

Un nuevo catalizador revela el poder oculto del agua para la generacion de hidrogeno verde

Un equipo europeo de cientificos liderado por el ICFO (Barcelona) informa en Science de un nuevo hito para la produccion sostenible de hidrogeno verde mediante electrolisis del agua. Su nuevo diseno de catalizador aprovecha propiedades del agua hasta ahora inexploradas para lograr, por primera vez, una alternativa a las materias primas criticas para la electrolisis del agua en condiciones industriales relevantes.

June 20, 2024

El hidrogeno es un vector quimico y energetico prometedor para descarbonizar nuestra sociedad. A diferencia de los carburantes convencionales, la utilizacion del hidrogeno como combustible no genera dioxido de carbono de vuelta. Lamentablemente, hoy en dia, la mayor parte del hidrogeno que se produce en nuestra sociedad proviene del metano, un combustible fosil. Lo hace en un proceso (reformado de metano) que conduce a importantes

emisiones de dioxido de carbono. Por tanto, la produccion de hidrogeno verde requiere alternativas a este proceso que sean escalables.

La electrolisis del agua ofrece un camino para generar hidrogeno verde que puede funcionar con energias renovables y electricidad limpia. Este proceso necesita catalizadores catodicos y anodicos para acelerar las reacciones de division y recombinacion del agua en hidrogeno y oxigeno, respectivamente, ya que de otro modo estas serian ineficientes. Desde su descubrimiento a finales del siglo XVIII, la electrolisis del agua ha madurado hasta convertirse en diferentes tecnologias. Una de sus implementaciones mas prometedoras es la membrana de intercambio de protones (PEM, por las siglas en ingles), que puede producir hidrogeno verde combinando altas tasas y una alta eficiencia energetica.

? Hasta la fecha, la electrolisis del agua, y en particular la PEM, ha requerido catalizador s basados ??en elementos escasos y raros, como el platino y el iridio, entre otros. Solo un s pocos compuestos combinan la actividad y la estabilidad requeridas en el duro entor o quimico impuesto por esta reaccion. Esto resulta especialmente complicado en el caso e los catalizadores anodicos, que tienen que funcionar en entornos acidos altamen e corrosivos, condiciones en las que solo los oxidos de iridio han mostrado un funcionamien o estable en las condiciones industriales requeridas. Pero el iridio es uno de los elementos m s escasos del planet

. En busca de posibles soluciones, un equipo de cientificos ha dado recientemente un pa o importante para encontrar alternativas a los catalizadores de iridio. Este equi o multidisciplinar ha logrado desarrolla**una forma novedosa de conferir actividad y estabilidad a un catalizador sin iridio aprovechando propiedades del agua hasta ahora inexploradas**. El nuevo catalizador logra, por primera vez, estabilidad en la electrolisis del agua a traves de PEM en condiciones industriales sin usar iridio.

Este avance, publicado en Science, ha sido llevado a cabo por los investigadores del ICFO **Ranit Ram**, **Dr. Lu Xia**, **Dr. Anku Guha**, **Dra. Viktoria Golovanova**, **Dr. Marinos Dimitropoulos**, **Aparna M. Das** y **Adrian Pinilla-Sanchez**, y liderados por **Profesor del ICFO Dr. F. Pelayo Garcia de Arquer**; e incluye importantes colaboraciones del Instituto de Investigacion Quimica de Cataluna (ICIQ), el Instituto Catalan de Ciencia y Tecnologia (ICN2), el Centro Nacional Frances de Investigaciones Cientificas (CNRS), Diamond Light Source y el Instituto de Materiales Avanzados (INAM).

Lidiando con la acidez

Combinar actividad y estabilidad en un ambiente altamente acido es un desafio. Los metales del catalizador tienden a disolverse, ya que la mayoria de los materiales no son termodinamicamente estables a bajos pHs y potencial aplicado, en un ambiente acuoso. Los oxidos de iridio combinan actividad y estabilidad en estas duras condiciones, y por eso son la opcion predominante para los anodos en la electrolisis del agua con intercambio de protones.

La busqueda de alternativas al iridio no es solo un desafio aplicado importante, sino fundamental. La intensa investigacion sobre la busqueda de catalizadores sin iridio ha dado lugar a nuevos conocimientos sobre los mecanismos de reaccion y degradacion, especialmente con el uso de sondas que podrian estudiar los catalizadores durante el funcionamiento en combinacion con modelos computacionales. Esto condujo a resultados prometedores utilizando materiales a base de manganeso y oxido de cobalto, y explotando diferentes estructuras, composiciones y dopantes para modificar las propiedades fisicoquimicas de los catalizadores.

Si bien son reveladores, la mayoria de estos estudios se realizaron en reactores fundamentales no escalables y operando en condiciones mas suaves que estan lejos de su aplicacion final, especialmente en terminos de densidad de corriente. Hasta la fecha, habia sido dificil demostrar actividad y estabilidad con catalizadores sin iridio en reactores PEM y en condiciones operativas relevantes para PEM (alta densidad de corriente).

Para superar este reto, los investigadores del ICFO, ICIQ, ICN2, CNRS, Diamond Light Source e INAM idearon un nuevo enfoque en el diseno de catalizadores sin iridio, logrando actividad y estabilidad en medios acidos. Su estrategia, basada en el cobalto (muy abundante y barato), era bien distinta a las vias habituales.

i¿½El diseno de catalizadores convencionales normalmente se centra en cambiar a composicion o la estructura de los materiales empleados. Aqui adoptamos un enfoq e diferente. Disenamos un nuevo material que involucra activamente los ingredientes de a reaccion (agua y sus fragmentos) en su estructura. Descubrimos que la incorporacion e agua y fragmentos de agua en la estructura del catalizador se puede adaptar para proteger l catalizador en estas condiciones desafiantes, permitiendo asi un funcionamiento estable a altas densidades de corriente que son relevantes para aplicaciones industrialesi¿½, explic el profesor del ICFO, Garcia de Arquer. Con su tecnica, consistente en un proces de delaminacion que intercambia parte del material por agua, el catalizador resultant se presenta como una alternativa viable a los catalizadores basados ??en iri

Un nuevo enfoque: el proceso de delaminacion

Para obtener el catalizador, el equipo examino un oxido de cobalto concreto: el oxido de cobalto-tungsteno (CoWO4), o, para abreviar, CWO. A partir de este material de partida, disenaron un proceso de delaminacion utilizando soluciones acuosas basicas mediante el cual los oxidos de tungsteno (WO42-) se eliminarian de la red y se intercambiarian por agua (H2O) y grupos hidroxilo (OH-) en un entorno basico. Este proceso podria ajustarse para incorporar diferentes cantidades de H2O y OH- en el catalizador, que luego se incorporaria a los electrodos del anodo.

El equipo combino diferentes espectroscopias basadas en fotones para comprender esta nueva clase de material durante la operacion. Utilizando Raman infrarrojo y rayos X, entre otras, pudieron evaluar la presencia de agua atrapada y grupos hidroxilo, y obtener

informacion sobre su papel confiriendo actividad y estabilidad durante la division del agua en acido. "Poder detectar el agua atrapada fue un verdadero desafio para nosotros", continua el coautor principal, el Dr. Anku Guha. i¿½Usando espectroscopia Raman y otras tecnic s basadas en luz finalmente vimos que habia agua en la muestra. Pero no era agua i¿½libre ¿½, era agua confinadai¿½; algo que tuvo un profundo impacto en el rend miento. A partir de estos conocimientos, comenzaron a trabajar en estrecha colabora ion con expertos en modelado de catalizadores. "El modelado de materiales activados es un desafio ya que se producen grandes reordenamientos estructurales. En este caso, la dela inacion empleada en el tratamiento de activacion aumenta el numero de sitios activos y c mbia el mecanismo de reaccion, haciendo que el material sea mas activo. Comprend r estos materiales requiere un mapeo detallado entre observaciones experime tales y simulacionesi¿½, afirma la Prof. Nuria Lopez del ICIQ. Sus calculos, dirigidos por l coautora principal, la Dra. Hind Benzidi, fueron cruciales para comprender como los ateriales delaminados, escudados por agua, no solo estaban termodinamicamente protegi os contra la disolucion en ambientes altamente acidos, sino tambie activos. ¿Pero, como es esto posible? Basicamente, la elimina**cion del tungsteno deja un agujero detras**, exactamente en el lugar donde se encontraba anteriormente. Aqui es donde ocurre la i¿½magiai¿½: **el agua y el hidroxido**, que estan muy presentes en el medio, **llenan** espontaneamente **el vacio**. Esto, a su vez, **protege la muestra**, ya que hace que la disolucion del cobalto se convierta en un proceso desfavorable, manteniendo unidos los componentes del catalizador en la practica.

Luego, ensamblaron el catalizador delaminado en un reactor PEM. El rendimiento inicial fue realmente notable, logrando mayor actividad y estabilidad que cualquier tecnica anterior. i¿½Aumentamos cinco veces la densidad de corriente, llegando a 1 A/cm2, un hito muy complicado en el campo. Pero la clave es que tambien alcanzamos mas de 600 horas de estabilidad a una densidad tan alta. Asi, hemos alcanzado la mayor densidad de corriente y tambien la mayor estabilidad para los catalizadores sin iridioi¿½, comparte el coaut r principal, el Dr. Lu Xi

. "Al principio del proyecto, estabamos intrigados por el papel potencial de la propia agua, q e podria ser el elefante en la habitacion de la electrolisis del agua", explica Ranit Ram, primer autor del estudio e impulsor de la idea inicial. i¿½Hasta ahora nadie habia adapta o activamente el agua y el agua interfacial de esta manerai¿½. Al final, esto resulto se un verdadero punto de inflex

on. Aunque el tiempo de estabilidad aun esta lejos de los PEM industriales actuales, sto representa un gran paso para volverlos independientes del iridio o elementos similares En particular, su trabajo aporta nuevos conocimientos para el diseno de PEMs para la electrol sis del agua, ya que destaca el potencial de abordar la ingenieria de catalizadores desde tra perspectiva; aprovechando activamente las propiedades del a

Hacia la industrializacion

El equipo ha visto tal potencial en la tecnica que ya han solicitado una patente, con el objetivo de ampliarla a niveles de produccion industrial. Sin embargo, son conscientes de que dar este paso no es trivial, como senala el profesor Garcia de Arquer: i¿½El cobalt , siendo mas abundante que el iridio, sigue siendo un material muy preocupante, teniendo n cuenta de donde se obtiene. Por eso estamos trabajando en alternativas basadas n manganeso, niquel y muchos otros materiales. Repasaremos toda la tabla periodica, si s necesario. Y vamos a explorar y probar con ellos esta nueva estrategia para disen r catalizadores que hemos reportado en nuestro estudioi?

½. A pesar de los nuevos desafios que seguramente surgiran, el equipo esta convencido del potencial de este proceso de delaminacion y todos sus miembros estan decidid s a perseguir este objetivo. Ram, en particular, comparte: i¿½De hecho, siempre quise pr mover las energias renovables, porque nos ayudaran como comunidad humana a luchar con ra el cambio climatico. Creo que nuestros estudios contribuyeron un pequeno paso en la direccion correc

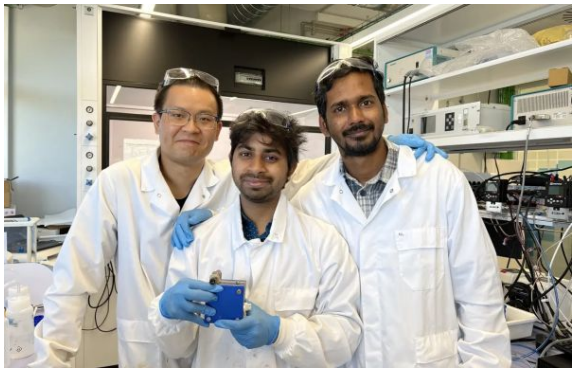
i¿

REFERENCIA: **Water-hydroxide trapping in cobalt tungstate for proton exchange membrane water electrolysis**, Ranit Ram, Lu Xia, Hind Benzidi, Anku Guha, Viktoria Golovanova, Alba Garzon, Manjon, David Llorens Rauret, Pol Sanz Berman, Marinos Dimitropoulos, Bernat Mundet, Ernest Pastor, Veronica Celorrio, Camilo A. Mesa, Aparna M. Das, Adrian Pinilla-Sanchez, Sixto Gimenez, Jordi Arbiol, Nuria Lopez, F. Pelayo Garcia de Arquer, 2024, Science, https://doi.org/10.1126/science.adk9849

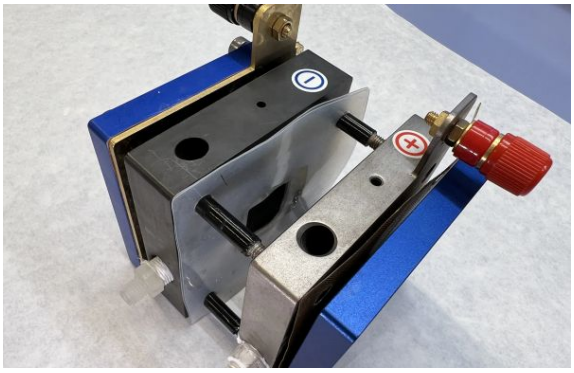
Acknowledgements

ICFO thanks the Fundaci. Cellex, Fundaci. Mir-Puig, and the La Caixa Foundation (100010434 E.U. Horizon 2020 Marie Sk?odowska-Curie grant agreement 847648), and 2022 Leonar o Grant for Researchers in Physics, BBVA Foundation. ICIQ thanks the Spanish Ministry of Science and Innovation (Ref. No. PID2021-122516OB-I00, and the Barcelona Supercompu ing Center (BSC-RES) for providing computational resources. ICN2 acknowledges funding from Generalitat de Catalunya through 2021SGR00457, IU16-014206 (METCAM-FIB); the Ad anced Materials programme supported by the MCIN with European Union NextGener tionEU (PRTR-C17.I1) and Generalitat de Catalunya funds; NANOGEN (PID2020-116093RB- 43) and RED2022-134508-T (CAT&SCALE), funded by MCIN/AEI/10.13039/501100011033 and by i¿½ERDF A way of making Europei¿½, by the i¿½European Unioni¿½; AGM thanks Grant RYC2021 - 033479. Authors acknowledge the use of instrumentation and dvice provided by the Joint Electron Microscopy Center at ALBA (JEMCA), and the Diamo d Light Source for access to the I18 beamline. ICFO (CEX2019-000910-S), ICIQ (CEX2019- 00925-S), and ICN2 (CEX2021-001214-S) thank Severo Ochoa

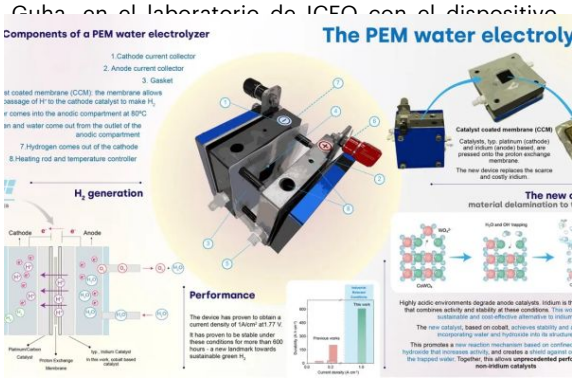
enter of Excellence (MCIN/AEI/10.13039/501100011033) funding and CERCA, and Generalit t de Catalunya. S.G. thanks PID2020-116093RB-C41 funded by MCIN/AEI/10.13039/50 100011033. CAM thanks the Generalitat Valenciana (APOSTD/2021/251) and the MinCienci s Colombia through the Fondo Nacional de Financiamiento para la Ciencia, la Tecnolog.a y la Innovaci.n i¿½Francisco Jos. de Caldasi¿½, call 848-2019. EP acknowledges the upport from the CNRS and the French Agence Nationale de la Recherche (ANR), und r grant ANR-22-CPJ2-0053-01. Funded/Co-funded by the European Union (ERC, PhaseDefect, opinions expressed are however those of the authors only and do not necessarily reflec those of the European Union or the European Research Council. Neither the European Uni n nor the granting authority can be held responsible for them.



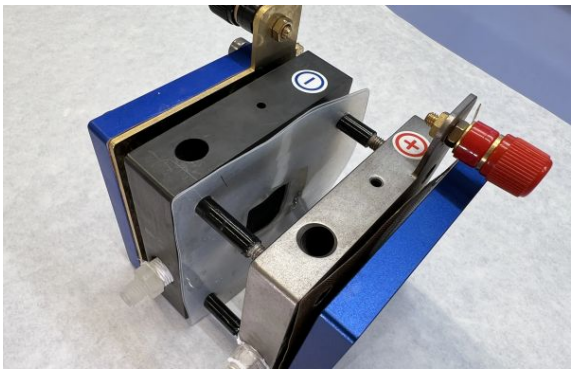
de izquierda a derecha: Lu Xia, Ranit Ram i Anku Guha, en el laboratorio de ICFO con el dispositivo



El dispositivo y sus componentes



Infographic explaining the PEM water electrolyzer



Video Abstract