



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

Un equipo europeo de científicos liderado por el ICFO (Barcelona) informa en Science de un nuevo hito para la producción sostenible de hidrogeno verde mediante electrolisis del agua. Su nuevo diseño de catalizador aprovecha propiedades del agua hasta ahora inexploradas para lograr, por primera vez, una alternativa a las materias primas críticas 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 dióxido 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 dióxido de carbono. Por tanto, la producción de hidrógeno verde requiere alternativas a este proceso que sean escalables.

La electrolisis del agua ofrece un camino para generar hidrógeno verde que puede funcionar con energías renovables y electricidad limpia. Este proceso necesita catalizadores catódicos y anódicos para acelerar las reacciones de división y recombinación del agua en hidrógeno y oxígeno, respectivamente, ya que de otro modo estas serían ineficientes. Desde su descubrimiento a finales del siglo XVIII, la electrolisis del agua ha madurado hasta convertirse en diferentes tecnologías. Una de sus implementaciones más prometedoras es la membrana de intercambio de protones (PEM, por las siglas en inglés), que puede producir hidrógeno verde combinando altas tasas y una alta eficiencia energética.

Hasta la fecha, la electrolisis del agua, y en particular la PEM, ha requerido catalizadores basados en elementos escasos y raros, como el platino y el iridio, entre otros. Solo unos pocos compuestos combinan la actividad y la estabilidad requeridas en el duro entorno químico impuesto por esta reacción. Esto resulta especialmente complicado en el caso de los catalizadores anódicos, que tienen que funcionar en entornos ácidos altamente corrosivos, condiciones en las que solo los óxidos de iridio han mostrado un funcionamiento estable en las condiciones industriales requeridas. Pero el iridio es uno de los elementos más escasos del planeta.

En busca de posibles soluciones, un equipo de científicos ha dado recientemente un paso importante para encontrar alternativas a los catalizadores de iridio. Este equipo multidisciplinar ha logrado desarrollar **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 través 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 Investigación Química de Cataluña (IQIQ), el Instituto Catalán de Ciencia y Tecnología (ICT), el Centro Nacional Francés de Investigaciones Científicas (CNRS), Diamond Light Source y el Instituto de Materiales Avanzados (INAM).

Lidiando con la acidez

Combinar actividad y estabilidad en un ambiente altamente ácido es un desafío. Los metales del catalizador tienden a disolverse, ya que la mayoría de los materiales no son termodinámicamente estables a bajos pH y potencial aplicado, en un ambiente acuoso. Los óxidos de iridio combinan actividad y estabilidad en estas duras condiciones, y por eso son la opción predominante para los ánodos en la electrolisis del agua con intercambio de protones.

La búsqueda de alternativas al iridio no es solo un desafío aplicado importante, sino fundamental. La intensa investigación sobre la búsqueda de catalizadores sin iridio ha dado lugar a nuevos conocimientos sobre los mecanismos de reacción y degradación, especialmente con el uso de sondas que podrían estudiar los catalizadores durante el funcionamiento en combinación con modelos computacionales. Esto condujo a resultados prometedores utilizando materiales a base de manganeso y óxido de cobalto, y explotando diferentes estructuras, composiciones y dopantes para modificar las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores.

Si bien son reveladores, la mayoría de estos estudios se realizaron en reactores fundamentales no escalables y operando en condiciones más suaves que están lejos de su aplicación final, especialmente en términos de densidad de corriente. Hasta la fecha, había sido difícil 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 diseño de catalizadores sin iridio, logrando actividad y estabilidad en medios ácidos. Su estrategia, basada en el cobalto (muy abundante y barato), era bien distinta a las vías habituales.

El diseño de catalizadores convencionales normalmente se centra en cambiar a composición o la estructura de los materiales empleados. Aquí adoptamos un enfoque diferente. Diseñamos un nuevo material que involucra activamente los ingredientes de la reacción (agua y sus fragmentos) en su estructura. Descubrimos que la incorporación de agua y fragmentos de agua en la estructura del catalizador se puede adaptar para proteger el catalizador en estas condiciones desafiantes, permitiendo así un funcionamiento estable a altas densidades de corriente que son relevantes para aplicaciones industriales. Explicó el profesor del ICFO, García de Arquer. Con su técnica, consistente en un proceso de delaminación que intercambia parte del material por agua, el catalizador resultante se presenta como una alternativa viable a los catalizadores basados en iridio.

Un nuevo enfoque: el proceso de delaminación

Para obtener el catalizador, el equipo examinó un óxido de cobalto concreto: el óxido de cobalto-tungsteno (CoWO_4), o, para abreviar, CWO. A partir de este material de partida, diseñaron un proceso de delaminación utilizando soluciones acuosas básicas mediante el cual los óxidos de tungsteno (WO_4^{2-}) se eliminarían de la red y se intercambiarían por agua (H_2O) y grupos hidroxilo (OH^-) en un entorno básico. Este proceso podría ajustarse para incorporar diferentes cantidades de H_2O y OH^- en el catalizador, que luego se incorporaría a los electrodos del ánodo.

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

información sobre su papel confiriendo actividad y estabilidad durante la división del agua en ácido. "Poder detectar el agua atrapada fue un verdadero desafío para nosotros", continúa el coautor principal, el Dr. Anku Guha. *¿Usando espectroscopia Raman y otras técnicas basadas en luz finalmente vimos que había agua en la muestra. Pero no era agua libre, era agua confinada; algo que tuvo un profundo impacto en el rendimiento. A partir de estos conocimientos, comenzaron a trabajar en estrecha colaboración con expertos en modelado de catalizadores. "El modelado de materiales activados es un desafío ya que se producen grandes reordenamientos estructurales. En este caso, la delaminación empleada en el tratamiento de activación aumenta el número de sitios activos y cambia el mecanismo de reacción, haciendo que el material sea más activo. Comprender estos materiales requiere un mapeo detallado entre observaciones experimentales y simulaciones*, afirma la Prof. Nuria Lopez del ICIQ. Sus cálculos, dirigidos por la coautora principal, la Dra. Hind Benzidi, fueron cruciales para comprender cómo los materiales delaminados, escudados por agua, no solo estaban termodinámicamente protegidos contra la disolución en ambientes altamente ácidos, sino también **activos. ¿Pero, cómo es esto posible? Básicamente, la eliminación del óxido de tungsteno deja un agujero detrás**, exactamente en el lugar donde se encontraba anteriormente. Aquí es donde ocurre la *magia*: **el agua y el hidróxido**, que están muy presentes en el medio, **llenan espontáneamente el vacío**. Esto, a su vez, **protege la muestra**, ya que hace que la disolución del cobalto se convierta en un proceso desfavorable, manteniendo unidos los componentes del catalizador en la práctica.

Luego, ensamblaron el catalizador delaminado en un reactor PEM. El rendimiento inicial fue realmente notable, logrando mayor actividad y estabilidad que cualquier técnica anterior. *Aumentamos cinco veces la densidad de corriente, llegando a 1 A/cm², un hito muy complicado en el campo. Pero la clave es que también alcanzamos más de 600 horas de estabilidad a una densidad tan alta. Así, hemos alcanzado la mayor densidad de corriente y también la mayor estabilidad para los catalizadores sin iridio*, comparte el coautor principal, el Dr. Lu Xi

. "Al principio del proyecto, estábamos intrigados por el papel potencial de la propia agua, que podría ser **el elefante en la habitación** de la electrolisis del agua", explica Ranit Ram, primer autor del estudio e impulsor de la idea inicial. *Hasta ahora nadie había adaptado activamente el agua y el agua interfacial de esta manera*. Al final, esto resultó ser un verdadero punto de inflexión.

Aunque el tiempo de estabilidad aún está lejos de los PEM industriales actuales, esto representa un gran paso para volverlos independientes del iridio o elementos similares. En particular, su trabajo aporta nuevos conocimientos para el diseño de PEMs para la electrolisis del agua, ya que destaca el potencial de abordar la ingeniería de catalizadores desde una perspectiva; aprovechando activamente las propiedades del a

Hacia la industrialización

El equipo ha visto tal potencial en la técnica que ya han solicitado una patente, con el objetivo de ampliarla a niveles de producción industrial. Sin embargo, son conscientes de que dar este paso no es trivial, como señala el profesor García de Arquer: *¿El cobalt*, siendo más abundante que el iridio, sigue siendo un material muy preocupante, teniendo en cuenta de donde se obtiene. Por eso estamos trabajando en alternativas basadas en manganeso, níquel y muchos otros materiales. Repasaremos toda la tabla periódica, si es necesario. Y vamos a explorar y probar con ellos esta nueva estrategia para diseñar catalizadores que hemos reportado en nuestro estudio?

¿ A pesar de los nuevos desafíos que seguramente surjan, el equipo está convencido del potencial de este proceso de delaminación y todos sus miembros están decididos a perseguir este objetivo. Ram, en particular, comparte: *¿De hecho, siempre quise promover las energías renovables, porque nos ayudaran como comunidad humana a luchar contra el cambio climático. Creo que nuestros estudios contribuyeron un pequeño paso en la dirección correc*

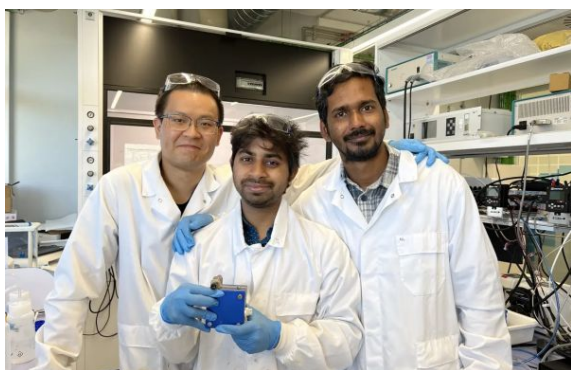
¿

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, Verónica Celorrio, Camilo A. Mesa, Aparna M. Das, Adrian Pinilla-Sánchez, Sixto Gimenez, Jordi Arbiol, Nuria Lopez, F. Pelayo García de Arquer, 2024, Science, <https://doi.org/10.1126/science.adk9849>

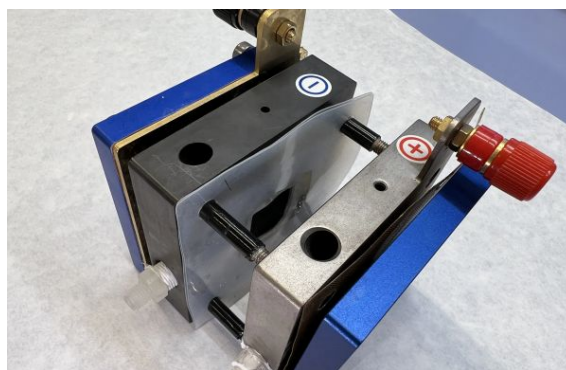
Acknowledgements

ICFO thanks the Fundació Cellex, Fundació Mir-Puig, and the La Caixa Foundation (100010434 E.U. Horizon 2020 Marie Skłodowska-Curie grant agreement 847648), and 2022 Leonardo Grant for Researchers in Physics, BBVA Foundation. ICIQ thanks the Spanish Ministry of Science and Innovation (Ref. No. PID2021-122516OB-I00, and the Barcelona Supercomputing Center (BSC-RES) for providing computational resources. ICN2 acknowledges funding from Generalitat de Catalunya through 2021SGR00457, IU16-014206 (METCAM-FIB); the Advanced Materials programme supported by the MCIN with European Union NextGenerationEU (PRTR-C17.11) and Generalitat de Catalunya funds; NANOGEN (PID2020-116093RB-43) and RED2022-134508-T (CAT&SCALE), funded by MCIN/AEI/10.13039/501100011033 and by *¿*ERDF A way of making Europe*¿*, by the *¿*European Union*¿*; AGM thanks Grant RYC2021 - 033479. Authors acknowledge the use of instrumentation and device provided by the Joint Electron Microscopy Center at ALBA (JEMCA), and the Diamond Light Source for access to the I18 beamline. ICFO (CEX2019-000910-S), ICIQ (CEX2019-00925-S), and ICN2 (CEX2021-001214-S) thank Severo Ochoa

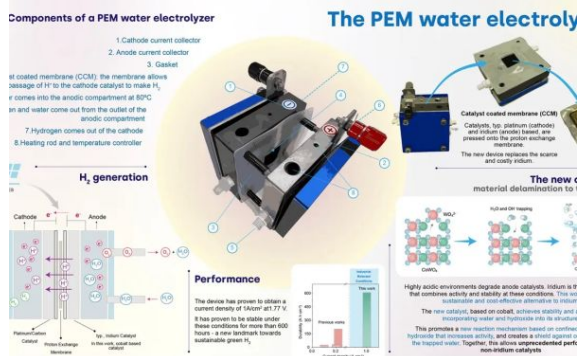
enter of Excellence (MCIN/AEI/10.13039/501100011033) funding and CERCA, and Generalitat de Catalunya. S.G. thanks PID2020-116093RB-C41 funded by MCIN/AEI/10.13039/501100011033. CAM thanks the Generalitat Valenciana (APOSTD/2021/251) and the MinCiencias Colombia through the Fondo Nacional de Financiamiento para la Ciencia, la Tecnología y la Innovación de Francisco José de Caldas 2019. EP acknowledges the support from the CNRS and the French Agence Nationale de la Recherche (ANR), under grant ANR-22-CPJ2-0053-01. Funded/Co-funded by the European Union (ERC, PhotonDefect, 101076203). The opinions expressed are however those of the authors only and do not necessarily reflect those of the European Union or the European Research Council. Neither the European Union nor the granting authority can be held responsible for them.



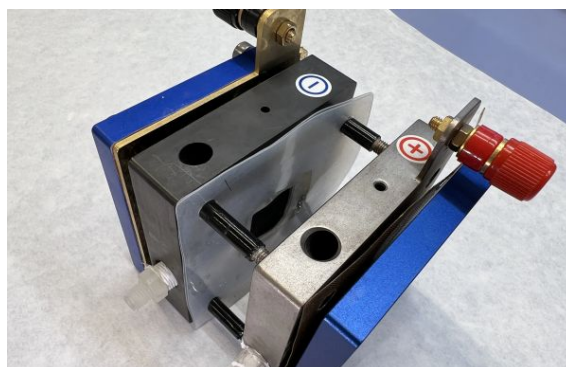
de izquierda a derecha: Lu Xia, Ranit Ram y Anku Gupta en el laboratorio de ICFO con el dispositivo



El dispositivo y sus componentes



Infographic explaining the PEM water electrolyzer



Video Abstract