



■ LINEA I+D EN TECNOLOGÍAS ENERGÉTICAS AVANZADAS (VALORIZACIÓN Y ALMACENAMIENTO ENERGÉTICO) Y RECUBRIMIENTOS FUNCIONALES.

ENTREGABLE

SOLICITANTE:

NOMBRE: ASOCIACIÓN DE INVESTIGACIÓN DE LA INDUSTRIA DEL JUGUETE, CONEXAS Y AFINES (AIJU)

Dirección: Avda. de la Industria 23, 03440 – IBI, Alicante, España.

CIF: G-03182862

Este informe se compone de 58 páginas.

INDICE**Comentado [EM1]:** Actualizar indice al terminar el documento

A. SUBLÍNEA VALORIZACIÓN Y ALMACENAMIENTO ENERGÉTICO	3
1. Objeto del documento y alcances.....	3
2. Descripción de las tareas realizadas	3
2.1 Revisión de elementos de la celda/stack para electrolisis PEM.....	3
2.2 Nuevo diseño de los componentes de la monocelda electrolizadora PEM.....	3
2.3 Caracterización de monocelda tipo PEM en banco de pruebas	4
2.3.1 Resultados de monocelda en banco de pruebas	5
2.4 Diseño y fabricación del stack electrolizador tipo PEM.....	6
B. SUBLÍNEA RECUBRIMIENTOS FUNCIONALES	8
1. Objeto del documento y alcances.....	8
2. Descripción de las tareas realizadas	8
2.1 PAQUETE DE TRABAJO 1. PREPARACIÓN DE PELÍCULAS FINAS PARA INCREMENTAR RESISTENCIA A LA CORROSIÓN Y AL DESGASTE.	8
2.2 PAQUETE DE TRABAJO 2. PREPARACIÓN DE PELÍCULAS FINAS CON PROPIEDADES ANTIMICROBIANAS.	9

A. SUBLÍNEA VALORIZACIÓN Y ALMACENAMIENTO ENERGÉTICO

1. Objeto del documento y alcances.

En el marco de proyectos anteriores se ha desarrollado el diseño y fabricación de un prototipo de electrolizador de membrana polimérico (PEM, "Proton Exchange Membrane") de 5KW para la generación de hidrógeno de elevada pureza (99,9%) a partir de energía eléctrica

El objetivo de la línea de I+D, cuya justificación se presenta en esta memoria, ha tenido como objetivo principal continuar con la investigación y desarrollo de electrolizadores tipo PEM que AIJU ha venido desarrollando desde hace más de una década. Los retos han consistido en:

Diseñar los principales componentes del electrolizador PEM para maximizar su eficiencia energética para la generación de hidrógeno.

Escalar el número de componentes y piezas optimizados para conformar un reactor de 5 kW de potencia.

Realizar el análisis estructural de los componentes del electrolizador en las condiciones de trabajo nominales empleando un software de diseño específico 3D, y validarlo cumpliendo con los objetivos de seguridad y eficiencia del reactor.

Validar el prototipo desarrollado a escala laboratorio en un banco de pruebas con un sistema de control inteligente incorporado que permita gestionar la producción de hidrógeno de forma eficiente y segura.

2. Descripción de las tareas realizadas

2.1 Revisión de elementos de la celda/stack para electrolisis PEM

La primera etapa del proyecto consistió en revisar los componentes que se venían empleando en anualidades anteriores para el ensamblado de la celda y stack electrolizadora tipo PEM, y en tratar de mejorar su funcionamiento, aislando totalmente los compartimentos anódicos y catódicos para evitar la producción de mezcla de gases a la salida del stack, con el objetivo de mejorar las prestaciones del prototipo.

2.2 Nuevo diseño de los componentes de la monocelda electrolizadora PEM

Para mejorar el rendimiento del prototipo de celda para electrolisis tipo PEM desarrollado por AIJU, se tomaron como referencia las principales medidas del diseño previo, y, sobre éste, se llevaron a cabo las siguientes mejoras:

- Mejorar el sistema de estanqueidad del conjunto para garantizar la estanqueidad entre cámaras.

Comentado [EM2]: Completar Enric

Comentado [ES3R2]: done

- Mejorar la configuración de los diferentes componentes para garantizar la estanqueidad del conjunto para que no se produzcan fugas hacia el exterior.
- Mejorar la distribución del flujo electrolítico dentro de la monocelda para optimizar la evacuación de los gases producidos en la monocelda.
- Mejorar la conductividad eléctrica del sistema para optimizar la eficiencia de la monocelda.

La monocelda desarrollada se compone principalmente de discos de cierre, placas aislantes de corriente, colectores de corriente, ánodo, cátodo, difusor de gases y membrana de intercambio iónica. El conjunto está comprimido mediante placas terminales y tornillos dispuestos en el perímetro de la monocelda y diversas juntas tóricas que aseguran la estanqueidad del conjunto.

2.3 Caracterización de monocelda tipo PEM en banco de pruebas

En esta fase del proyecto se hizo la validación de la monocelda fabricada para evaluar las mejoras que aporta el nuevo diseño sobre el rendimiento de la celda electrolizadora tipo PEM. Estos ensayos de validación se han realizado en el banco de pruebas disponible en AIJU. Éste cuenta con los siguientes elementos:

- Depósitos para almacenamiento de hidrógeno y de oxígeno con el agua de alimentación.
- Equipos auxiliares, instrumentación y valvulería de control (bombas de dosificación, medidores máscicos, reguladores de presión, sensores de presión, resistencias).
- Fuente de alimentación DC programables.
- Cuadro de control y protecciones
- Software de control y registro de parámetros de proceso

La **Tabla 1** resume los parámetros de operación empleados en la validación de la monocelda.

Tabla 1: Resumen de parámetros de operación para la validación de la monocelda.

Caudal de agua (mL/min)	800
Tensión (V)	2
Temperatura (°C)	80

La figura siguiente muestra una fotografía del banco de pruebas de AIJU para la caracterización de celdas electrolizadoras tipo PEM.

Comentado [EM4]: Revisar por Juan Antonio Micó

Comentado [Jm5R4]: hecho

Comentado [EM6]: Actualizar valor al terminar el documento

Comentado [EM7]: Actualizar número al terminar el documento



Figura 1. Banco de pruebas + monocelda

Asimismo, la figura siguiente muestra una imagen de la interfaz del software de control empleado.

2.3.1 Resultados de monocelda en banco de pruebas

Se realizaron distintos experimentos variando las condiciones de operación de la monocelda y midiendo la intensidad de corriente, la presión y la temperatura a la entrada de la monocelda y los caudales de hidrógeno y oxígeno producidos. Con el objetivo de determinar la curva I-V, en cada experimento se realizaron barridos de voltaje en el rango 1.4 – 2.3 V.

En cada experimento, el sistema de control creó un registro de datos que incluía el voltaje, la intensidad de corriente, el caudal de hidrógeno y oxígeno producidos y la temperatura del sistema en función del tiempo. A partir de estos datos, posteriormente se calcularon una serie de parámetros que permitieron determinar el rendimiento de la monocelda.

a) Acondicionamiento de la membrana

En primer lugar, se realizó el acondicionamiento de la membrana. Esencialmente, este acondicionamiento consistió en hacer funcionar la monocelda a 2 V recirculando agua a 70 °C hasta alcanzar el estado estacionario. Este proceso se prolongó durante 5 h aproximadamente. Durante ese tiempo, se registraron valores de intensidad para observar cómo aumentaba este parámetro con el tiempo. Estos resultados se muestran en la Figura 2. Bajo las condiciones de operación establecidas para este experimento, se alcanzaron 90 A de intensidad máxima, lo que supone una densidad de corriente igual a 355 mA/cm².

Comentado [EM8]: Actualizar valor al terminar el documento

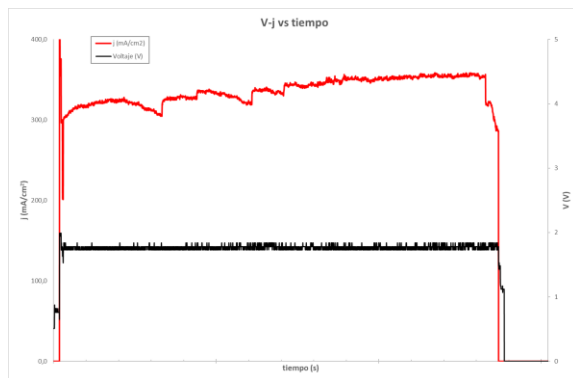


Figura 2.] Acondicionamiento de la membrana. Curva de voltaje-densidad de corriente vs tiempo.

La impedancia entre los bornes de la monocelda se midió antes y después del acondicionamiento de la membrana y se observó que la resistencia óhmica subió de $0,11 \Omega$ a $0,25 \Omega$.

2.4 Diseño y fabricación del stack electrolizador tipo PEM]

Para el diseño de la monocelda y de todos sus componentes se ha utilizado el software de diseño asistido por ordenador en 3D SolidWorks 2020. Este software permite un modelado informático de sus componentes y permite realizar una representación en 3 dimensiones tanto de los componentes como del conjunto de todo el stack. Partiendo de este modelado, y una vez completado todo el proceso de diseño se pueden obtener los planos de fabricación de los componentes.

El conjunto de celdas estará alimentado eléctricamente mediante dos colectores de corriente (polos positivo y negativo) que se encuentran en contacto con el sistema de celdas. Debido a la alta intensidad eléctrica necesaria para la reacción y para asegurar una buena distribución de esta por toda la superficie activa, se han previsto 4 orejetas por las que se realizará la conexión eléctrica.

El cierre del conjunto se realiza mediante dos discos de cierre, que garantizan el apriete correspondiente de los componentes para asegurar el contacto eléctrico y a su vez para cerrar el sistema de estanqueidad y

Comentado [EM9]: Actualizar número al terminar el documento

Comentado [EM10]: Completar Enric y recubrimientos Juanan Maciá

Comentado [ES11R10]: Ok por mi parte

asegurar así la ausencia de fugas, tanto del electrolito como de los gases producidos durante la reacción ya sea hacia el exterior del stack o mezclas internas entre ellos.

Para separar eléctricamente los colectores de corriente de los discos de cierre se han diseñado unos discos aislantes.

El correcto flujo de electrolito que atraviesa el área activa del stack es un factor crítico en el rendimiento del conjunto. El flujo debe ser lo más homogéneo posible por toda el área activa, garantizando una buena reacción electroquímica y a su vez actuando como agente de arrastre de los gases producidos en la reacción hacia el exterior del stack. Sin esta correcta evacuación de los gases el contacto del electrolito con la membrana se ve reducido considerablemente lo que hace que el rendimiento de la reacción se vea sensiblemente afectado.

Para garantizar un correcto flujo de electrolito se han diseñado diferentes geometrías del área activa. El paso de electrolito a través de estas diferentes disposiciones se ha modelizado mediante una simulación por elementos finitos con la finalidad de determinar la geometría óptima en el flujo del electrolito por el área activa de las celdas.

La fabricación de los diferentes componentes se realizó en diferentes talleres especializados en el mecanizado de piezas para los componentes de mayor responsabilidad. Para las piezas fabricadas en plásticos técnicos o en acero inoxidable se contrató la fabricación en otros talleres, también de buenas garantías de fabricación, pero sin la especialización en materiales complejos.

B. SUBLÍNEA RECUBRIMIENTOS FUNCIONALES

1. Objeto del documento y alcances.

El objetivo general del presente proyecto es continuar con la línea de I+D desarrollada durante el 2020 sobre la preparación de recubrimientos funcionales por PVD y profundizar en el conocimiento de la tecnología para 3 tipos de recubrimientos; recubrimientos para la mejora de propiedades tribológicas en superficies metálicas, antimicrobianas y recubrimientos sobre vidrio/cuarzo con propiedades fotocatalíticas. Como objetivos específicos del proyecto se plantea el desarrollo de los siguientes demostradores:

- I) Recubrimientos de diversa naturaleza sobre metales para incrementar la resistencia a la corrosión y al desgaste en moldes de inyección (incremento productividad industrias inyección plástico).
- II) Recubrimientos con propiedades antimicrobianas sobre sustratos metálicos para su empleo en superficies de contacto como pulsadores, pasamanos, tiradores de ventanas/puertas, etc.
- III) Desarrollo de vidrios y polímeros con recubrimientos con propiedades fotocatalíticas y superhidrofóbicas para hacerlos "autolimpiables" de cara a su uso en celdas fotovoltaica/solar térmica, óptica, o bien en vidrios estructurales de fachadas de edificio y obra civil.

2. Descripción de las tareas realizadas

2.1 PAQUETE DE TRABAJO 1. PREPARACIÓN DE PELÍCULAS FINAS PARA INCREMENTAR RESISTENCIA A LA CORROSIÓN Y AL DESGASTE.

2.1.1 Preparación de recubrimientos

Las tareas que se plantean en este paquete de trabajo, basadas en el estado del arte actual, se centran en la preparación de recubrimientos cerámicos con el fin de incrementar las propiedades tribológicas de sustratos metálicos. La preparación de estas películas finas se realizó mediante la evaporación directa de los compuestos puros empleando el citado sistema de bombardeo de electrones.

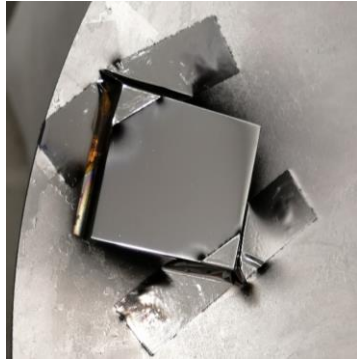


Figura 3. Imagen de un recubrimiento típico realizado por PVD.

Se prepararon dos recubrimientos que mejoran las propiedades tribológicas del acero original.

2.1.2 Medidas de nanoindentación

A las muestras se le ha hecho un test para intentar determinar sus propiedades de dureza y elasticidad a diferentes profundidades de contacto.

En vista a los resultados de dureza obtenidos se puede decir que los recubrimientos aumentan la dureza máxima del material con un factor de 2 o superior con respecto al acero inoxidable de referencia. El acero tiene una dureza baja (≈ 5 GPa) pero con los recubrimientos se consiguen valores de 10-12 GPa. Por otro lado, la dureza depende del espesor de la penetración y en general disminuye linealmente, siendo esta disminución más acusada en el caso de los recubrimientos ya que están formados por varias capas. Como los recubrimientos tienen espesores cercanos a la micra, a partir de esa profundidad los valores son similares a los del acero de referencia.

En cuanto a los valores del módulo elástico reducido, se observa que existen pequeñas diferencias entre las muestras con recubrimientos y el acero de referencia.

2.2 PAQUETE DE TRABAJO 2. PREPARACIÓN DE PELÍCULAS FINAS CON PROPIEDADES ANTIMICROBIANAS.

2.2.1 Preparación de recubrimientos

En esta fase de proyecto se llevó a cabo la preparación de recubrimientos sobre sustratos metálicos y plásticos con el fin de dotarlos de propiedades antimicrobianas, de tal modo que desactive e inhiba la proliferación de microorganismos que puedan entrar en contacto con dichas superficies.

A continuación, se muestran imágenes (Figura 4 y Figura 5) de los recubrimientos preparados.

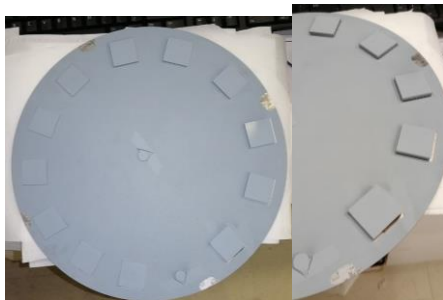


Figura 4. Imágenes del recubrimiento 1 sobre acero inoxidable y PP.



Figura 5. Imagen del recubrimiento 2 sobre acero inoxidable y PP.

Una vez se prepararon los recubrimientos se validaron desde el punto de vista de su actividad antimicrobiana.

Tabla 2. Eficiencia antimicrobiana de los recubrimientos para cada microorganismo de estudio.

Muestra	Escherichia coli (ATCC 8739)	Staphylococcus aureus (ATCC 6538P)
1 (sustrato de plástico)	99,99994	99,9985
2 (sustrato de plástico)	99,99991	99,9985

De la tabla anterior se puede afirmar que los recubrimientos tienen una notable eficiencia antimicrobiana ya que eliminan en su totalidad los microorganismos tras 24 horas.

2.3 PAQUETE DE TRABAJO 3. PREPARACIÓN DE PELÍCULAS FINAS CON PROPIEDADES FOTOCATALÍTICAS.

2.3.1 Preparación de recubrimientos

Durante este paquete de trabajo el objetivo fue la preparación de recubrimientos hidrófilos con propiedades fotocatalíticas sobre sustratos de vidrio/cuarzo con el fin de hacerlos "autolimpiables".

En las siguientes figuras (Figura 6Figura 7Figura 8) se muestran algunas imágenes de los recubrimientos preparados.



Figura 6. Imagen de sustratos de cuarzo (cuadrado) y de vidrio (rectangular) recubiertos con óxido metálico B.

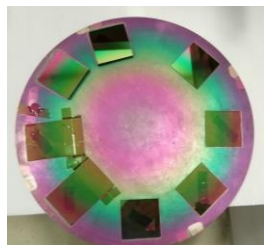


Figura 7. Imagen de sustratos de cuarzo (cuadrado) y de vidrio (rectangular) recubiertos con óxido metálico A.

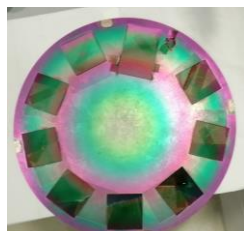


Figura 8. Imagen de sustratos de cuarzo (cuadrado) y de vidrio (rectangular) recubiertos con TiO_2 .

Una vez preparados los recubrimientos se midió la actividad fotocatalítica realizado por el Área de Medioambiente de AIJU. Para dicho estudio se analizó la velocidad de degradación de un colorante orgánico (azul de metileno) presente en disolución y puesto en contacto con las muestras de estudio.

2.3.2 Medidas actividad fotocatalítica

En la siguiente figura (Figura 9) se muestran los resultados conjuntos de todas las muestras ensayadas y el blanco más realista comentado anteriormente (fotólisis Cr/vidrio) con radiación UV-Vis. En general, se puede observar que todas muestras presentan actividad fotocatalítica aunque no es muy alta. Los semiconductores óxidos metálicos A y B se comportan de manera muy similar y el TiO_2 funciona mejor que los otros dos. Por ello, se seleccionó el TiO_2 para doparlo y aumentar su actividad. La introducción del dopante aumenta la actividad como cabría esperar. El tratamiento térmico posterior en aire del TiO_2 dopado supone un empeoramiento de la actividad, esto no es del todo esperable porque el tratamiento térmico aumenta la cristalinidad del TiO_2 y en la anualidad 2020 se vio que aumentaba la actividad fotocatalítica. La presencia del dopante parece que también juega un papel importante y quizá la distribución del mismo en la superficie cambie con el tratamiento térmico y haya menos superficie expuesta. Cabe mencionar que la adhesión de los recubrimientos fue muy buena en todos los casos excepto con el óxido metálico B que al final del experimento se había desprendido, no así la capa de Cr adherida directamente al vidrio. Esta adhesión deficiente del fotocatalizador al Cr se puede mejorar mediante el empleo del cañón de iones adquirido durante la anualidad 2021 y que se encuentra operativo desde finales de la anualidad.

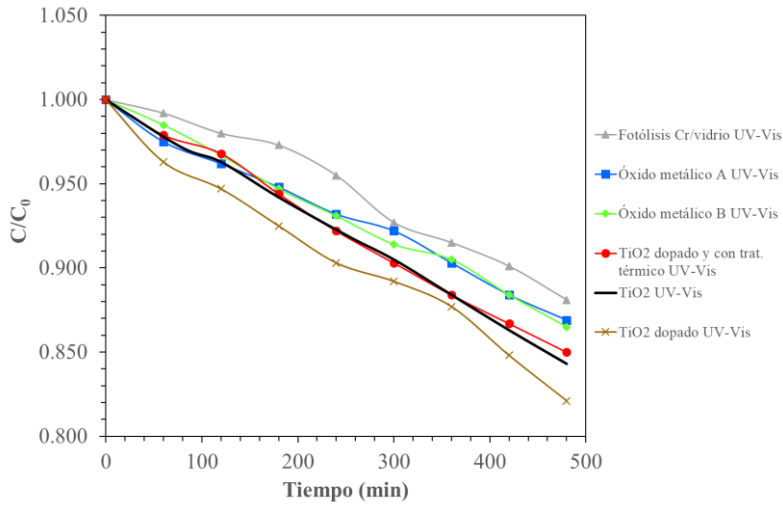


Figura 9. Variación de la concentración normalizada de AM con el tiempo bajo irradiación UV-Vis.