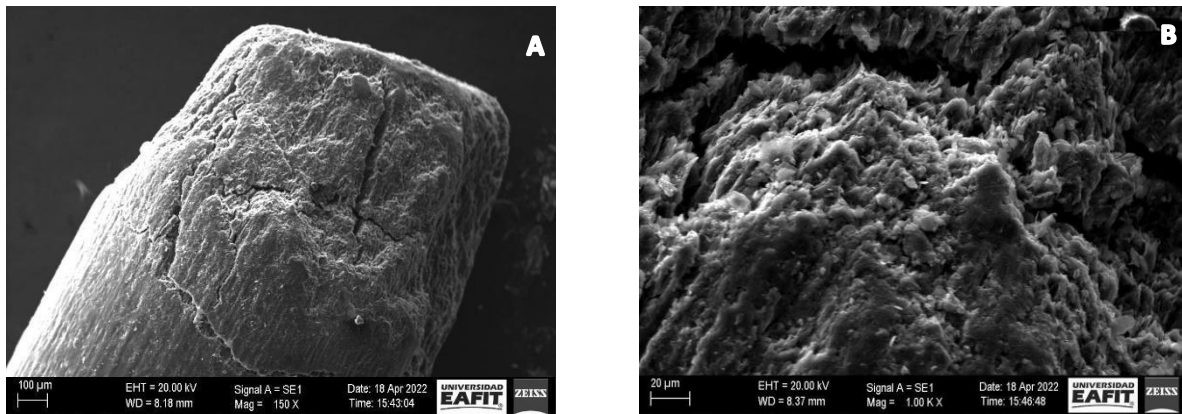


Ilustración 13: Morfología de mina sometida a densidad de corriente 0.6 A/cm^2 a). con magnitud 150 X y b). con magnitud 1000X

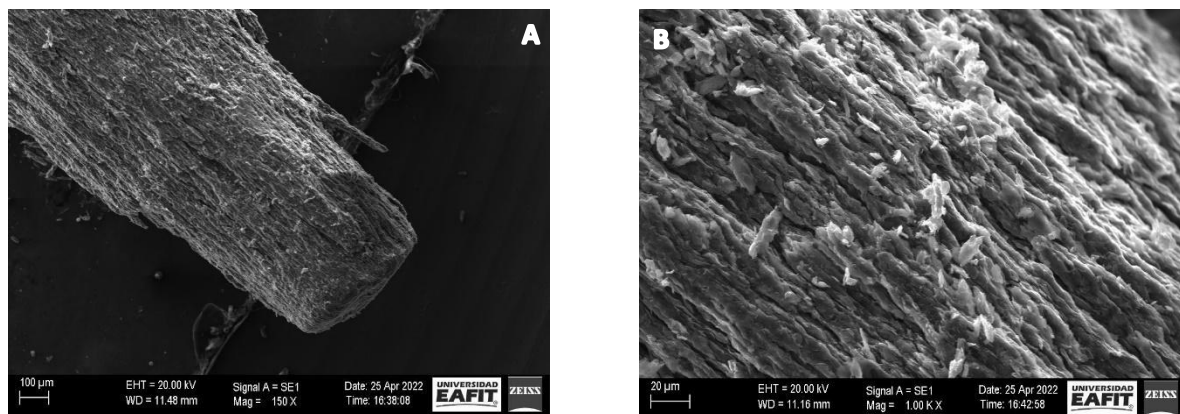


Ilustración 14: Morfología de mina sometida a corriente $0.75/\text{cm}^2 \text{ A}$ a). con magnitud 150 X y b). con magnitud 1000X

En la Ilustración 14 a, se puede observar un cambio en la morfología del electrodo, se observa una disminución en el diámetro de la mina de grafito, también se observa que el electrodo está más desgastado que el electrodo que fue sometido a una corriente menor. A mayor densidad de corriente aplicada hay un mayor flujo de electrones y de especie activas entrando y saliendo del electrodo, lo que genera un mayor desgaste en el electrodo, este desgaste se evidencia en los cambios en la morfología de la mina., por ende, el cambio en la morfología es aún mayor en este electrodo que en el electrodo sometido a una corriente de 0.75 A/cm^2 .

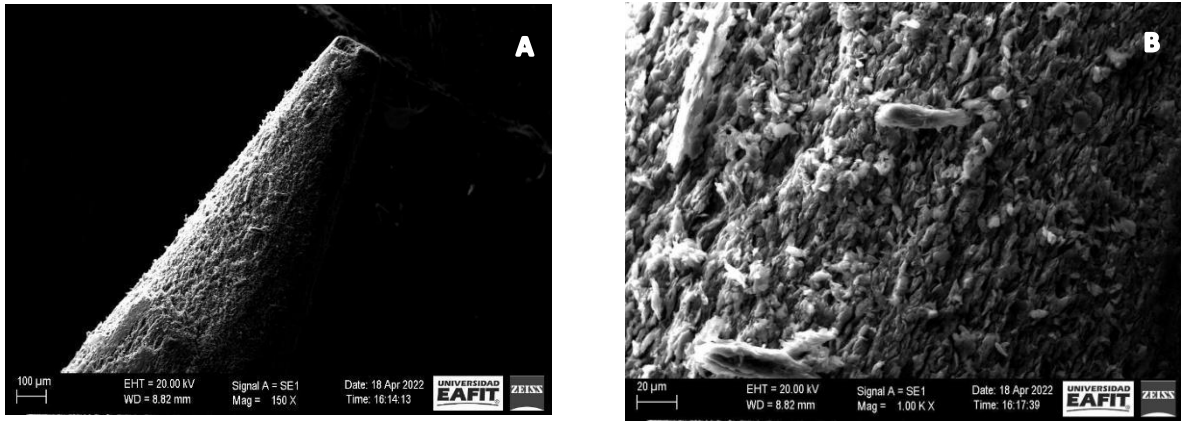


Ilustración 15: Morfología de mina sometida a corriente 0.99 A/cm^2 a). con magnitud 150 X y b). con magnitud 1000X

En la Ilustración 15 a, se puede observar que el electrodo está más desgastado que en las anteriores ilustraciones, esto se debe a que la corriente es mayor. A mayor densidad de corriente se presenta mayor desgaste y corrosión. Los electrodos sometidos a las densidades de corrientes lucen similares en las Ilustraciones 13 b, 14 b y 15 b, esto nos indica que el cambio morfológico que se da en los electrodos debido a las densidades de corrientes es muy superficial.

Adicional a esto realizamos un estudio EDS para observar si la composición de los electrodos cambiaba cuando eran sometidos a las densidades de corrientes en la Tabla 3 se pueden observar los elementos hallados en las minas, tanto en la que no fue sometida a la electrolisis, como las que si fueron usadas como electrodos.

Tabla 3: Composición química de las minas de grafito

Densidad de corriente (A/cm ²)	Elemento	% Peso	% Error
0	C	98.54	2.68
	Mg	0.75	18.09
	Al	0.71	15.72
	Cl	1.6	18.8
0.6	C	33.59	11.94
	O	35.81	10.67
	Al	3.95	6.35
	Si	24.96	3.71
	P	1.04	22.63
	K	0.65	34.37
	Na	1.86	19.96
	Cl	8.14	4.66
	Pu	12.82	41.03
0.75	C	66.58	8.72
	O	23.18	14.01
	Na	4.56	11.39
	Al	0.55	17.13
	Cl	5.13	4.52
0.99	C	77.47	8.2
	O	13.81	17.15
	Na	2.99	12.32
	Al	0.69	15.27
	Cl	5.03	4.47
	Mo	11.41	33.73

Se observa que las minas que fueron usadas como electrodos tienen más elementos presentes que la mina que no fue sometida a ninguna densidad de corriente. Los elementos encontrados en los electrodos que no están presentes en la mina sin tratar son elementos que hacen parte del medio electrolítico con el que trabajamos y el electrodo al ser un material poroso presenta adsorción y es por lo que se observan dichos elementos; esta es otra de las razones por las cuales el electrodo se fractura, ya que, se quedan atrapados los elementos en forma gaseosa y al querer salir fracturan la mina. Los cambios en la composición de las minas de grafito que fueron sometidas a una densidad de corriente no son significativos, pues el compuesto que más abunda en las minas es el carbono y no se encontró un cambio en dicho elemento.

Las minas de grafito están compuestas por carbono, arcilla y grasas, para comprobar esto se realizó una calcinación de las minas de grafito para analizar estos elementos, se hizo el estudio con 3 minas de grafito para obtener resultados confiables a una temperatura de 550°C durante dos horas. En la tabla 2 podemos observar los resultados obtenidos de la calcinación, en ella encontramos que las minas de grafito están compuestas mayormente por grafito, también pudimos observar que hay presencia de arcillas, ya que, tomaban un color rojo.

Tabla 4: Resultados de la calcinación de las minas de grafito

Mina HB	Masa capsula	Masa capsula + mina	Masa final capsula + inorgánicos	Masa mina	Masa inorgánicos	%grafito
1	54.9287	55.0161	54.9375	0.08659	0.0088	89.8375
2	21.4646	21.5551	21.4711	0.08966	0.0065	92.7509
3	14.2113	14.2984	14.2196	0.08629	0.0083	90.3822

Tiempo de vida útil de los electrodos

Durante el proceso se observó que los electrodos presentaban un daño irreversible cerca al corcho, se decidió analizar el tiempo de vida útil de los electrodos con y sin corcho para ver este como afecta al desgaste de los electrodos.

En la tabla 3 está el tiempo máximo de duración del proceso con corcho y sin corcho, podemos entonces decir, que el corcho influye en la vida útil de los electrodos, ya que, en presencia del corcho los electrodos presentaban daños irreversibles en menos tiempo que sin corcho. Además, se podía ver como el desgaste de los electrodos se daba de una manera uniforme en el sistema que no tenía corcho, mientras que los electrodos que estaban en contacto con el corcho presentaban un mayor desgaste en la zona del contacto.

Tabla 5: Tiempo de vida útil de los electrodos con y sin corcho, a diferentes densidades de corriente.

Densidad de corriente (A/cm ²)	Tiempo con corcho (min)	Tiempo sin corcho (min)
0.6	70.43	175
0.75	20	50
0.99	13.08	32.5

4. Conclusiones

La producción de hidrógeno por medio de la electrólisis del agua salada fue factible utilizando un prototipo de electrolizador de bajo costo con minas de grafito HB 1.3 mm, temperatura ambiente, pH neutro controlado por un buffer de potasio, 0.12 V y 0.5 M NaCl, obteniendo 1.22 mL/min de hidrógeno, con una densidad de corriente de 0.6 A/cm² con un área activa de 0.2 cm². Por lo tanto, se puede plantear como alternativa usar el agua de mar, el cual es un recurso inagotable en el planeta. Desde luego, la electrólisis del agua de océano es más compleja que la electrólisis del agua dulce, debido a la realidad de diversos cationes y aniones.

El grafito es un material popular, tiene buena estabilidad mecánica, capacidad de adsorción eficiente ya que dentro de su estructura es capaz de atrapar iones de Cl⁻ y estabilidad química. Gracias a las diversas pruebas electroquímicas que llevamos a cabo nos permiten concluir que los electrodos de grafito son aptos para llevar a cabo una electrólisis de agua salada, ya que, tiene una resistencia baja (12 kΩ) comparado con datos de la literatura, que además disminuye al utilizar un sistema buffer que regule el pH del sistema que cuenta con un área activa alta (0.2 cm²).

La producción de cloro se vio afectada significativamente por el pH y por la concentración de las soluciones buffer. A pH neutros se reduce la formación de dicho compuesto, es por esto por lo que, la solución buffer que mostró un mejor rendimiento fue la solución KH₂PO₄/K₂HPO₄. Además, se pudo comprobar que la solución buffer ayuda a mantener el pH constante durante la electrólisis y permite mitigar la corrosión de los electrodos, que se corroboró mediante análisis morfológico de los electrodos pre y post-mortem.

La formación de hidrógeno es directamente proporcional al aumento de la densidad de corriente, aunque esta afecta el tiempo de vida útil de los electrodos de grafito, es por esto, que la densidad de corriente que más favorece el sistema es 0.6 A/cm², ya que se logra tener una vida útil del electrodo más prolongada. Se puede lograr un mayor tiempo de vida útil de los electrodos cambiando el material del sello mecánico con el que se acoplan los electrodos al equipo electrolizador.

5. Tabla de anexos o apéndices.

Tabla 6: Documentos adicionales incluidos con el proyecto de grado.

Nombre	Desarrollo (propio/terceros)	Tipo de Archivo	Enlace google drive (https://goo.gl/)
Diseño de experimentos	Propio	xslx	https://docs.google.com/spreadsheets/d/1Nt15F8StNA2xzdxpDzyK0a8HkoxYM1J/edit?usp=sharing&ouid=101103240834512383768&rtpof=true&sd=true
Análisis SEM de los electrodos	Propio	jpg	https://drive.google.com/drive/folders/11wLKP7UKMfUZsrZcbM6c3A8k0yj00pPT?usp=sharing
Relaciones corriente potencial en procesos electroquímicos	Terceros	pdf	https://drive.google.com/file/d/1a89ccn4t6oeVQ_USQzVAegb9PjCHWnVI/view?usp=sharing
Buffers	Propio	xslx	https://drive.google.com/file/d/1DjBP_s_j0F79PXiWNxcFmsVROgALdsybo/view?usp=sharing
Análisis financiero	Propio	Docx	https://docs.google.com/document/d/1pPRCcU-sajB-CZ0CEELCGjVDuHOI5GHxBK0_JR9h8X0/edit?usp=sharing

Referencias

- [1] S. Satyapal, “Hydrogen: A Clean, Flexible Energy Carrier”, *Office of Energy Efficiency & Renewable Energy*, 2017. <https://www.energy.gov/eere/articles/hydrogen-clean-flexible-energy-carrier#:~:text=Hydrogen is an energy carrier,electricity%2C or power and heat.> (consultado abr. 28, 2021).
- [2] P. E. V de Miranda, “Chapter 1 - Hydrogen Energy: Sustainable and Perennial”, P. E. V. B. T.-S. and E. of H.-B. E. T. de Miranda, Ed. Academic Press, 2019, pp. 1–38.
- [3] D. Hart, “Hydrogen, End Uses and Economics”, C. J. B. T.-E. of E. Cleveland, Ed. New York: Elsevier, 2004, pp. 231–239.
- [4] IEA, “Global hydrogen demand by sector in the Sustainable Development Scenario, 2019-2070, IEA, Paris”, IEA, 2020. <https://www.iea.org/data-and-statistics/charts/global-hydrogen-demand-by-sector-in-the-sustainable-development-scenario-2019-2070> (consultado abr. 28, 2021).
- [5] M. Kibria *et al.*, “Seawater Electrolysis for Hydrogen Production: A Solution Looking for a Problem?”, *ChemRxiv*, mar. 2021, doi: <https://doi.org/10.26434/chemrxiv.14138390.v1>.
- [6] Office of Energy Efficiency & Renewable Energy Hydrogen, “Hydrogen Production”, *Office of Energy Efficiency & Renewable Energy Hydrogen Production*. <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-production> (consultado abr. 28, 2021).
- [7] H. Idriss, “Toward Large-Scale Hydrogen Production from Water: What Have We Learned and What Are the Main Research Hurdles to Cross for Commercialization?”, *Energy Technol.*, vol. 9, núm. 2, p. 2000843, feb. 2021, doi: 10.1002/ente.202000843.
- [8] IEA, “The Future of Hydrogen: Seizing today’s opportunities”, Paris, 2019. [En línea]. Disponible en: <https://www.iea.org/reports/the-future-of-hydrogen>.
- [9] P. H. Gleick, “Water in Crisis: A Guide to the World’s Fresh Water Resources”, en *Water in Crisis: A Guide to the World’s Fresh Water Resources*, New York: Oxford University Press, 1993.
- [10] M. Son, K. H. Cho, K. Jeong, y J. Park, “Membrane and Electrochemical Processes for Water Desalination: A Short Perspective and the Role of Nanotechnology”, *Membranes (Basel)*, vol. 10, núm. 10, 2020, doi: 10.3390/membranes10100280.
- [11] R. Semiat, “Energy Issues in Desalination Processes”, *Environ. Sci. Technol.*, vol. 42, núm. 22, pp. 8193–8201, nov. 2008, doi: 10.1021/es801330u.
- [12] A. L. Yuvaraj y D. Santhanaraj, “A systematic study on electrolytic production of hydrogen gas by using graphite as electrode”, *Mater. Res.*, vol. 17, pp. 83–87, 2014, [En línea]. Disponible en: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1516-14392014000100012&nrm=iso.
- [13] O. Schmidt, A. Gambhir, I. Staffell, A. Hawkes, J. Nelson, y S. Few, “Future cost and performance of water electrolysis: An expert elicitation study”, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 42, núm. 52, pp. 30470–30492, 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.10.045>.
- [14] G. Glenk y S. Reichelstein, “Economics of converting renewable power to hydrogen”, *Nat. Energy*, vol. 4, núm. 3, pp. 216–222, 2019, doi: 10.1038/s41560-019-0326-1.
- [15] J. Mohammed-Ibrahim y H. Moussab, “Recent advances on hydrogen production through seawater electrolysis”, *Mater. Sci. Energy Technol.*, vol. 3, pp. 780–807, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.mset.2020.09.005>.
- [16] F. Dionigi, T. Reier, Z. Pawolek, M. Gliech, y P. Strasser, “Design Criteria, Operating Conditions, and Nickel-Iron Hydroxide Catalyst Materials for Selective Seawater

- Electrolysis”, *ChemSusChem*, vol. 9, núm. 9, pp. 962–972, may 2016, doi: 10.1002/cssc.201501581.
- [17] S.-H. Hsu *et al.*, “An Earth-Abundant Catalyst-Based Seawater Photoelectrolysis System with 17.9% Solar-to-Hydrogen Efficiency”, *Adv. Mater.*, vol. 30, núm. 18, p. 1707261, may 2018, doi: 10.1002/adma.201707261.
 - [18] W. M. Haynes, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 96a ed. Colorado: CRC Press, 2015.
 - [19] O. M. de Fátima, M. V. Teleginski, V. Fernanda, y J. V. A. de Souza, “Graphite Electrodes for Hydrogen Production by Acid Electrolysis”, *Mater. Sci. Forum*, vol. 1012, pp. 158–163, 2020, doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.1012.158.
 - [20] G. Liu, Y. Xu, T. Yang, y L. Jiang, “Recent advances in electrocatalysts for seawater splitting”, *Nano Mater. Sci.*, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.nanoms.2020.12.003>.
 - [21] F. ard, Allen J., Inzelt, György, Scholz, “Electrochemical Dictionary”, A. J. Bard, G. Inzelt, y F. Scholz, Eds. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2012.
 - [22] S. Dresp, F. Dionigi, M. Klingenhof, y P. Strasser, “Direct Electrolytic Splitting of Seawater: Opportunities and Challenges”, *ACS Energy Lett.*, vol. 4, núm. 4, pp. 933–942, abr. 2019, doi: 10.1021/acsenenergylett.9b00220.
 - [23] A. Ramachandran, D. I. Oyarzun, S. A. Hawks, P. G. Campbell, M. Stadermann, y J. G. Santiago, “Comments on ‘Comparison of energy consumption in desalination by capacitive deionization and reverse osmosis’”, *Desalination*, vol. 461, pp. 30–36, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2019.03.010>.
 - [24] M. A. Rabah, N. Nassif, y A. A. A. Azim, “Electrochemical wear of graphite anodes during electrolysis of brine”, *Carbon N. Y.*, vol. 29, núm. 2, pp. 165–171, 1991, doi: [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(91\)90066-R](https://doi.org/10.1016/0008-6223(91)90066-R).
 - [25] C. Lefrou, P. Fabry, y J.-C. Poignet, *Electrochemistry*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2012.
 - [26] A. L. Yuvaraj y D. Santhanaraj, “A systematic study on electrolytic production of hydrogen gas by using graphite as electrode”, *Mater. Res.*, vol. 17, núm. 1, pp. 83–87, sep. 2013, doi: 10.1590/S1516-14392013005000153.
 - [27] A. J. Bard y L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, vol. 2. Wiley, 2001.
 - [28] Y. Wu *et al.*, “Fast and Simple Preparation of Iron-Based Thin Films as Highly Efficient Water-Oxidation Catalysts in Neutral Aqueous Solution”, *Angew. Chemie*, vol. 127, feb. 2015, doi: 10.1002/ange.201412389.
 - [29] K. M. W. y N. D. G., “In Situ Formation of an Oxygen-Evolving Catalyst in Neutral Water Containing Phosphate and Co²⁺”, *Science (80-.)*, vol. 321, núm. 5892, pp. 1072–1075, ago. 2008, doi: 10.1126/science.1162018.
 - [30] F. Cheng, X. Feng, X. Chen, W. Lin, J. Rong, y W. Yang, “Synergistic action of Co-Fe layered double hydroxide electrocatalyst and multiple ions of sea salt for efficient seawater oxidation at near-neutral pH”, *Electrochim. Acta*, vol. 251, pp. 336–343, 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.08.098>.
 - [31] S. Dresp *et al.*, “Direct Electrolytic Splitting of Seawater: Activity, Selectivity, Degradation, and Recovery Studied from the Molecular Catalyst Structure to the Electrolyzer Cell Level”, *Adv. Energy Mater.*, vol. 8, núm. 22, p. 1800338, ago. 2018, doi: 10.1002/aenm.201800338.
 - [32] F. Sun *et al.*, “Energy-saving hydrogen production by chlorine-free hybrid seawater splitting coupling hydrazine degradation”, *Nat. Commun.*, vol. 12, núm. 1, p. 4182, 2021, doi: 10.1038/s41467-021-24529-3.
 - [33] J. J. Van Benschoten, J. Y. Lewis, W. R. Heineman, D. A. Roston, y P. T. Kissinger, “Cyclic voltammetry experiment”, *J. Chem. Educ.*, vol. 60, núm. 9, p. 772, sep. 1983, doi: 10.1021/ed060p772.
 - [34] S. B. Utomo, Winarto, A. S. Widodo, y I. Wardana, “Effect of Limited Migration of

Graphite and Sea Water Electron as a Sensor to Control DC Voltage Regulator (CVR)", *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 494, p. 012038, mar. 2019, doi: 10.1088/1757-899X/494/1/012038.

- [35] Orozco Gallo, Diana Constanza, "Multiscale Modeling Approach to Understand Active sites in Non-Conventional Catalyst Layers for Fuel Cell Applications. " PhD diss., University of Tennessee, 2017: https://trace.tennessee.edu/utk_graddiss/5332