

# Universidad de Huelva

**Departamento de Ingeniería Electrónica, de Sistemas  
Informáticos y Automática**



## **Análisis e implementación de tecnologías de hidrógeno, para la optimización de microrredes renovables, integrando supercondensadores**

**Memoria para optar al grado de doctor  
presentada por:**

**Julio José Caparrós Mancera**

Fecha de lectura: 29 de octubre de 2024

Bajo la dirección de los doctores

José Manuel Andújar Márquez

Francisca Segura Manzano

Eduardo Manuel López González

**Huelva, 2024**



**UNIVERSIDAD DE HUELVA**

**Programa de Doctorado de Ciencia y Tecnología  
Industrial y Ambiental**

**Línea de Investigación**

**Ingeniería Eléctrica, Electrónica, de Control y Robótica**



**Análisis e implementación de tecnologías de hidrógeno,  
para la optimización de microrredes renovables,  
integrando supercondensadores**

**Tesis Doctoral**

**Julio José Caparrós Mancera**

**Huelva, 2024**

**Directores:**

**Dr. José Manuel Andújar Márquez**

**Dra. Francisca Segura Manzano**

**Dr. Eduardo Manuel López González**



Dr. José Manuel Andújar Márquez, Catedrático de Universidad de la Escuela Técnica Superior de Ingeniería de la Universidad de Huelva,

Dra. Francisca Segura Manzano, Profesora Titular de Universidad de la Escuela Técnica Superior de Ingeniería de la Universidad de Huelva,

Dr. Eduardo Manuel López González, Escala de Científicos Titulares de los OPIs, Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial

CERTIFICAN:

Que D. Julio José Caparrós Mancera, Ingeniero Industrial por la Universidad de Huelva, ha realizado bajo nuestra dirección y dentro del programa de doctorado de Ciencia y Tecnología Industrial y Ambiental (CyTIA) y en la línea de investigación de Ingeniería Eléctrica, Electrónica, de Control y Robótica el trabajo correspondiente a su Tesis Doctoral titulada:

*Análisis e implementación de tecnologías de hidrógeno, para la optimización de microrredes renovables, integrando supercondensadores*

Revisada la memoria de Tesis, estimamos que puede ser presentada al Tribunal que ha de juzgarla.

Y para que así conste a efectos de lo establecido por el Real Decreto 99/2011, el Real Decreto 576/2023 y por la normativa reguladora del título de Doctor de la Universidad de Huelva, autorizamos la presentación de esta Tesis en la Universidad de Huelva.

Huelva, a 11 de abril de 2024

Director: Dr. José Manuel Andújar Márquez

Directora: Dra. Francisca Segura Manzano

Director: Dr. Eduardo Manuel López González

Doctorando: D. Julio José Caparrós Mancera





## Agradecimientos

Los mejores viajes son aquellos que comienzan de manera inesperada, pues durante la travesía los retos del camino son los mismos que te hacen descubrir lo desconocido y a la vez prepararte para los nuevos desafíos aún por desvelar. Así comenzó mi viaje por el hidrógeno y las energías renovables, desde el primer día en un laboratorio rodeado de tecnología innovadora, y misteriosa todavía, pero interconectada con dispositivos familiares de la formación. Gracias a la inestimable guía atenta y amable en todo momento de mis directores de Tesis José Manuel y Francisca, y mis compañeros del laboratorio de la Universidad de Huelva, pude enlazar los conocimientos pre adquiridos industriales con las nuevas competencias energéticas, y con mucho tiempo y dedicación, y no con pocos retos a superar, conseguimos implementar un electrolizador totalmente funcional. La siguiente etapa continuó en el Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial, donde tengo que agradecer tanto a mi director de Tesis Eduardo, como a Fernando y mis compañeros de investigación, la inestimable orientación hacia el ámbito de las microrredes y las aplicaciones de las tecnologías energéticas. En este ciclo la experimentación del día a día ha permitido hacer descubrimientos y optimizaciones escalables a la sociedad. La filosofía por la motivación personal a través del reto de seguir aprendiendo y plantearse siempre nuevos desafíos se la debo mi familia, a la que tengo que agradecer su apoyo incondicional durante esta nueva etapa formativa que ha definido mi presente profesional. Finalizo agradeciendo a todos los que han contribuido a estas experiencias, comprometido ahora a seguir explorando las fronteras del conocimiento y contribuir a un mundo más sostenible.



# Índice de Contenido

|                                                                                                                                       |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Índice de Contenido.....                                                                                                              | VII |
| Índice de Figuras .....                                                                                                               | XI  |
| Índice de Tablas.....                                                                                                                 | XV  |
| Capítulo 1. Introducción .....                                                                                                        | 1   |
| 1.1    Introducción y objetivos de la Tesis .....                                                                                     | 1   |
| 1.2    Planteamiento general de la Tesis.....                                                                                         | 3   |
| 1.3    Innovaciones que aporta la Tesis .....                                                                                         | 5   |
| 1.4    Proyectos de investigación que financian la Tesis.....                                                                         | 7   |
| 1.5    Resultados de investigación derivados de la Tesis .....                                                                        | 8   |
| Capítulo 2. Sol, calor y electricidad. Un estudio integral de alternativas no<br>contaminantes para producir hidrógeno verde .....    | 17  |
| 2.1    Introducción.....                                                                                                              | 18  |
| 2.2    Sol, calor y electricidad para la producción de hidrógeno a partir<br>de agua. Entendiendo la línea de tiempo.....             | 23  |
| 2.2.1    El sol: recurso inagotable .....                                                                                             | 24  |
| 2.2.2    Calor. Una forma de reducir la cantidad de electricidad<br>requerida. 30                                                     |     |
| 2.2.3    Electricidad. La fuente más utilizada para obtener los mayores<br>índices de producción de hidrógeno a partir del agua. .... | 36  |
| 2.3    Discusión.....                                                                                                                 | 48  |
| 2.4    Conclusiones.....                                                                                                              | 53  |
| Capítulo 3. Balance de planta optimizado para un electrolizador PEM de<br>tamaño medio: diseño, control e implementación física.....  | 55  |
| 3.1    Introducción.....                                                                                                              | 56  |
| 3.2    Materiales y métodos .....                                                                                                     | 62  |
| 3.2.1    Tecnología de electrólisis PEM.....                                                                                          | 62  |
| 3.2.2    Consideraciones de diseño previas .....                                                                                      | 64  |
| 3.2.3    Selección de equipo.....                                                                                                     | 65  |
| 3.3    Diseño e implementación del balance de planta .....                                                                            | 69  |
| 3.3.1    Diseño del balance de planta.....                                                                                            | 69  |
| 3.3.2    Diseño de la lógica de control del electrolizador.....                                                                       | 71  |

|                                                                                                                                                        |                                                                            |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|-----|
| 3.3.3                                                                                                                                                  | Implementación de la planta de electrólisis PEM .....                      | 76  |
| 3.4                                                                                                                                                    | Resultados experimentales .....                                            | 77  |
| 3.4.1                                                                                                                                                  | Interfaz de control de supervisión y adquisición de datos<br>(SCADA) ..... | 78  |
| 3.4.2                                                                                                                                                  | Caracterización del stack.....                                             | 80  |
| 3.4.3                                                                                                                                                  | Ciclo de funcionamiento start-stop. Ensayo experimental .....              | 81  |
| 3.5                                                                                                                                                    | Discusión .....                                                            | 85  |
| 3.6                                                                                                                                                    | Conclusiones.....                                                          | 87  |
| Capítulo 4. Análisis experimental de los efectos de un banco de<br>supercondensadores en una microrred basada en fuentes de energía renovable<br>..... |                                                                            | 89  |
| 4.1                                                                                                                                                    | Introducción.....                                                          | 90  |
| 4.1.1                                                                                                                                                  | Planteamiento del problema y motivación.....                               | 90  |
| 4.1.2                                                                                                                                                  | Revisión del estado del arte .....                                         | 92  |
| 4.1.3                                                                                                                                                  | Objetivos y contribuciones.....                                            | 92  |
| 4.2                                                                                                                                                    | Materiales y métodos .....                                                 | 94  |
| 4.2.1                                                                                                                                                  | Descripción de la microrred experimental .....                             | 94  |
| 4.2.2                                                                                                                                                  | Diseño de banco de supercondensadores.....                                 | 96  |
| 4.2.3                                                                                                                                                  | Descripción del método experimental .....                                  | 99  |
| 4.3                                                                                                                                                    | Resultados experimentales .....                                            | 104 |
| 4.4                                                                                                                                                    | Discusión .....                                                            | 111 |
| 4.5                                                                                                                                                    | Conclusiones.....                                                          | 114 |
| Capítulo 5. Conclusiones y desarrollos futuros.....                                                                                                    |                                                                            | 115 |
| 5.1                                                                                                                                                    | Conclusiones.....                                                          | 115 |
| 5.2                                                                                                                                                    | Desarrollos futuros .....                                                  | 118 |
| Referencias Bibliográficas .....                                                                                                                       |                                                                            | 121 |
| ANEXO I. Resultados de investigación derivados del objetivo 1 .....                                                                                    |                                                                            | 153 |
| ANEXO I.A.....                                                                                                                                         |                                                                            | 153 |
| ANEXO II. Resultados de investigación derivados del objetivo 2.....                                                                                    |                                                                            | 187 |
| ANEXO II.A .....                                                                                                                                       |                                                                            | 187 |
| ANEXO II.B.....                                                                                                                                        |                                                                            | 215 |
| ANEXO II.C .....                                                                                                                                       |                                                                            | 227 |

|                                                                       |     |
|-----------------------------------------------------------------------|-----|
| ANEXO II.D .....                                                      | 229 |
| ANEXO III. Resultados de investigación derivados del objetivo 3 ..... | 237 |
| ANEXO III.A.....                                                      | 237 |
| ANEXO III.B.....                                                      | 253 |



## Índice de Figuras

|                                                                                                                              |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figura 2. 1.</b> Producción mundial de hidrógeno clasificada por materia prima .....                                      | 19 |
| <b>Figura 2. 2.</b> Clasificación de usos del hidrógeno .....                                                                | 19 |
| <b>Figura 2. 3.</b> Demanda de energía para la disociación del agua. ....                                                    | 20 |
| <b>Figura 2. 4.</b> Fuentes de producción de hidrógeno a partir de agua. ....                                                | 20 |
| <b>Figura 2. 5.</b> Esquema de sistema fotocatalítico para la producción de hidrógeno. ....                                  | 25 |
| <b>Figura 2. 6.</b> Esquema de celda fotolítica basada en tecnología de semiconductores. ....                                | 26 |
| <b>Figura 2. 7.</b> Principales avances y logros históricos en la tecnología de fotólisis .....                              | 30 |
| <b>Figura 2. 8.</b> Esquema de una celda electrolítica de óxido sólido. ....                                                 | 33 |
| <b>Figura 2. 9.</b> Principales avances y logros históricos en la tecnología de termólisis. ....                             | 36 |
| <b>Figura 2. 10.</b> Esquema de una celda electroquímica alcalina. ....                                                      | 37 |
| <b>Figura 2. 11.</b> Esquema de una celda de membrana de intercambio aniónico (AEM). ....                                    | 41 |
| <b>Figura 2. 12.</b> Esquema de una celda electroquímica de electrolito de polímero sólido (SPE). ....                       | 42 |
| <b>Figura 2. 13.</b> Principales avances y logros históricos en la tecnología de electrólisis. ....                          | 48 |
| <b>Figura 3. 1.</b> Utilización del hidrógeno como vector energético. ....                                                   | 57 |
| <b>Figura 3. 2.</b> Celda electrolítica PEM. ....                                                                            | 63 |
| <b>Figura 3. 3.</b> Diagrama de bloques de la planta de electrólisis PEM. ....                                               | 67 |
| <b>Figura 3. 4.</b> Balance de planta (BoP) del electrolizador PEM desarrollado. ....                                        | 69 |
| <b>Figura 3. 5.</b> Diagrama de flujo de control del electrolizador PEM: subsistema de suministro de energía del stack. .... | 72 |
| <b>Figura 3. 6.</b> Diagrama de flujo de control del electrolizador PEM: subsistema de gestión de agua. ....                 | 73 |
| <b>Figura 3. 7.</b> Diagrama de flujo de control del electrolizador PEM: subsistema de producción de hidrógeno. ....         | 74 |



|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Figura 3. 8.</b> Diagrama de flujo de control del electrolizador PEM: subsistema de refrigeración. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 74  |
| <b>Figura 3. 9.</b> Diagrama de flujo de control del electrolizador PEM: secuencia operativa completa. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 75  |
| <b>Figura 3. 10.</b> Detalle de la implementación del electrolizador PEM: (a) subsistema de gestión de agua; (b) subsistema de hidrógeno; (c) subsistema de suministro de energía del stack, subsistema de control y toda la electrónica de potencia que necesita el electrolizador. (Laboratorio de Energías Renovables, Grupo de Investigación TEP-192, Universidad de Huelva, Suroeste de España). .... | 77  |
| <b>Figura 3. 11.</b> Interfaz de monitorización del subsistema de suministro de energía del stack; (b) Interfaz de monitorización de secadores PSA. ....                                                                                                                                                                                                                                                   | 78  |
| <b>Figura 3. 12.</b> Interfaz de monitorización del subsistema de gestión del agua: (a) funcionamiento normal; (b) alarma de bajo nivel. ....                                                                                                                                                                                                                                                              | 78  |
| <b>Figura 3. 13.</b> Interfaz de monitorización del subsistema de gestión de agua: (a) parámetros físico-químicos; (b) alarma por alta conductividad. ....                                                                                                                                                                                                                                                 | 79  |
| <b>Figura 3. 14.</b> Interfaz de monitorización del subsistema de producción de hidrógeno: (a) nivel medio en HPS, válvula (LCV115) abierta; (b) nivel alto en LPS, válvula (LCV116) abierta. ....                                                                                                                                                                                                         | 79  |
| <b>Figura 3. 15.</b> Interfaz de monitorización del subsistema de refrigeración: (a) advertencia por alta temperatura del agua; (b) aviso por alta temperatura del hidrógeno. ....                                                                                                                                                                                                                         | 80  |
| <b>Figura 3. 16.</b> Resultados experimentales. Característica V-I de la celda PEM. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 80  |
| <b>Figura 3. 17.</b> Resultados experimentales. Relación entre el consumo de potencia del stack y la tasa de producción de hidrógeno. ....                                                                                                                                                                                                                                                                 | 81  |
| <b>Figura 3. 18.</b> Resultados experimentales. Evolución de la presión de la línea de hidrógeno durante un ciclo start-stop. ....                                                                                                                                                                                                                                                                         | 82  |
| <b>Figura 3. 19.</b> Resultados experimentales. Evolución de la temperatura del agua y del hidrógeno durante un ciclo start-stop. ....                                                                                                                                                                                                                                                                     | 82  |
| <b>Figura 3. 20.</b> Resultados experimentales. Eficiencia del electrolizador PEM. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 84  |
| <b>Figura 4. 1.</b> Diagrama de bloques de la microrred INTA. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 95  |
| <b>Figura 4. 2.</b> (a) Módulo de supercondensador; (b) Banco de supercondensadores. (c) Protecciones eléctricas. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 98  |
| <b>Figura 4. 3.</b> Configuración de microrred aislada para realizar las pruebas experimentales. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 101 |

|                                                                                                                                                                        |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Figura 4. 4.</b> Ley de control del LIBB. ....                                                                                                                      | 102 |
| <b>Figura 4. 5.</b> Diagramas de flujo lógico de las pruebas realizadas. ....                                                                                          | 104 |
| <b>Figura 4. 6.</b> Prueba 1. ESS: LABB +LIBB. Dinámica de carga/descarga desde/hacia la MEG. (b) Prueba 2. ESS: LABB +LIBB +SCB. Dinámica de carga desde la MEG. .... | 106 |
| <b>Figura 4. 7.</b> Prueba 3. ESS: LABB + LIBB + SCB. Dinámica de descarga hacia la MEG.....                                                                           | 108 |
| <b>Figura 4. 8.</b> (a) Prueba 4: ESS: LABB. Fuente: Campo PV-1. (b) Prueba 5: ESS: LABB + SCB. Fuente: Campo PV-1.....                                                | 109 |
| <b>Figura 4. 9.</b> Prueba 1. ESS: LABB +LIBB. Dinámica de carga/descarga desde/hacia la MEG. (b) Prueba 2. ESS: LABB +LIBB +SCB. Dinámica de carga desde la MEG. .... | 110 |



## Índice de Tablas

|                                                                                                                                                                                          |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Tabla 2. 1.</b> Contribuciones de la investigación realizada en la Tesis respecto de la literatura científica existente.....                                                          | 21  |
| <b>Tabla 2. 2.</b> Características técnicas de las alternativas de producción de hidrógeno basadas en disociación de agua.....                                                           | 49  |
| <b>Tabla 2. 3.</b> Comparación cualitativa. Ventajas y desventajas de las técnicas de disociación del agua.....                                                                          | 51  |
| <b>Tabla 2. 4.</b> Materiales y técnicas prometedores recientes de técnicas de disociación del agua. ....                                                                                | 52  |
| <b>Tabla 3. 1.</b> Comparación cualitativa del electrolizador de membrana de electrolito polimérico (PEM) desarrollado en esta Tesis respecto a los trabajos científicos anteriores..... | 59  |
| <b>Tabla 3. 2.</b> Comparación de los hallazgos de la investigación propuesta con trabajos anteriores.....                                                                               | 61  |
| <b>Tabla 3. 3.</b> Implementación del balance de planta (BoP). Características técnicas y criterios de selección. ....                                                                   | 65  |
| <b>Tabla 3. 4.</b> Características técnicas de sensores y actuadores. ....                                                                                                               | 68  |
| <b>Tabla 3. 5.</b> Características técnicas del controlador. PLC Siemens® S7-1200. ....                                                                                                  | 68  |
| <b>Tabla 3. 6.</b> Principales características del electrolizador PEM desarrollado .....                                                                                                 | 87  |
| <b>Tabla 4. 1.</b> Comparación de las aportaciones del trabajo de investigación con respecto a la bibliografía revisada.....                                                             | 92  |
| <b>Tabla 4. 2.</b> Contribución de los autores respecto a la revisión de la literatura. ....                                                                                             | 93  |
| <b>Tabla 4. 3.</b> Especificaciones del sistema de supercondensadores.....                                                                                                               | 97  |
| <b>Tabla 4. 4.</b> Especificaciones de los elementos de la microrred. ....                                                                                                               | 100 |
| <b>Tabla 4. 5.</b> Especificaciones técnicas del sistema de instrumentación y dispositivos de medición utilizados para las pruebas. ....                                                 | 100 |
| <b>Tabla 4. 6.</b> Definición de las pruebas y su metodología en este estudio..                                                                                                          | 103 |
| <b>Tabla 4. 7.</b> Rendimiento de la microrred. Influencia de la integración SCB durante transitorios.....                                                                               | 111 |
| <b>Tabla 4. 8.</b> Rendimiento de la microrred. Influencia de la integración SCB durante transitorios.....                                                                               | 113 |



## Capítulo 1. Introducción

| Palabras clave                      | Resumen                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
|-------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Resumen de la Tesis                 | En este primer capítulo de Tesis se presenta un resumen de la Tesis por capítulos y se exponen las características más importantes de cada uno de ellos. Seguidamente, se describen los objetivos abordados gracias a los proyectos que han permitido su desarrollo e implementación, lo que ha desembocado en diversas aportaciones de investigación. También se presentan las innovaciones de la Tesis, dando una justificación para dirigir los futuros trabajos en la dirección de estas líneas de investigación propuestas. Y, por último, uno de los puntos más importantes de esta Tesis es mostrar la aportación científica en las diferentes publicaciones en Revistas Científicas y Congresos Internacionales en los que se han presentado los trabajos de investigación. |
| Objetivos de la Tesis               |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |
| Innovaciones aportadas por la Tesis |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |
| Aportación científica de la Tesis   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |

### 1.1 Introducción y objetivos de la Tesis

Esta Tesis se concibe como un trabajo integrado dentro de las investigaciones del Grupo de Investigación TEP-192, en el Centro de Investigación en Tecnología, Energía y Sostenibilidad (CITES) de la Universidad de Huelva, y en el Laboratorio de Energía del Centro de Experimentación de El Arenosillo (CEDEA), perteneciente al Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial (INTA). Se centra en analizar diferentes alternativas energéticas para realizar una serie de propuestas específicas y análisis experimentales, en base a implementaciones operativas, en relación a las tecnologías del hidrógeno y las microrredes basadas en fuentes de energía renovables.

El objetivo general de esta Tesis es analizar las contribuciones de sistemas basados en hidrógeno para la optimización de microrredes alimentadas por fuentes de energía renovables, integrando otras tecnologías de almacenamiento de energía, en particular supercondensadores. Para ello, a partir de este objetivo general, se fijan tres objetivos específicos.

El objetivo específico 1 de esta Tesis se enfoca al análisis las técnicas principales para la producción de hidrógeno a partir de fuentes de energía renovable (hidrógeno de origen renovable o hidrógeno verde), comparando sus ventajas y desventajas desde un punto de vista cualitativo y cuantitativo. Por este motivo, el primer objetivo de esta Tesis es la realización de un análisis de dichas

técnicas cronológicamente con el fin de comprender cómo surgen nuevas técnicas a partir del desarrollo de nuevos materiales, avances en procesos de fabricación, así como en tecnologías habilitadoras y del compromiso de superar los inconvenientes de las técnicas anteriores. De este modo, el principal objetivo es establecer una fuente de información extensa, correspondientemente clasificada y ordenada en el tiempo, que sirva de referencia para poder valorar el avance propuesto con esta Tesis respecto al estado del arte, así como base para las mejoras de las tecnologías aquí analizadas.

A partir de ahí, el objetivo específico 2 consiste en el diseño, desarrollo, implementación y caracterización experimental de un sistema de producción de hidrógeno mediante electrólisis PEM (membrana de intercambio de protones / membrana de electrolito polimérico). Para ello, se pretende encontrar una solución equilibrada entre un balance de planta mínimo, que garantice una operación segura y conforme a los requisitos funcionales del sistema, y un rendimiento acorde al estado actual de esta tecnología, siempre en condiciones de seguridad en la generación de hidrógeno. A partir del diseño, se ha desarrollado un electrolizador PEM de uso industrial capaz de producir más de 2 Nm<sup>3</sup>/h con una presión máxima de funcionamiento de 40 bar, y que consuma una potencia máxima de 10 kWe.

Las tecnologías de hidrógeno pueden jugar un papel relevante en los sistemas distribuidos de generación, almacenamiento y gestión de energía eléctrica, especialmente de origen renovable. Cuando se trata de generación local, suelen ir integradas en fijar y estabilizar microrredes, dado que permiten gestionar los excedentes energéticos de manera amplia, así como su recuperación, mediante diferentes tecnologías de generación de hidrógeno, almacenamiento y pilas de combustibles. Una microrred es una red eléctrica distribuida (o descentralizada) basada en diversas fuentes de energía que operan en paralelo o de forma autónoma de la red eléctrica principal. Las microrredes son capaces de abastecer a los usuarios de forma local, ya que cuentan con los mecanismos necesarios para generar, almacenar, distribuir y regular el flujo eléctrico. Por lo tanto, son una solución ideal para integrar recursos de energía renovable. Estas proponen una serie de retos a nivel funcional. Los equipos utilizados en la producción y utilización de hidrógeno en microrredes, conectados a través de convertidores, así como otros equipos y tecnologías de almacenamiento, tienen un impacto en las características y gestión de las microrredes, por lo que el objetivo específico 3 analiza y evalúa experimentalmente la contribución que la tecnología de supercondensadores puede tener en mitigar los efectos negativos de este impacto. En este contexto, el objetivo específico 3 se centra en analizar y demostrar experimentalmente los efectos de los supercondensadores, conectados a una microrred renovable configurada en base a un bus de 400 Vdc, con 25 kW de rango de potencia media. Por ello el trabajo realizado proporciona un alto nivel de detalle experimental

sobre los efectos proporcionados por supercondensadores hibridados con otros sistemas de almacenamiento de energía, como elementos de una microrred real, conectados a un bus de DC de alta tensión. Se evalúa el desempeño de la microrred en diferentes modos de operación, análogos a los que producen los sistemas de hidrógeno conectados a una microrred, proporcionando el correcto dimensionamiento de los supercondensadores junto a su validación experimental. Con ello se busca que el contexto real de este estudio sea aplicable a otras microrredes y pueda ser de interés tanto para investigadores como para tecnólogos.

## **1.2 Planteamiento general de la Tesis**

La Tesis está organizada en torno a sus objetivos. Así, para el objetivo específico 1, el Capítulo 2 comienza con un análisis crítico en detalle a lo largo del tiempo de las principales tecnologías de producción de hidrógeno a partir de agua actualmente en uso para la producción sostenible de hidrógeno. Como resultado del análisis crítico, se han ordenado cronológicamente todas las técnicas estudiadas de forma que sea posible comprender cómo los nuevos materiales, avances en procesos de fabricación, así como en tecnologías habilitadoras, han impulsado a nuevas técnicas, más eficientes y menos costosas. Esto permite tener una visión completa de estas tecnologías. En ciertas tecnologías basadas en la electrólisis se ha alcanzado un alto nivel de madurez, mientras que otras técnicas todavía tienen un largo camino por recorrer, aunque a lo largo de los años se han ido realizando muchas mejoras y avances relevantes. El análisis ofrece una visión global y comparativa de cada tecnología. A partir de esto, es posible identificar los diferentes caminos en los que se necesitan esfuerzos para hacer de la producción de hidrógeno a partir de agua una tecnología madura, estable y eficiente.

Una vez realizado el análisis de las tecnologías de producción de hidrógeno a partir de agua se constatan las ventajas de los electrolizadores PEM, con gran potencial y posibilidades de desarrollo. Para lograrlo es necesario centrar esfuerzos en mejorar características de los sistemas de generación de hidrógeno por electrólisis, como la eficiencia, el tiempo de arranque y su dinámica de operación, la vida útil y el rango de potencia de operación, entre otros. Los elementos claves a mejorar en los electrolizadores PEM son los stacks y el balance de planta, junto a las estrategias de control. En esta línea, siguiendo el objetivo específico 2, se desarrolla en el Capítulo 3 el diseño, implementación y experimentación práctica de un balance de planta para un electrolizador PEM de tamaño medio. Se basa en la realización del diseño óptimo del balance de planta, prestando especial atención a los subsistemas que la componen, atendiendo a diseños previos y su validación experimental. En base a esto se ha desarrollado una lógica de control que garantiza un funcionamiento eficiente y seguro. Los



resultados experimentales validan la lógica de control diseñada en varios casos operativos, incluidos casos de alarmas de advertencia y fallo. Además, los resultados experimentales muestran el correcto funcionamiento en los diferentes estados de la planta, analizando la evolución de la presión y temperatura del flujo de hidrógeno. La capacidad de la planta de electrólisis PEM desarrollada se valida en cuanto a su tasa de producción, amplio rango de potencia operativa, tiempo de presurización reducido y alta eficiencia.

Se espera el progresivo aumento de las tecnologías del hidrógeno en la generación local y distribuida de energías renovables. En este contexto, las microrredes juegan un papel fundamental en la gestión de la energía basadas en fuentes de energía renovable. Sin embargo, dentro de una microrred renovable, el uso de la electricidad para la generación de hidrógeno propone una serie de retos en la dinámica de funcionamiento, debido a la naturaleza intermitente de los recursos renovables, así como en los requisitos de potencia a la hora de gestionar diferentes sistemas de almacenamiento energético, que bien pueden ser influenciados con la hibridación de nuevas alternativas como es el uso de supercondensadores. En el Capítulo 4, siguiendo el objetivo específico 3, se presenta un análisis experimental exhaustivo sobre la influencia de los bancos de supercondensadores, como sistemas de apoyo al almacenamiento y gestión de energía en microrredes basadas en fuentes de energía renovables, integradas en este caso en bus de DC de en torno a 400 V. Se analizan aquí diferentes modos de operación, incluyendo la conexión y desconexión de convertidores, acordes a la integración de tecnologías de hidrógeno. El análisis incluye una comparación entre el rendimiento de la microrred soportado por sistemas de almacenamiento de energía convencionales como baterías y en hibridación con supercondensadores. Para ello, se lleva a cabo el diseño, desarrollo, integración y ensayo experimental de un banco de supercondensadores conectado a una microrred basada en energías renovables. Los resultados del estudio demuestran una respuesta dinámica más suave de la microrred, una gestión de energía más eficiente y flexible, mayor estabilidad de voltaje, mayor vida útil del banco de baterías y protección operativa de los equipos afectados por picos de corriente. Así mismo se comprueba la compensación por los supercondensadores de bajadas bruscas de potencia en la producción de energía renovables, que afectan al control de los electrolizadores y tecnologías asociadas, y con ello también se observa la mejora de la calidad de la red a la que se conectan los convertidores que suministran energía eléctrica a los stacks.

Finalmente, la memoria de Tesis recoge un último Capítulo 5 donde se exponen las conclusiones más relevantes obtenidas en esta Tesis, resultado de los diferentes trabajos de investigación, e incluye los futuros trabajos que se espera que surjan de la investigación realizada.

Las Referencias Bibliográficas consultadas cierran la memoria de esta Tesis.

### 1.3 Innovaciones que aporta la Tesis

En esta sección se recorren cada uno de los capítulos que integran esta memoria, destacando las aportaciones novedosas que se hacen en cada uno respecto a la situación del estado del arte.

En el Capítulo 2, se analizan diferentes tecnologías para generar hidrógeno utilizando técnicas de disociación del agua. Después de realizar un análisis previo de los principales artículos de revisión, que se desarrollan en el estado del arte de las técnicas de producción de hidrógeno a partir de agua, se destacan sus contribuciones limitadas, motivando la realización de este estudio. Algunas son revisiones de la fotólisis, incluyendo trabajos centrados en la tecnología, y aquellos que también incluyen la cronología de los avances. La literatura sobre revisiones relevantes de la termólisis también es limitada, con algunos trabajos centrados en el campo técnico. Las revisiones sobre la electrólisis son numerosas, principalmente técnicas, pero también históricas. En cuanto a trabajos que consideran diversas tecnologías, existe una revisión relevante sobre termólisis y fotólisis, así como pocas revisiones relevantes que también incluyan la electrólisis, la mayoría desde una visión más amplia que incluyen métodos contaminantes de producción de hidrógeno sin analizar las técnicas de disociación del agua con detalle, todos ellos centrados en el análisis técnico. La novedad de la propuesta de la Tesis se basa en proporcionar el grado de detalle exhaustivo en el análisis cronológico de todas las principales tecnologías, así como actualizar trabajos anteriores. Esto es de gran relevancia debido al fuerte impulso que se está dando a la investigación para la producción de grandes cantidades de hidrógeno de origen renovable. Atendiendo a la literatura científica revisada, no se han encontrado trabajos previos que incluyan el análisis de las tres fuentes renovables (sol, calor y electricidad), desde una perspectiva cronológica y técnica, siendo la principal novedad de este estudio. Este análisis, en comparación con la literatura anterior, proporciona una visión integral de las tres tecnologías principales, de modo que se pueden visualizar de manera gráfica, técnica y específica los avances, desafíos y cómo se han alcanzado.

En el Capítulo 3, de acuerdo con los datos analizados de los balances de planta de electrolizadores PEM de las propuestas encontradas en la literatura científica, se verifica cómo el balance de planta desarrollado en esta Tesis contiene elementos propios de sistemas de gran escala ( $\sim 60$  kW) y de consumo en potencia medio (10-11 kW). Por lo tanto, se puede observar que la propuesta del balance de planta mejora soluciones anteriores al agregar elementos para un mejor filtrado del agua, como el separador de baja presión (LPS), filtrado en dos fases y filtrado por recirculación, así como un mejor secado del hidrógeno, agregando LPS, un secador de adsorción por cambio de presión (PSA) (que no requiere de gran consumo eléctrico como los secadores de adsorción por cambio de temperatura (TSA)) y rediseñando el orden de los elementos mediante

enfriamiento antes del separador de alta presión (HPS). Además de esta novedosa propuesta, un rasgo diferenciador de este trabajo es que todos los elementos se describen detalladamente, tanto en sus características técnicas como en su exacta conexión, algo que no ocurre con tanta precisión en las propuestas previas analizadas en la literatura. Además, la propuesta de la Tesis prevé una producción de rango medio ( $2.22 \text{ Nm}^3/\text{h}$ ), con un consumo eléctrico en potencia bastante bajo (10-11 kW). Esto es gracias a que el diseño se basa en suministrar al stack una corriente eléctrica elevada, de hasta 900 A; optimizando la relación entre la producción de hidrógeno y el suministro de electricidad. Para conseguir este diseño se utilizan celdas procedentes de electrolizadores de mayor escala. La densidad de corriente de  $3 \text{ A/cm}^2$  también diferencia el diseño propuesto, ya que la densidad de corriente típica revisada en la literatura oscila entre  $1 \text{ A/cm}^2$  y  $2 \text{ A/cm}^2$ . En cuanto a la presión de hidrógeno, el electrolizador desarrollado es capaz de suministrar hidrógeno hasta 40 bar sin necesidad de compresor. Como se puede observar, esta capacidad del electrolizador desarrollado optimiza el consumo auxiliar, reduciendo el consumo energético en posibles etapas posteriores de compresión, lo que aumenta la eficiencia total. Además, una diferencia significativa, entre el balance de planta propuesto con respecto a la revisión de la literatura, radica en que la etapa de enfriamiento de hidrógeno se coloca justo en la salida de hidrógeno del stack. Por consiguiente, en la propuesta de la Tesis, la primera etapa de separación de gases, incluida en todos los trabajos revisados, recibe más agua condensada, por lo que el secado del hidrógeno es más eficiente desde su primera fase. Por lo tanto, la novedad del electrolizador PEM propuesto se caracteriza por su rango medio de producción con consumo optimizado, alta densidad de corriente con un bajo número de celdas, alta presión sin necesidad de compresores y un balance de planta que optimiza las etapas de enfriamiento y secado del hidrógeno.

El Capítulo 4 constata que la literatura cuenta con números casos de modelos y simulaciones de integraciones de supercondensadores en microrredes, pero a su vez son limitadas las soluciones reales, validadas experimentalmente y con aplicación práctica. El reto abordado en este trabajo tiene que ver con las limitaciones y distorsiones observadas en una microrred real y cómo solucionarlas, también de forma real, mediante el uso de supercondensadores. Este estudio intenta contribuir a la limitada literatura disponible sobre los análisis experimentales del comportamiento de supercondensadores en microrredes totalmente operativas. En concreto, se estudia y demuestra experimentalmente los efectos de un banco de supercondensadores conectado a una microrred configurada en base a un bus de 400 Vdc con 25 kW de rango de potencia media. La propuesta diferenciadora de la Tesis evalúa el desempeño de la microrred en diferentes modos de operación, mientras se monitorizan y analizan la tensión y las corrientes de todos los elementos, incluyendo el análisis de la influencia de la integración en los

transitorios cortos. La topología presentada, el carácter de validación experimental y las conclusiones que se obtienen, con aplicación a otras microrredes, son el pilar de la innovación de este estudio.

En conclusión, esta Tesis realiza un análisis diferencial y de aplicación a la mejora de la tecnología en el ámbito de las técnicas de producción de hidrógeno verde. En base a ello se presenta el diseño e implementación de un sistema innovador para producción de hidrógeno mediante electrólisis PEM, dada la optimización del balance de planta, la presentación del diseño, así como la validación y caracterización experimental presentada. Finalmente, en el contexto de las microrredes renovables y su optimización funcional mediante el uso de supercondensadores, se presenta un análisis experimental innovador de la integración e influencia de esta alternativa de almacenamiento energético, atendiendo a un análisis extendido a diversos componentes de la microrred y alcanzando la validación de la mejora en transitorios cortos.

## 1.4 Proyectos de investigación que financian la Tesis

Los proyectos de investigación que han permitido la financiación de la Tesis son:

*Proyecto 1) SALTES: Smartgrid with reconfigurable Architecture for testing control Techniques and Energy Storage priority (P20\_00730)*

Financia: Junta de Andalucía (Consejería de Economía, Conocimiento, Empresas y Universidad). Programa de ayudas a la I+D+ i, en régimen de concurrencia competitiva, en el ámbito del Plan Andaluz de Investigación, Desarrollo e Innovación (PAIDI 2020)

Duración: 01/09/2021 a 30/06/2023

Investigador Principal: Dra. Francisca Segura Manzano

Importe: 100.300 €

*Proyecto 2) G2GH2: Going to Green Hydrogen. High efficiency and low degradation system for the production of Hydrogen without polluting residues (UHU-1259316)*

Financia: Fondos FEDER-Andalucía 2014/20

Duración: 01/01/2019 a 31/12/2021

Investigador Principal: Dra. Francisca Segura Manzano

Importe: 35.210 €

*Proyecto 3) H2Integración&Control: Integración y Control de una planta piloto basada en hidrógeno para suministro energético en aplicaciones residenciales (PID2020-116616RB-C31)*

Financia: Proyectos de I+D+i», en el marco de los Programas Estatales de Generación de Conocimiento y Fortalecimiento Científico y Tecnológico del Sistema de I+D+i y de I+D+i Orientada a los Retos de la Sociedad

Duración: 01/09/2021 a 31/08/2024

Investigador Principal: Dr. José Manuel Andújar y Dra. Francisca Segura Manzano

Importe: 153.670 €

*Proyecto 4) AGERAR: Almacenamiento Y Gestión De Energías Renovables En Aplicaciones Comerciales Y Residenciales (0076\_AGERAR\_6\_E)*

Financia: cofinanciado por el Fondo Europeo de Desarrollo Regional (FEDER) a través del Programa de Cooperación Interreg V-A España - Portugal (POCTEP) 2014- 2020

Duración: 01/10/2015 a 31/12/2019

Investigador Principal: Dr. Miguel Ángel Ridaó Carlini

Importe: 1.058.795,90 €

## **1.5 Resultados de investigación derivados de la Tesis**

En esta sección se recogen los resultados de investigación más relevantes y que han sido publicados y validados por la comunidad científica. En base a los objetivos expuestos anteriormente, se recoge el conjunto de contribuciones científicas derivadas de cada objetivo. En el Anexo I, Anexo II y Anexo III se recogen respectivamente los documentos acreditativos que justifican los resultados de investigación de los tres objetivos, detallados a continuación.

### **○ OBJETIVO 1:**

**Capítulo 2. Sol, calor y electricidad. Un estudio integral de alternativas no contaminantes para producir hidrógeno verde**

- Artículo de Revista (Anexo I.A):

Caparros Mancera, J. J., Segura Manzano, F., Andújar, J. M., Lopez, E., & Isorna, F. (2022). Sun, heat and electricity. A comprehensive study of non-pollutant alternatives to produce green hydrogen. *International Journal of Energy Research*, 46(13), 17999-18028. <https://doi.org/10.1002/er.8505>

**Índice de calidad:** Esta revista en la categoría “Nuclear Science & Technology” se posicionó la 1/34 (Q1-2022) y en la categoría “Energy & Fuels” se posicionó la 61/119 (Q3-2022). Su Índice de Impacto (JCR-2022) fue de 4.6 y su CiteScore (2022) fue de 3.1. El artículo ha recibido 7 citas.

○ **OBJETIVO 2:**

**Capítulo 3: Balance de planta optimizado para un electrolizador PEM de tamaño medio: diseño, control e implementación física**

- Artículo de Revista (Anexo II.A):

**Caparros Mancera, J. J., Segura Manzano, F., Andújar, J. M., Vivas, F. J., & Calderón, A. J. (2020). An optimized balance of plant for a medium-size PEM electrolyzer: design, control and physical implementation. *Electronics*, 9(5), 871. <https://doi.org/10.3390/electronics9050871>**

**Índice de calidad:** Esta revista en la categoría “Computer Science, Information Systems” se posicionó la 93/161 (Q3-2020), en la categoría “Engineering, Electrical & Electronic” se posicionó la 145/273 (Q3-2020) y en la categoría “Physics, Applied” se posicionó la 88/160 (Q3-2020). Su Índice de Impacto (JCR-2020) fue de 2.397 y su CiteScore (2020) fue de 2.7. El artículo ha recibido 53 citas.

- Artículo de Revista (Anexo II.B):

**Caparrós, J. J., Fernández, F. J. V., Manzano, F. S., & Andújar, J. M. (2021). Optimized Balance of Plant for a Medium-size PEM electrolyzer. Design, Modelling and Control. *Simul. Notes Eur.*, 31(3), 133-141. <https://doi.org/10.11128/sne.31.tn.10574>**

**Índice de calidad:** Simulation Notes Europe (SNE) proporciona un foro internacional de alta calidad para la presentación de nuevas ideas y enfoques en simulación: desde el modelado hasta el análisis de experimentos, desde la implementación hasta la verificación, desde la validación hasta la identificación, desde los números hasta la visualización, en el contexto del proceso de simulación. El artículo ha recibido 2 citas.

- Congreso (Anexo II.C y II.D): 2019 10th Eurosim Congress; 1 – 5 de julio de 2019; Logroño, España.

**Caparrós J.J., Vivas F.J., Segura F. and Andújar J.M. (2019). Optimized Balance of Plant for a medium-size PEM electrolyzer. Design, Modelling and Control. Abstracts of the 10th EUROSIM Congress on Modelling and Simulation Logroño, La Rioja, Spain. ARGESIM Report no. 58. <https://doi.org/10.11128/arep.58>**

**Índice de calidad:** Organizado por la Federación de Sociedades Europeas de Simulación (Federation of European Simulation Societies; EUROSIM) y el grupo español de simulación CEA-SMSG en 2019. El Congreso EUROSIM lo organiza cada tres años una sociedad miembro de EUROSIM. Las raíces del Congreso EUROSIM se remontan a los Congresos Europeos de Simulación de la década de 1980, un esfuerzo combinado de las Sociedades Europeas de Simulación antes de la formación de EUROSIM. La contribución ha recibido 3 citas.

○ **OBJETIVO 3:**

**Capítulo 4: Análisis experimental de los efectos de un banco de supercondensadores en una microrred basada en fuentes de energía renovable**

- Artículo de Revista (Anexo III.A):

**Mancera, J. J. C., Saenz, J. L., López, E., Andújar, J. M., Manzano, F. S., Vivas, F. J., & Isorna, F. (2022). Experimental analysis of the effects of supercapacitor banks in a renewable DC microgrid. *Applied Energy*, 308, 118355. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2021.118355>**

**Índice de calidad:** Esta revista en la categoría “Energy & Fuels” se posicionó la 15/119 (Q1-2022) y en la categoría “Engineering, Chemical” se posicionó la 9/142 (Q1-2022). Su Índice de Impacto (JCR-2022) fue de 11.2 y su CiteScore (2022) fue de 21.1. El artículo ha recibido 25 citas.

- Congreso (Anexo III. B): 2021 IV Jornadas ScienCity; 17 – 19 de noviembre de 2021; Huelva, España.

**Julio José Caparrós Mancera, Eduardo López, Francisca Segura Manzano and José Manuel Andújar Márquez (2021). Supercapacitors Enhancing Renewable Microgrids Operation. Experimental Approach. ScienCity 2021. <https://eventos.uhu.es/67169/detail/sciencity-2021.html>**

**Índice de calidad:** Organizado por la Universidad de Huelva. Las IV Jornadas ScienCity 2021 de divulgación científica, tecnológica y de innovación en el ámbito de las Ciudades Inteligentes tienen como objetivo dar a conocer a la sociedad los conocimientos y tecnologías emergentes siendo investigados en las universidades, informar de experiencias, servicios e iniciativas puestas ya en marcha por instituciones y empresas, llegar hasta decisores políticos que podrían crear sinergias, incentivar la creación de ideas y posibilidades de desarrollo conjuntas, implicar y provocar la participación ciudadana.

○ **Otras aportaciones a la Tesis:**

En esta sección se incluyen otras aportaciones científicas en el contexto de la temática de la Tesis, así como el desarrollo formativo de la misma, que han llevado a la consecución de los objetivos principales de la Tesis. Se detallan a continuación principalmente la asistencia a congresos internacionales y jornadas, así como la coautoría en publicaciones de artículos científicos.

- Contribución a congreso 1: 2020 21st IFAC World Congress; 11 – 17 de julio de 2020; Berlín, Alemania.

**F.J.Vivas, R.García, J.J.Caparrós, F.Segura, J.M.Andújar, A.Monforti, E.Bocci, L. delZotto, A.Arsalis, E.Montero, M.Rodríguez, J.Leal, R.Jiménez, D.Perraux and M.Bangoura (2020). Hy2Green: Remote laboratory of hydrogen technologies as an e-learning tool for training new professionals adapted to the new European energy model. *IFAC-PapersOnLine*, 53(2), 17556-17563. <https://doi.org/10.1016/j.ifacol.2020.12.2668>**

**Índice de calidad:** Organizado por la Federación Internacional de Automatización (International Federation of Automatic Control, IFAC). Siguiendo la tradición de 60 años de IFAC, cada tres años, desde 1960 en Moscú, la comunidad internacional de control automático se reúne para intercambiar y discutir los resultados de las investigaciones más recientes en el amplio campo de los sistemas, control, y automatización. Con varios miles de asistentes de todo el mundo, el Congreso Mundial de la IFAC es la reunión más grande e importante de este tipo.

- Contribución a congreso 2: 2020 III Jornadas ScienCity; 17 – 19 de noviembre de 2020; Huelva, España.

**Julio José Caparrós Mancera, Rosa Rengel, Adrián Zafra Pérez, Francisca Segura Manzano, Eduardo López and José Manuel Andújar (2020). Hybrid Supercapacitors as a Promising Alternative for Hybrid Electric Vehicles Fueling. *Actas de las III Jornadas ScienCity 2020. Fomento de la Cultura Científica, Tecnológica y de Innovación en Ciudades Inteligentes*. 56-59. <https://rabida.uhu.es/dspace/handle/10272/20066>**

**Índice de calidad:** Organizado por la Universidad de Huelva. Las III Jornadas ScienCity 2020 de divulgación científica, tecnológica y de innovación en el ámbito de las Ciudades Inteligentes tienen como objetivo dar a conocer a la sociedad los conocimientos y tecnologías emergentes siendo investigados en las universidades, informar de experiencias, servicios e iniciativas puestas ya en marcha por instituciones y empresas, llegar hasta decisores políticos que podrían crear sinergias, incentivar la creación de ideas y posibilidades de desarrollo conjuntas, implicar y provocar la participación ciudadana.



- Contribución a congreso 3: 2020 III Jornadas ScienCity; 17 – 19 de noviembre de 2020; Huelva, España.

**R. García, F.J. Vivas, J.J. Caparrós, F. Segura, J.M. Andújar, A. Monforti, E. Bocci, A. Arsalis, E. Montero, M. Rodríguez, J. Leal, D. Perraux, M. Bangoura (2020). Hy2Green. The Role of Remote Laboratory in Times of Confinement. Actas de las III Jornadas ScienCity 2020. Fomento de la Cultura Científica, Tecnológica y de Innovación en Ciudades Inteligentes. 28-31. <https://rabida.uhu.es/dspace/handle/10272/20066>**

**Índice de calidad:** Organizado por la Universidad de Huelva. Las III Jornadas ScienCity 2020 de divulgación científica, tecnológica y de innovación en el ámbito de las Ciudades Inteligentes tienen como objetivo dar a conocer a la sociedad los conocimientos y tecnologías emergentes siendo investigados en las universidades, informar de experiencias, servicios e iniciativas puestas ya en marcha por instituciones y empresas, llegar hasta decisores políticos que podrían crear sinergias, incentivar la creación de ideas y posibilidades de desarrollo conjuntas, implicar y provocar la participación ciudadana.

- Contribución a congreso 4: 2021 6th International Conference on Technological Innovation in Building; 24 – 26 de marzo de 2021; Madrid, España.

**Julio José Caparrós Mancera; Eduardo López; Francisca Segura Manzano and José Manuel Andújar (2021). Enhancing existing residential photovoltaic installations with the use of supercapacitors and hydrogen technologies. CITE 2021. 122-124.**

**[https://www.edificacion.upm.es/sites/default/files/congresos/Libro\\_de\\_Abstracts\\_CITE2021.pdf](https://www.edificacion.upm.es/sites/default/files/congresos/Libro_de_Abstracts_CITE2021.pdf)**

**Índice de calidad:** Organizado por el Departamento de Tecnología de la Edificación de la UPM. El Congreso CITE 2021 es una magnífica plataforma para presentar las últimas investigaciones desarrolladas en el campo de las nuevas tecnologías aplicadas a la edificación, arquitectura e ingeniería.

- Contribución a congreso 5: 2022 10. European Conference on Renewable Energy Systems ECRES; 7 – 9 de mayo de 2022; Estambul, Turquía.

**Julio José Caparrós Mancera, Eduardo López González, Fernando Isorna, Ascensión Zafra-Cabeza, Carlos Bordons, Francisca Segura Manzano, José Manuel Andújar (2022). Experimental validation and comparison of control-oriented models for a renewable microgrid. ECRES 2022. 45. [https://www.researchgate.net/publication/364318017\\_Experimental\\_validation\\_and\\_comparison\\_of\\_control-oriented\\_models\\_for\\_a\\_renewable\\_microgrid](https://www.researchgate.net/publication/364318017_Experimental_validation_and_comparison_of_control-oriented_models_for_a_renewable_microgrid)**

**Índice de calidad:** Organizado por la Istanbul Medeniyet University y la Gazi University. El propósito del ECRES es reunir a investigadores, ingenieros y científicos naturales de todo el mundo, interesados en los avances de todas las ramas de los sistemas de energía renovable. Son bienvenidos los temas eólicos, solares, de hidrógeno, hidroeléctricos, geotérmicos, de concentración solar, de pilas de combustible, de recolección de energía y otros relacionados con la energía.

- Contribución a congreso 6: 2022 European Hydrogen Energy Conference EHEC; 18 – 20 de mayo de 2022; Madrid, España.

**J.J. Caparrós Mancera, F. Segura, J.M. Andújar, E. López (2022).** Experimental strategies of operation and preventive maintenance in electrolyzers for efficient hydrogen production. EHEC 2022.

[https://www.researchgate.net/publication/364317807\\_Experimental\\_strategies\\_of\\_operation\\_and\\_preventive\\_maintenance\\_in\\_electrolyzers\\_for\\_efficient\\_hydrogen\\_production](https://www.researchgate.net/publication/364317807_Experimental_strategies_of_operation_and_preventive_maintenance_in_electrolyzers_for_efficient_hydrogen_production)

**Índice de calidad:** Organizado por por la Asociación Española del Hidrógeno y contó con la colaboración de Hydrogen Europe, la IEA Hydrogen TCP, Instituto para la Diversificación y Ahorro de la Energía (IDAE), la Alianza Europea del Hidrógeno, la Asociación Internacional para la Energía del Hidrógeno (IAHE) y la Comunidad de Madrid. Una oportunidad clave para impulsar y facilitar espacios de networking y múltiples eventos paralelos donde los profesionales intercambiaron sus intereses y planes para explorar sinergias y potenciales oportunidades de colaboración, así como para seguir impulsando el desarrollo de la economía del hidrógeno.

- Contribución a congreso 7: 2022 European Hydrogen Energy Conference EHEC; 18 – 20 de mayo de 2022; Madrid, España.

**F. Segura, J. M. Andújar, J. J. Caparrós Mancera, R. García, F. J. Vivas (2022).** Green hydrogen production based on high efficiency and low degradation pulsed-current electrolysis. EHEC 2022.

[https://www.researchgate.net/publication/363855280\\_Green\\_hydrogen\\_production\\_based\\_on\\_high\\_efficiency\\_and\\_low\\_degradation\\_pulsed-current\\_electrolysis](https://www.researchgate.net/publication/363855280_Green_hydrogen_production_based_on_high_efficiency_and_low_degradation_pulsed-current_electrolysis)

**Índice de calidad:** Organizado por por la Asociación Española del Hidrógeno y contó con la colaboración de Hydrogen Europe, la IEA Hydrogen TCP, Instituto para la Diversificación y Ahorro de la Energía (IDAE), la Alianza Europea del Hidrógeno, la Asociación Internacional para la Energía del Hidrógeno (IAHE) y la Comunidad de Madrid. Una oportunidad clave para impulsar y facilitar

espacios de networking y múltiples eventos paralelos donde los profesionales intercambiaron sus intereses y planes para explorar sinergias y potenciales oportunidades de colaboración, así como para seguir impulsando el desarrollo de la economía del hidrógeno.

- Contribución a jornadas 1: 2020 II Curso de Verano CEI·Mar "Costas de Andalucía"; 20 – 24 de julio de 2020; Campus de Excelencia Internacional Global del Mar.

**Julio José Caparrós Mancera. Ponencial oral: El hidrógeno como vector energético sostenible en Andalucía.**

**Índice de calidad:** Organizado por el Campus de Excelencia Internacional Global del Mar (CEI·Mar), con la participación de las universidades públicas de Almería, Cádiz, Granada, Huelva y Málaga. Se centra en el desarrollo de los cinco tópicos de máxima actualidad, y posibilidades de empleabilidad, dentro de las políticas de crecimiento azul preferentes en nuestras costas, desarrollados a través de temas como 'La farmacia del Mar', 'Bioproductos marinos'; 'Oportunidades del Turismo Azul como herramientas de desarrollo local'; 'Fortalezas y potencialidades del Turismo en segmentos del litoral'; 'Aprovechamiento de las energías del mar' e 'Incompatibilidades y coexistencia de usos posibles'; 'Perspectivas de la Pesca y la Acuicultura', 'Sobreexplotación pesquera'; 'Transporte Marítimo e Ingenierías del mar', 'Futuro de los buques y puertos andaluces'.

- Contribución a jornadas 2: 2023 Transfiere 2023, Foro Europeo para la Ciencia, Tecnología e Innovación; 15 – 17 de febrero de 2023; Malaga, España.

**Julio José Caparrós Mancera. Ponencial oral: Presentación de prototipos UAV Avizor y Electrolizador PEM.**

<https://transfiere.fycma.com/programa/agenda-international-innovation-programme/>

**Índice de calidad:** Organizado por el Ayuntamiento de Malaga, la Junta de Andalucía y el Gobierno de España. Networking, Transferencia, Inversión, Innovación Abierta, Emprendimiento, Internacionalización y Financiación son los pilares fundamentales del foro.

- Contribución a revista 1:

**Vivas, F. J., Segura, F., Andújar, J. M., & Caparrós, J. J. (2020). A suitable state-space model for renewable source-based microgrids with hydrogen as**

backup for the design of energy management systems. *Energy Conversion and Management*, 219, 113053. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2020.113053>

**Índice de calidad:** Esta revista en la categoría “Energy & Fuels” se posicionó la 10/114 (Q1-2020), en la categoría “Mechanics” se posicionó la 2/135 (Q1-2020) y en la categoría “Thermodynamics” se posicionó la 2/60 (Q1-2020). Su Índice de Impacto (JCR-2020) fue de 9.709 y su CiteScore (2020) fue de 15.9.

- Contribución a revista 2:

Isorna Llerena, F., López González, E., Caparrós Mancera, J. J., Segura Manzano, F., & Andújar, J. M. (2021). Hydrogen vs. Battery-Based Propulsion Systems in Unipersonal Vehicles—Developing Solutions to Improve the Sustainability of Urban Mobility. *Sustainability*, 13(10), 5721. <https://doi.org/10.3390/su13105721>

**Índice de calidad:** Esta revista en la categoría “Environmental Sciences” se posicionó la 133/279 (Q2-2021), en la categoría “Environmental Studies” se posicionó la 57/128 (Q2-2021) y en la categoría “Green & Sustainable Science & Technology” se posicionó la 35/47 (Q3-2021). Su Índice de Impacto (JCR-2021) fue de 3.889 y su CiteScore (2021) fue de 5.0.



## Capítulo 2. Sol, calor y electricidad. Un estudio integral de alternativas no contaminantes para producir hidrógeno verde

WILEY Online Library



| Palabras clave                                                                                                                                          | Resumen                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Revisión cronológica<br>Producción de hidrógeno verde<br>Electrólisis<br>Fotólisis<br>Termólisis<br>Estudio técnico<br>Técnicas de disociación del agua | <p>La producción de hidrógeno a partir de agua es actualmente un campo de investigación atractivo, ya que proporciona un método no contaminante para producir hidrógeno. Se espera que el hidrógeno denominado verde, producido por electrolisis a partir de fuentes renovables, sustituya progresivamente a los combustibles fósiles, que son muy perjudiciales para el medio ambiente. Este capítulo presenta un análisis crítico a lo largo del tiempo de las principales tecnologías de disociación del agua actualmente en uso para la producción sostenible de hidrógeno. Como resultado del análisis crítico, se han ordenado cronológicamente todas las técnicas estudiadas de forma que sea posible comprender cómo los nuevos materiales han impulsado a nuevas técnicas, más eficientes y menos costosas. Esto permite tener una visión completa de estas tecnologías. En la electrolisis se ha alcanzado un alto nivel de madurez, mientras que otras técnicas todavía tienen un largo camino por recorrer, aunque a lo largo de los años se han ido realizando muchas mejoras y avances relevantes. El capítulo ofrece una visión global y comparativa de cada tecnología. A partir de esto, es posible identificar los diferentes caminos en los que se necesitan esfuerzos para hacer de la producción de hidrógeno a partir de agua una tecnología madura, estable y eficiente.</p> |

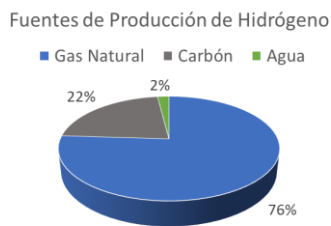
### Lista de acrónimos

|        |                                                                                                          |
|--------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| AEM    | Membrana de intercambio aniónico (Anion Exchange Membrane)                                               |
| CCM    | Membrana recubierta de catalizador (Catalyst Coated Membrane)                                            |
| CNT    | Nanotubos de carbono (Carbon Nanotubes)                                                                  |
| FC     | Pila de combustible (Fuel Cell)                                                                          |
| FCH JU | Consorcio de Pilas de Combustible e Hidrógeno (Fuel Cell and Hydrogen Joint Undertaking)                 |
| GDL    | Capa de difusión de gases (Gas Diffusion Layer)                                                          |
| GHG    | Gases invernadero (Green Houses Gases)                                                                   |
| HER    | Reacción de evolución de hidrógeno (Hydrogen Evolution Reaction)                                         |
| HyCon  | Concentrador de hidrógeno (Hydrogen Concentrator)                                                        |
| LHD    | Hidróxido doble en capas (Layered Double Hydroxide)                                                      |
| LSF    | Ferrita de lantano y estroncio (Lanthanum Strontium Ferrite)                                             |
| LSGM   | Galato de lantano codopado con estroncio y magnesio (Strontium and Magnesium Co-Doped Lanthanum Gallate) |

|       |                                                                                                                                    |
|-------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| LSM   | Manganita de lantano y estroncio (Lanthanum Strontium Manganite)                                                                   |
| MEA   | Ensamblado membrana-electrodo (Membrane Electrode Assembly)                                                                        |
| MFCI  | Insertos de canal de flujo multicapa (Multilayer Flow Channel Inserts)                                                             |
| MWNT  | Nanotubos de carbono de paredes múltiples (Multiwalled Carbon Nanotubes)                                                           |
| NSTF  | Electrodos de película fina nanoestructurados (Nanostructured Thin Film Electrodes)                                                |
| OER   | Reacción de evolución del oxígeno (Oxygen Evolution Reaction)                                                                      |
| PBI   | Polibencimidazol (Polybenzimidazole)                                                                                               |
| PE    | Electrolito de polímero (Polymer Electrolyte)                                                                                      |
| PEFC  | Pila de combustible de electrolito de polímero (Polymer Electrolyte Fuel Cell)                                                     |
| PEM   | Membrana de intercambio de protones / membrana de electrolito polimérico (Proton Exchange Membrane / Polymer Electrolyte Membrane) |
| PFSA  | Ácido poliperfluorosulfónico (Poly Perfluorosulfonic Acid)                                                                         |
| PS    | Poliestireno (Polystyrene)                                                                                                         |
| PSF   | Polisulfona (Polysulfone)                                                                                                          |
| PTFE  | Politetrafluoroetileno (Polytetrafluoroethylene)                                                                                   |
| RAFM  | Ferrítico de activación reducida/martensítico (Reduced Activation Ferritic/Martensitic)                                            |
| SMR   | Reformado de metano con vapor (Steam Methane Reforming)                                                                            |
| SOEC  | Celda electrolítica de óxido sólido (Solid Oxide Electrolytic Cell)                                                                |
| SOFC  | Pila de combustible de óxido sólido (Solid Oxide Fuel Cell)                                                                        |
| SPE   | Electrolito de polímero sólido (Solid Polymer Electrolyte)                                                                         |
| SPEEK | Polietereetercetona sulfonada (Sulfonated Polyetheretherketone)                                                                    |
| URFC  | Pila de combustible regenerativa unificada (Unitized Regenerative Fuel Cell)                                                       |
| WGS   | Desplazamiento agua-gas (Water-Gas Shift)                                                                                          |
| YSZ   | Zirconia estabilizada con itria (Yttria-Stabilized Zirconia)                                                                       |

## 2.1 Introducción

Actualmente, se pueden seleccionar varias alternativas para producir hidrógeno de acuerdo con la materia prima utilizada en la producción [1]. A partir de una producción mundial anual de 90 Mt [2], la mayor parte del hidrógeno actual se produce a partir de combustibles fósiles y emite CO<sub>2</sub> (hidrógeno gris) [3]–[5], mientras que la producción sostenible de hidrógeno, generalmente a partir de energías renovables [6], [7], está todavía en proceso de crecimiento [8]–[10]. La Figura 2. 1, muestra que el 76% de la producción mundial actual de hidrógeno deriva del gas natural, a través del reformado de metano con vapor (SMR), ganando mucho protagonismo en la última década, ya que correspondía al 48% en 2010 [11]. Otros procesos para la producción de hidrógeno son a partir de la gasificación del carbón (22%), mientras que la electrólisis del agua solo contribuye con el 2% [12], [13].



*Figura 2. 1. Producción mundial de hidrógeno clasificada por materia prima [12], [13].*

El interés en los métodos de producción de hidrógeno surge en vista del hecho de que el hidrógeno desempeña un papel muy importante en los procesos industriales [14]–[19]. La Figura 2. 2 muestra que el 42% del hidrógeno puro producido se utiliza para fabricar amoníaco ( $\text{NH}_3$ ). Esta ha sido la principal demanda de hidrógeno puro durante décadas. Sin embargo, desde 2010 más de la mitad de la demanda se emplea en procesos de hidrot ratamiento en refinerías. El 6% restante se divide entre otros usos, incluida la producción de metanol, la hidrogenación de grasas, la producción de combustible sintético y, por supuesto, la alimentación de pilas de combustible para aplicaciones estacionarias y de transporte [12], [13], [20]–[24].



*Figura 2. 2. Clasificación de usos del hidrógeno [12], [13], [20]–[24].*

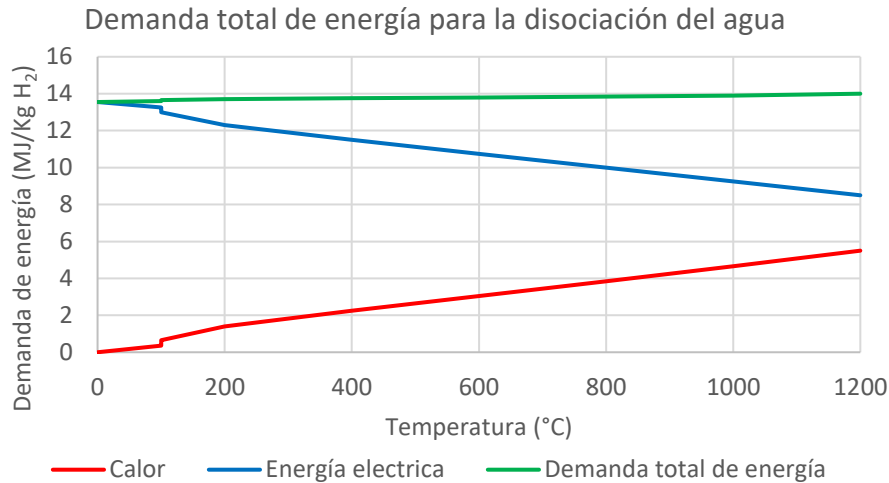
Las consecuencias directas de los métodos de producción de hidrógeno basados en combustibles fósiles convencionales son: producción de gases de efecto invernadero [25], dependencia inherente de los combustibles fósiles [26] y la exigencia de etapas de purificación del hidrógeno para garantizar grados de pureza del hidrógeno de alrededor del 98% (dependiendo de la aplicación del hidrógeno) [27], [28].

Con base en lo anterior, la producción de hidrógeno a partir del agua es cada vez más importante [29]–[31]; hasta el punto de que, siguiendo las directivas europeas y los informes de la Clean Hydrogen Joint Undertaking, enmarcados en el Pacto Verde y la Estrategia del Hidrógeno de la Unión Europea [32]–[34], la investigación sobre la producción de hidrógeno a partir de agua se convierte en una prioridad, entre otras alternativas como la biomasa, dentro de las tecnologías propuestas para hacer una transición hacia sistemas energéticos más sostenibles [35]–[39].

Entonces, según la Figura 2. 3, la cantidad de energía requerida para la disociación del agua depende de la temperatura en el sentido de que por debajo de 100 °C (agua en estado líquido) el suministro de energía debe ser

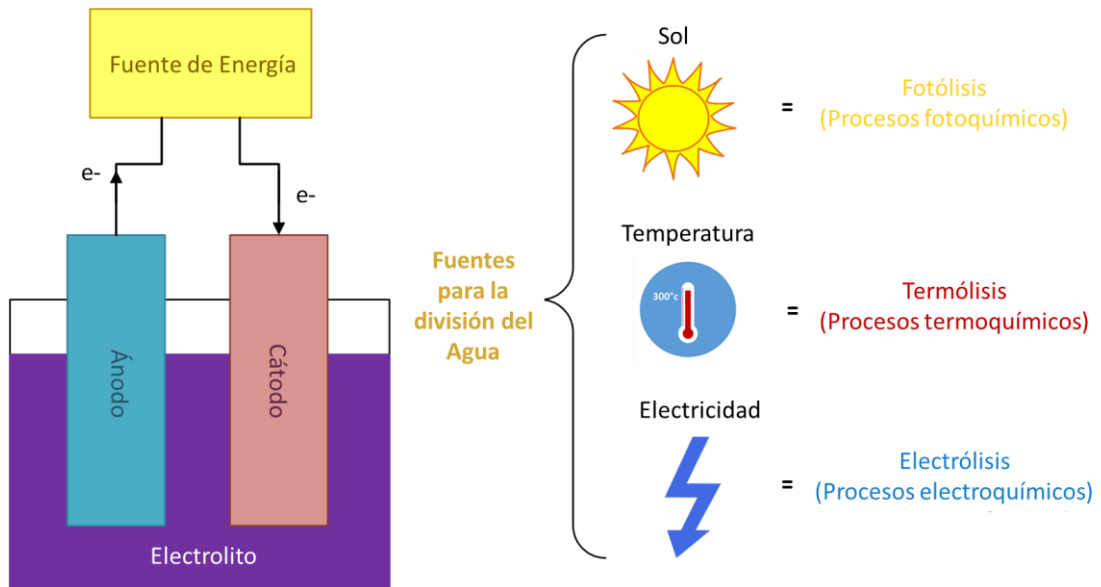


principalmente en forma de energía eléctrica. Por encima de este punto, a medida que aumenta la temperatura, el agua se convierte en vapor y el aporte de energía en forma de calor contrarresta la cantidad de energía eléctrica necesaria para la descomposición del agua [40]. Por lo tanto, para la producción de hidrógeno a partir de agua, la energía necesaria se puede suministrar de diferentes formas, como radiación solar, energía térmica o energía eléctrica.



*Figura 2. 3. Demanda de energía para la disociación del agua.*

En consecuencia, los procesos de producción de hidrógeno a partir de agua se pueden clasificar según la naturaleza de la energía utilizada, Figura 2. 4: fotólisis, cuando la energía proviene de la radiación solar; termólisis, cuando la fuente es la temperatura aplicada; y electrólisis cuando la disociación del agua se realiza mediante energía eléctrica.



*Figura 2. 4. Fuentes de producción de hidrógeno a partir de agua.*

Se han estudiado varios métodos para generar hidrógeno utilizando técnicas de disociación del agua [29]. Aunque la electrólisis se ha utilizado para

aplicaciones industriales desde el siglo XIX [41], [42], la mayoría de las técnicas de disociación del agua han estado fuera de la atención prioritaria científica e industrial hasta prácticamente principios de los años noventa del siglo pasado. En consecuencia, muchas de estas técnicas todavía tienen poca eficiencia productiva, por lo que hay mucho margen de mejora [43].

En la Tabla 2.1 se resumen los principales artículos que desarrollan el estado del arte de las técnicas de producción de hidrógeno a partir de agua, destacando sus contribuciones y motivando la realización de este estudio. Algunos de los trabajos relativos a la fotólisis son trabajos centrados en la tecnología [44]–[47], y otros también incluyen la cronología de los avances [48], [49]. La literatura sobre revisiones relevantes de la termólisis también es limitada, con algunos trabajos centrados en el campo técnico [50]–[52]. Las revisiones sobre la electrólisis son abundantes, principalmente técnicas [53]–[62], pero también históricas [29], [63], [64]. En cuanto a trabajos que consideran diversas tecnologías, existe una revisión relevante sobre termólisis y fotólisis [65], así como pocas revisiones relevantes que también incluyan la tecnología de electrólisis [66], [67]. La mayoría desde una visión más amplia que incluyen métodos de producción de hidrógeno contaminantes sin analizar la disociación del agua con tanto detalle, [68]–[74], todos ellos centrados en el análisis técnico.

La novedad de la propuesta de la Tesis se visualiza a través de la Tabla 2. 1, ya que realiza un importante análisis cronológico de todas las principales tecnologías, así como actualiza trabajos anteriores. Esto es de gran relevancia debido al fuerte impulso que se está dando a la investigación para la producción de grandes cantidades de hidrógeno verde.

**Tabla 2. 1.** Contribuciones de la investigación realizada en la Tesis respecto de la literatura científica existente.

| Ref. | Autor               | Sol <sup>1</sup> | Calor <sup>2</sup> | Electricidad <sup>3</sup> | Cronológico | Técnico |
|------|---------------------|------------------|--------------------|---------------------------|-------------|---------|
| [44] | X. Liu et al.       | ✓                | -                  | -                         | -           | ✓       |
| [45] | A. Basheer et al.   | ✓                | -                  | -                         | -           | ✓       |
| [46] | D. Giri et al.      | ✓                | -                  | -                         | -           | ✓       |
| [47] | A. Al-Ahmed et al.  | ✓                | -                  | -                         | -           | ✓       |
| [48] | T. Bak et al.       | ✓                | -                  | -                         | ✓           | ✓       |
| [49] | K. Maeda            | ✓                | -                  | -                         | ✓           | ✓       |
| [50] | Y. Mao et al.       | -                | ✓                  | -                         | -           | ✓       |
| [51] | M. Mehrpooya et al. | -                | ✓                  | -                         | -           | ✓       |
| [52] | F. Safari et al.    | -                | ✓                  | -                         | -           | ✓       |

| Ref.                         | Autor                | Sol <sup>1</sup> | Calor <sup>2</sup> | Electricidad <sup>3</sup> | Cronológico | Técnico |
|------------------------------|----------------------|------------------|--------------------|---------------------------|-------------|---------|
| [53]                         | S. Shiva et al.      | -                | -                  | ✓                         | -           | ✓       |
| [54]                         | A. Ursua et al.      | -                | -                  | ✓                         | -           | ✓       |
| [55]                         | S. Wang et al.       | -                | -                  | ✓                         | -           | ✓       |
| [56]                         | J. Chi et al.        | -                | -                  | ✓                         | -           | ✓       |
| [57]                         | U. Babic et al.      | -                | -                  | ✓                         | -           | ✓       |
| [58]                         | D. Hyung et al.      | -                | -                  | ✓                         | -           | ✓       |
| [59]                         | F. Liu et al.        | -                | -                  | ✓                         | -           | ✓       |
| [60]                         | R. Xiang et al.      | -                | -                  | ✓                         | -           | ✓       |
| [61]                         | E. Cossar et al.     | -                | -                  | ✓                         | -           | ✓       |
| [62]                         | B. Zhou et al.       | -                | -                  | ✓                         | -           | ✓       |
| [29]                         | M. Carmo et al.      | -                | -                  | ✓                         | ✓           | ✓       |
| [63]                         | M. Paidar et al.     | -                | -                  | ✓                         | ✓           | ✓       |
| [64]                         | K. Zeng et al.       | -                | -                  | ✓                         | ✓           | ✓       |
| [65]                         | A. Pietro et al.     | ✓                | ✓                  | -                         | -           | ✓       |
| [66]                         | H. Idriss et al.     | ✓                | ✓                  | ✓                         | -           | ✓       |
| [67]                         | S. Dutta et al.      | ✓                | ✓                  | ✓                         | -           | ✓       |
| [68]                         | S. Singla et al.     | ✓                | ✓                  | ✓                         | -           | ✓       |
| [69]                         | E. Epelle et al.     | ✓                | ✓                  | ✓                         | -           | ✓       |
| [70]                         | O. Faye et al.       | ✓                | ✓                  | ✓                         | -           | ✓       |
| [71]                         | S. Nnabuike et al.   | ✓                | ✓                  | ✓                         | -           | ✓       |
| [72]                         | M. Hermesmann et al. | ✓                | ✓                  | ✓                         | -           | ✓       |
| [73]                         | Y. Zhou et al.       | ✓                | ✓                  | ✓                         | -           | ✓       |
| [74]                         | M. Younas et al.     | ✓                | ✓                  | ✓                         | -           | ✓       |
| <b>Propuesta de la Tesis</b> |                      | ✓                | ✓                  | ✓                         | ✓           | ✓       |

<sup>1</sup> Fotólisis, <sup>2</sup> Termólisis, <sup>3</sup> Electrólisis.

Respecto a publicaciones anteriores, en las principales tecnologías de disociación del agua actualmente utilizadas para la producción sostenible de hidrógeno, no se han encontrado trabajos previos que incluyan el análisis de las

tres fuentes renovables (sol, calor y electricidad), desde una perspectiva cronológica y técnica, siendo la principal novedad de este capítulo. Por ello, este capítulo analiza las tres técnicas principales para la producción de hidrógeno verde, comparando sus ventajas y desventajas desde un punto de vista cualitativo y cuantitativo. Así, se han ordenado las técnicas estudiadas a lo largo del tiempo con el objetivo de comprender cómo surgen nuevas técnicas a partir del desarrollo de nuevos materiales y del compromiso de superar los inconvenientes de las técnicas anteriores. En orden cronológico se revelarán los principales inconvenientes que ha presentado cada tecnología y los desafíos superados en la actualidad. Este análisis, en comparación con la literatura científica existente, proporciona una visión integral de las tres tecnologías principales, de modo que se pueden visualizar de manera gráfica y específica los avances, desafíos y cómo se han alcanzado. De este modo, el principal objetivo es establecer una fuente de información extensa, correspondientemente clasificada y ordenada en el tiempo, que sirva de base para las mejoras de las tecnologías aquí analizadas. Esto implica tomar no sólo las referencias de una misma tecnología, sino de los avances en todas ellas, que bien pueden extrapolarse entre ellas, como ha ocurrido históricamente y se refleja en este análisis. Las principales bases de datos científicas utilizadas en este análisis han sido Wiley Online Library, Elsevier ScienceDirect y Scopus, Google Scholar y ResearchGate.

En la Sección 2.2 se realiza una revisión cronológica de las principales técnicas de disociación del agua para la producción de hidrógeno, comenzando por las técnicas basadas en fotólisis, siguiendo con las técnicas que utilizan el calor para la disociación y finalizando con los procesos de electrólisis. En la Sección 2.3 se discuten las diferentes técnicas analizadas y se comparan desde el punto de vista de la eficiencia y la cantidad de hidrógeno producido. Finalmente, las conclusiones se recogen en la Sección 2.4.

## **2.2 Sol, calor y electricidad para la producción de hidrógeno a partir de agua. Entendiendo la línea de tiempo**

El primer recurso utilizado en la disociación de agua para la producción de hidrógeno fue la electricidad; en 1789 Adriaan Paets van Troostwijk y Jan Rudolph Deiman publicaron los resultados de sus experimentos sobre la disociación del agua mediante electricidad estática [75]. Utilizaron una máquina electrostática para generar electricidad que se descargaba mediante electrodos dorados en una jarra de Leyden (un condensador primitivo fabricado a partir de una jarra de vidrio con capas de lámina metálica por fuera y por dentro) llena de agua. Este experimento podría considerarse el primero en demostrar el proceso de electrólisis del agua, sin embargo, tradicionalmente la autoría de la electrólisis del agua se ha dado a William Nicholson y Anthony Carlisle en 1800, pero parece

que su único descubrimiento fue la fuente de electricidad utilizada, la pila voltaica inventada por Alessandro Volta ese mismo año. El controvertido hecho de quién descubrió por primera vez la electrólisis del agua se ha debatido durante años. Finalmente la autoría de van Troostwijk y Deiman ha sido aceptada por de Levie [76] y Trasatti [77]. Un siglo después, en 1888, Dmitri Lachinov desarrolló el primer proceso industrial de electrólisis del agua [78]. Desde entonces y hasta ahora han surgido nuevas técnicas de descomposición del agua para alcanzar una solución para la producción de hidrógeno sin emisiones nocivas, con un consumo energético, un coste y un mantenimiento reducidos y, todo ello, con una alta eficiencia, durabilidad y seguridad.

### 2.2.1 *El sol: recurso inagotable*

Existe una importante línea de investigación centrada en intentar aprovechar la radiación solar para producir hidrógeno [79]. Los procesos térmicos y fotónicos son los más prometedores [80]. Los procesos térmicos implican la conversión de la energía solar en calor, que puede utilizarse directamente, almacenarse o convertirse en otro tipo de energía. Por el contrario, en los procesos fotónicos solares, los fotones son absorbidos directamente por un material fotosensible, sin una conversión completa en calor [81]. Hay cuatro subcategorías básicas: 1) la luz solar es absorbida por moléculas aisladas en una solución (fotocatálisis); 2) la luz solar es absorbida por celdas fotoelectroquímicas basadas en semiconductores, generalmente con forma de célula fotovoltaica; 3) la luz solar es absorbida por un sistema biológico sensible a la luz (sistema fotobiológico), generalmente algas; y 4) una combinación de todos o algunos de los procesos anteriores.

Desafortunadamente, ninguno de estos procesos/tecnologías tiene actualmente una alta eficiencia, rondando el 18% [82]. Parece claro que a estas tecnologías todavía les queda un largo camino por recorrer para ser competitivas comercialmente hablando.

#### 2.2.1.1 Sistemas fotocatalíticos

Desde el punto de vista de la producción de hidrógeno, un sistema fotocatalizador recoge la radiación solar para activar moléculas específicas que ayudan en las reacciones para la producción de hidrógeno, Figura 2. 5.

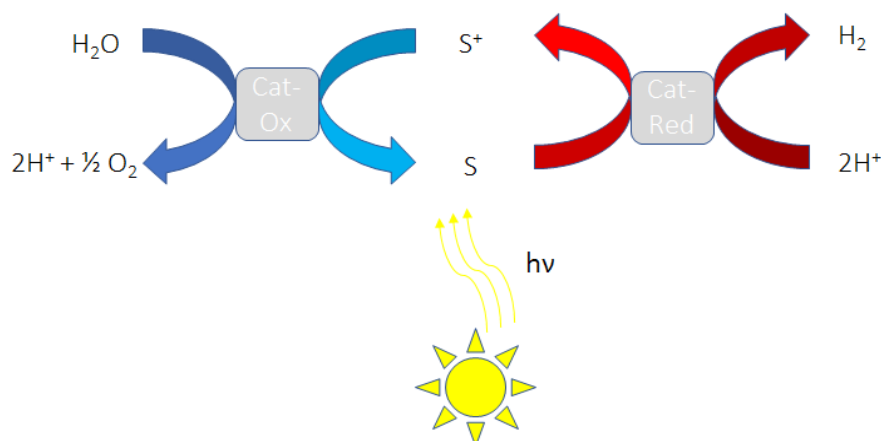


Figura 2. 5. Esquema de sistema fotocatalítico para la producción de hidrógeno.

Los primeros artículos encontrados en la literatura científica relacionados con la producción de hidrógeno mediante la técnica del fotocatalizador datan de la década de 1970, cuando varios trabajos intentan realizar fotólisis directa para la producción de hidrógeno, como recoge Bockris en [27]. Una década después, Borgabello et al. [83] demuestran que depositando partículas de CdS (sulfuro de cadmio) sobre el catalizador, se mejora la producción de hidrógeno. En este sentido, la búsqueda de nuevos materiales para mejorar la conductividad del agua y acelerar la reacción redox ha predominado en las líneas de trabajo durante la década de los 90 y principios del siglo XXI, [84],[85],[86].

Preocupado por la eficiencia de esta tecnología, Bolton señaló en [87] que casi todos los estudios anteriores calcularon la eficiencia utilizando las semireacciones por separado en lugar de combinarlas. Sólo se había realizado un estudio de todo el proceso, que registró una eficiencia del 7%. Trabajos más recientes analizan la mejora de los métodos existentes, [88], [89], con el objetivo de aumentar la eficiencia del proceso. En este sentido, Li [30] propone utilizar una técnica llamada *unión*: construcción de una hetero-unión en una interfaz de fotocatalizador, con el propósito de incluir un campo eléctrico incorporado que ayude con la separación de cargas y aumente la eficiencia. Además, se introdujeron membranas de zeolita para mejorar la separación de gases.

En cuanto a la indeseable recombinación de huecos de electrones, que también podría conducir a una baja eficiencia de la fotocatálisis, se proponen nanocompuestos Ag/reducido de óxido/TiO<sub>2</sub> de grafeno junto con LaTiO<sub>2</sub>N, Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> y Sm<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub> como candidatos relevantes para este tema durante la última década [90], [91].

Más recientemente, en 2019, el Lawrence Berkeley National Lab ha estado trabajando en una investigación sobre fotocatalizadores. Afirman haber encontrado 12 nuevos materiales que serán útiles para el fotoánodo de una celda electrolítica [92]. Durante los experimentos se utilizaron diferentes óxidos metálicos. Exploraron 174 compuestos diferentes y el resultado fue que las estructuras compuestas de vanadio, oxígeno y un tercer elemento fueron las más

útiles debido a sus resultados ajustables. Además, se ha demostrado que el uso de co-catalizadores, junto con CdS, logra eficiencias del sistema de hasta el 12.8% [93], dependiendo de la producción bajo irradiación de diferentes longitudes de onda.

En este contexto, los metales preciosos como las nanopartículas de Rh, Pd, Ru y Pt se han utilizado ampliamente como cocatalizadores, y se han desarrollado varias pruebas para encontrar el cocatalizador adecuado para mejorar la separación de los portadores de carga en semiconductores [90], [94], [95]. Sin embargo, el semiconductor modificado con metales nobles no es viable debido a su disponibilidad limitada. Recientemente, se ha informado que el rendimiento fotocatalítico de los semiconductores ( $\text{Ta}_2\text{O}_5$  y  $\text{TiO}_2$ ) estuvo influenciado de manera prominente por el cocatalizador estructurado núcleo-cubierto de metal no noble NiO. La razón es que la naturaleza de inhibición del NiO suprimió la reacción inversa no deseada [96]. Entonces, Ravi et al. desarrollaron un sistema con nanoestructuras jerárquicas de CuO-NiO como cocatalizador depositado en nanoesferas de  $\text{TiO}_2$  para mejorar la generación fotocatalítica de hidrógeno. Se confirmó la formación de una capa ultrafina de NiO sobre el núcleo de CuO. Una alta tasa de producción de hidrógeno de  $26.1 \text{ mmol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$  se mostró, bajo luz solar directa [97]. Los estudios actuales destacan la formación de cocatalizadores in situ y la nueva fosforilación de nanohojas de hidróxido doble con capas de NiAl como cocatalizador [98]–[102].

#### 2.2.1.2 Celdas fotoelectroquímicas basadas en semiconductores.

Este tipo de celdas están compuestas por un fotoánodo y un cátodo (metal) ambos sumergidos en un electrolito y conectados a un circuito externo [103], Figura 2. 6.

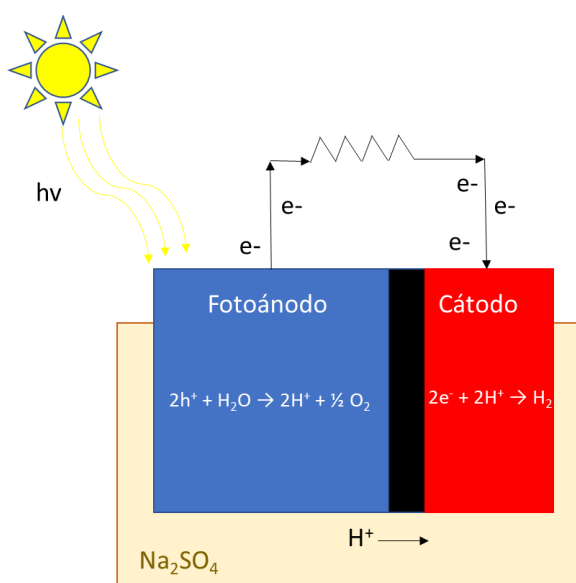


Figura 2. 6. Esquema de celda fotolítica basada en tecnología de semiconductores.

Los materiales ideales para los electrodos son aquellos que tienen una banda prohibida de 1-2 V, porque el voltaje de trabajo ideal de la celda de electrólisis es 1.229 V. Se ha demostrado que los semiconductores estándar, como el arseniuro de galio y el fosfato de indio, tienen altas eficiencias en el caso de la producción de hidrógeno [104].

La primera celda conocida basada en semiconductores para la fotólisis (disociación de moléculas por efecto de la luz) del agua fue estudiada en 1972 por Fujishima y Honda [105]. En su experimento, se utilizó  $\text{TiO}_2$  en el ánodo y platino en el cátodo. La celda estaba químicamente sesgada debido a los diferentes niveles de pH en cada lado del sistema.

En un estudio publicado en 1983, Murphy et al. [106] probaron un semiconductor compuesto por dos pares p-n hechos de arseniuro de galio como generador de hidrógeno mediante fotólisis de agua. Hasta ese momento, los dispositivos fotoelectroquímicos tenían tasas de eficiencia de alrededor del 1%, mientras que la unión de dos celdas alcanzaba una eficiencia de conversión de luz solar en hidrógeno del 8%. Aparte de estos dispositivos, es posible encontrar celdas de electrólisis fotoasistida con una eficiencia del 10%, superior a los casos anteriores, pero con el inconveniente del coste de la energía eléctrica necesaria.

Con resultados experimentales, los autores concluyeron que los bajos valores de eficiencia, incluso en el dispositivo de unión de dos celdas, se debían tanto a la corrosión de los materiales por la exposición al electrolito altamente alcalino como a la recombinación de hidrógeno y oxígeno, debido a las dificultades de separación de los dos gases de forma eficaz. Entonces, las celdas de fotólisis aún no eran adecuadas para la producción en masa de hidrógeno.

Con el objetivo de identificar los factores que tienen efecto sobre la celda fotolítica, durante los años 80 Bockris et al. intentaron modelar la reacción de evolución de hidrógeno derivada de la corriente fotoinducida [107]. Concluyen que la tasa de producción de hidrógeno debido a la fotocorriente no sólo depende de las propiedades físicas de los semiconductores (densidad de dopaje, por ejemplo), sino que también depende de la solución electrolítica circundante y de la longitud de onda de la luz solar.

Durante la última década del siglo XX, el interés por investigar en esta tecnología disminuye y apenas se han encontrado medio centenar de trabajos publicados. Estos trabajos se pueden agrupar en dos: 1) aquellos donde los autores proponen la implementación de una celda fotocatalítica, el efecto de los tratamientos de grabado, la carga del metal y la mezcla de dos semiconductores, [108], [109]; y 2) aquellos que se centran en el uso de electrolitos líquidos alternativos como HCl [110] o  $\text{H}_2\text{S}$  [111], [112].

Afortunadamente, el interés por los sistemas fotoelectroquímicos ha vuelto a despertar en los últimos años como se puede comprobar en [30]. Autores contemporáneos recuperan investigaciones tanto en nuevos materiales para el



fotoánodo [113] ( $\text{BiVO}_4$  tenía una eficiencia teórica del 9% y  $\text{Ta}_3\text{N}_5$  ofrecía un 15% de eficiencia teórica), como en nuevas nanoestructuras para construir la celda fotoelectroquímica [114] (una nano-varilla vertical basada en  $\text{Ta}_3\text{N}_5$  para formar el fotoelectrodo). Sin embargo, este material es muy inestable y se degrada por completo en pocos minutos. A este problema, se pueden encontrar algunas soluciones en [115] y [116], donde la capa de almacenamiento de huecos basada en ferrihidrita en el primer caso, y  $\text{Ni}(\text{OH})_x/\text{MoO}_3$  en el segundo, prolonga la vida útil de la celda fotoelectroquímica durante 6 horas y 24 horas respectivamente.

No sólo los fotoánodos en las celdas fotoelectroquímicas han captado la atención de la investigación, sino también el desarrollo de fotocátodos. En un intento de aproximarse al valor teórico de densidad de fotocorriente ( $14.5 \text{ mAcm}^{-2}$ , esto se debe a la absorción de luz incompatible de las estructuras planas y equivale a una eficiencia del 18%), Paracchino et al. [117] y Luo et al. [118] han propuesto recientemente una nueva estructura de nanocables. En este caso, el óxido cuproso (material nuevo) crece sobre una capa de óxido de titanio (material antiguo, recordar el diseño original de Fujishima y Honda [105]). En cada caso, los autores alcanzan, respectivamente, valores de fotocorriente superiores a  $7 \text{ mAcm}^{-2}$  (7% de eficiencia) y  $10 \text{ mAcm}^{-2}$  (12.82% de eficiencia). Actualmente destacan fotocatalizadores de selenofosfitos en capas y  $\text{TiO}_2$  mejorado sensibilizado con Ag [119]–[125]. La fotoelectrocatalisis reporta fotoánodos típicos de  $\text{BiVO}_4$  y  $\text{Ta}_3\text{N}_5$ , con eficiencia aún baja, e implementaciones piloto reales con una producción de  $\text{H}_2$  a corto plazo de 100 kg/día [126]–[128].

### 2.2.1.3 Celdas fotobiológicas

Parece que a lo largo de la historia la aplicación práctica de los procesos fotosintéticos para la generación de energía no ha recibido suficiente atención. En este sentido, es relevante recordar que todas las reservas de combustibles fósiles tienen su origen en la fotosíntesis, y además la fotosíntesis es responsable de toda la energía almacenada en forma de biomasa [129]. Entonces, como no podía ser de otra manera, es posible obtener hidrógeno a partir de un proceso de fotosíntesis.

A pesar de la creencia de que la producción fotobiológica de hidrógeno es relativamente reciente, Gaffron informó originalmente en 1940 sobre el metabolismo del hidrógeno por parte de organismos fotosintéticos en [130]. Consiste en emplear microorganismos como algas verdes y cianobacterias, que en presencia de luz solar, son capaces de generar hidrógeno [131].

Además de las algas verdes y las cianobacterias, existen otros microorganismos como las bacterias violetas sin azufre o las bacterias fermentativas oscuras que producen hidrógeno. Sin embargo, la reacción depende de las condiciones fisiológicas de los microorganismos, por ejemplo, la

presencia de alguna enzima como hidrogenasa o nitrogenasa, algunas condiciones anaeróbicas, etc. [132].

A pesar del papel clave de la fotosíntesis en la presencia de combustibles en el mundo, sorprendentemente es uno de los procesos que menos atención ha recibido a lo largo de la historia, y siempre ha sido considerado como un desafío a largo plazo. Después de la formulación teórica en 1940, las pruebas experimentales desarrolladas durante la década siguiente demuestran eficiencias cercanas al 10%, pero con el inconveniente de que las algas se saturan con la intensidad de la luz en irradiancias solares superiores a 0.03 soles ( $1 \text{ sol} = 100 \text{ Wcm}^{-2}$ ) y la producción fotobiológica de hidrógeno cesa [133]. Así, el objetivo principal de la mayoría de los trabajos publicados encontrados en la literatura científica ha sido identificar especies alternativas de algas que también soporten la producción fotobiológica de hidrógeno bajo un rango más amplio de irradiancia solar. Esta opción ha sido elegida por varios investigadores durante años [134], [135], [136], y más recientemente ha aparecido la ingeniería genética como solución para obtener algas con mutación genética, [137]. Por ejemplo, Greenbaum et al. [138] redujeron el tamaño del conjunto de clorofila de la zona receptora de luz solar, permitiendo irradiancias de mayor valor. Este simple hecho permite eficiencias del 15-20%.

En 2012, investigaciones realizadas por el Departamento de Energía de Estados Unidos en el Laboratorio del Noroeste del Pacífico encontraron una bacteria llamada cianoteca que es capaz de producir tanto hidrógeno como oxígeno durante 100 horas ininterrumpidas [139], lo que supone una gran mejora con respecto a tecnologías anteriores. Estudios recientes distinguen al  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  como eliminador de oxígeno y aumentan la producción con *Chlorella vulgaris* y *Chlamydomonas reinhardtii* [140]–[145].

Además de nuevas especies o ingeniería genética, se deben abordar otras soluciones cuando el problema es el crecimiento de algas bajo deficiencia de nutrientes. En este caso, la actividad de la fotosíntesis disminuye para ayudar a las algas a sobrevivir y, en consecuencia, la tasa de producción de hidrógeno también disminuirá. Algunos autores comienzan a preocuparse en esta última década por este tema (probablemente debido al exceso de contaminación que está sufriendo el agua de mar). En estos casos, cuando el problema no es encontrar nuevas especies de algas sino buscar un proceso alternativo que prolongue la vida de las algas, la solución pasa por introducir una nueva fase que consiste en una incubación anaeróbica oscura antes de la fase de iluminación luminosa para la producción de hidrógeno [146]. Como resultado, aumenta el rendimiento de hidrógeno.

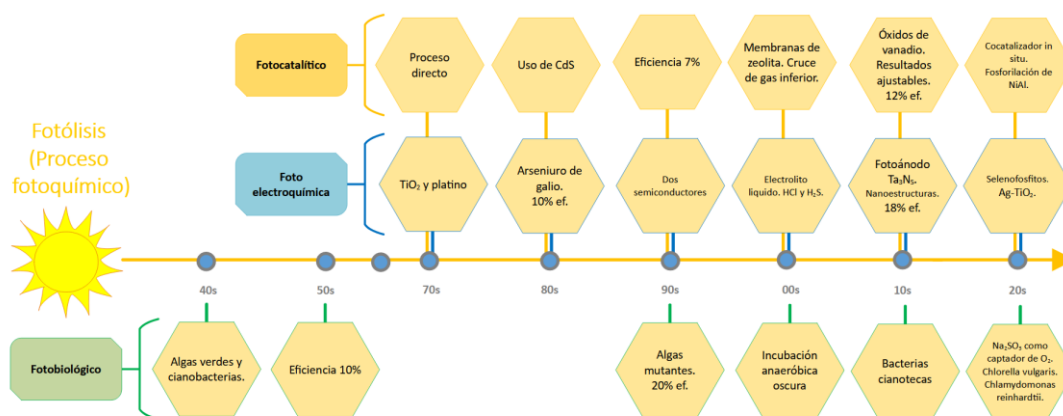
Algunos autores, dedicados al estudio de la producción de hidrógeno fotobiológico, orientaron sus esfuerzos hacia nuevos diseños de sistemas fotosintéticos. Estos nuevos diseños comenzaron a aparecer alrededor de los años

90, cuando hacía varios años que se consolidaban las tecnologías fotovoltaica, fotocatalítica, fotoelectroquímica y fotobiológica. Wilner et al. proponen en [147] un sistema híbrido donde las contrapartes de los tres enfoques diferentes (fotocatalítico, fotoelectroquímico y fotobiológico) se unen en ensamblajes y tienen efecto sobre la fotodescomposición del agua. El sistema híbrido asegura la organización de la captación de luz y la posterior generación de hidrógeno.

Otra forma de superar las limitaciones que presenta la producción fotobiológica de hidrógeno (saturación con luz de alta intensidad), pasa por desarrollar fotobiorreactores eficientes. Por ejemplo, un fotobiorreactor que esté iluminado uniformemente con la intensidad de luz óptima resuelve los problemas de fotoinhibición. Además, un fotobiorreactor con alta capacidad de transferencia de masa puede eliminar fácilmente el oxígeno producido evitando su reacción adicional con el hidrógeno [148],[149].

Finalmente, analizando los trabajos citados, todos coinciden en que el nivel de maduración de la tecnología de producción de hidrógeno basada en el sol aumentará con la preocupación humana por los problemas ambientales; una mayor preocupación equivaldrá a una tecnología más madura.

Los avances comentados en este apartado para cada una de las diferentes técnicas dentro de la producción de hidrógeno utilizando el sol, se sintetizan en el esquema de la Figura 2. 7, que representa los principales avances y logros históricos en la tecnología de fotólisis.



**Figura 2. 7.** Principales avances y logros históricos en la tecnología de fotólisis

### 2.2.2 Calor. Una forma de reducir la cantidad de electricidad requerida.

La energía térmica es un recurso importante para la producción de hidrógeno a partir de agua. La termólisis se define como el proceso en el que el agua se calienta a alta temperatura hasta que se descompone en hidrógeno y oxígeno. En la práctica, se requiere que la temperatura alcance unos 2500 °C. Por eso el calor, como fuente para la descomposición del agua, está cada vez más

extendido como recurso para reducir la electricidad necesaria en los procesos de electrólisis a alta temperatura.

#### 2.2.2.1 Termólisis

La disociación directa termal del agua en hidrógeno y oxígeno no se alcanza hasta que la temperatura es muy alta, generalmente superior a 2500 °C [150]. Por ejemplo, si se alcanza 3000 °C, se puede obtener una disociación del 64% a 1 bar.

El interés por los ciclos de termólisis aumentó entre los años 70 y 80, durante la crisis del petróleo, y la mayoría de los ciclos propuestos utilizaban una fuente de energía nuclear para calentar, por lo que la temperatura de funcionamiento debía mantenerse por debajo de los 900 °C. Recientemente se han logrado avances significativos en materia de colectores y concentradores de calor solar, a escala de megavatios. En este contexto, los ciclos de calor solar de dos etapas se caracterizan por su simplicidad operativa, con una producción a gran escala de H<sub>2</sub> a partir de 1000 °C [151].

En los últimos años, Cu-Cl y Mg-Cl parecen ser los ciclos termoquímicos de baja temperatura más prometedores, sin liberar gases de efecto invernadero (GHG) a la atmósfera y requiriendo una temperatura superior a 550 °C [152]. Algunos inconvenientes de esta tecnología son la toxicidad de los químicos involucrados durante los ciclos y su disponibilidad y coste. Otro inconveniente importante de este proceso, para evitar una mezcla explosiva, proviene de la necesidad de una separación eficaz de H<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>. Aunque algunos ciclos de termólisis producen H<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> en etapas separadas, contribuyen a evitar parcialmente su recombinación y evitan la necesidad de costosos separadores de gas [151]. Para evitar esta recombinación, se pueden utilizar membranas semipermeables basadas en ZrO<sub>2</sub>, junto con otros materiales de alta temperatura, a temperaturas de hasta 2500 °C [153]. Esta recombinación también se puede evitar cuando el gas producto se enfría rápidamente (en tan solo unos pocos milisegundos) mediante una fuerte disminución de la temperatura de 1500-2000 °C. En ese caso, se pueden integrar membranas de paladio [154][155].

Hoy en día, el Cu-Cl ha sido identificado como el ciclo más prospectivo, con menor coste y mayor eficiencia, mientras que el nuevo ciclo desarrollado Zn-S-I muestra la mejor eficiencia exergética [51], [156]–[160].

#### 2.2.2.2 Electrólisis a media y alta temperatura.

Los procesos de electrólisis superiores a 100 °C se consideran electrólisis de alta temperatura, y cuando el proceso alcanza los 2500 °C, se vuelve espontáneo, como termólisis. En general, los procesos térmicos de electrólisis se dividen en temperatura media (100 – 300 °C) y alta temperatura (600 – 1000 °C) [161]. Este tipo de producción de hidrógeno a partir de la disociación del agua es más útil

cuando ya hay una fuente de calor cerca, como el calor expulsado de una central nuclear [162]. Uno de los desafíos en el diseño de celdas electroquímicas para electrólisis a temperatura media-alta es la falta de electrolito líquido [163]. Corría el año 1937 cuando este tipo de celdas, llamadas celdas de separación cero, se aplicaron por primera vez a celdas de electrólisis de alta temperatura; las pruebas se realizaron a 900 °C [161]. Sin embargo, curiosamente después de este primer acercamiento a la electrólisis térmica, las denominadas celdas de hueco interelectrodo cero (zero gap) se han vuelto más populares en las celdas de membrana de electrolito polimérico (PEM) para electrólisis y su inversa, las pilas de combustible de PE, y recientemente incluso para las celdas alcalinas [164] (las celdas electrolíticas alcalinas y PEM se describirán en las secciones 2.2.3.1 y 2.2.3.2 respectivamente).

Tras este temprano logro, fue necesario esperar hasta finales de los años 70 para encontrar trabajos centrados en estudiar la producción de hidrógeno a partir de la disociación directa del agua a alta temperatura [165], [166]. En estos trabajos, tanto Nakamura [165] como Ihara [166] coinciden en su formulación teórica para el proceso de producción de hidrógeno utilizando calor solar. Contemporáneamente, otros autores dirigen sus esfuerzos en definir aspectos relacionados con los absorbentes solares como el diseño de la cavidad [167] y el sistema de recubrimiento [168] para aumentar su capacidad de absorción solar.

Respecto a la literatura científica, se podría decir que los años 80 se convertirían en la década en la que las técnicas de disociación del agua basadas en la temperatura se extendieron tanto hacia la temperatura media como hacia la alta. La primera, la electrólisis del agua a temperatura media, intenta combinar las ventajas de la estabilidad de los materiales empleados en la celda de la electrólisis del agua convencional con una reacción cinética rápida a alta temperatura. Como se sabe, el voltaje de la celda desciende con la temperatura, pero no depende de la presión de funcionamiento. Sin embargo, combinando temperatura y presión, el agua puede permanecer en fase líquida hasta 235 °C a una presión de 30 bar [161]. Este era el objetivo de Abe et al. [169], cuando en 1983 contribuyeron al Proyecto Sunshine ayudando a resolver los problemas de escasez de energía de Japón. Los autores propusieron un nuevo diseño de celdas electrolíticas de alta presión y alta temperatura. Las celdas estaban hechas de politetrafluoroetileno (PTFE) poroso impregnado con titanato de potasio y podían funcionar por encima de 120 °C y 20 bar con una eficiencia de alrededor del 90%. Posteriormente, otros autores centraron sus trabajos en aumentar la temperatura de funcionamiento pero analizando previamente las posibilidades que ofrece cada tecnología [170]. Luego, la tecnología PEM para electrólisis a media temperatura fue descartada hasta los años 90 por su coste. Otras investigaciones se centraron en la modificación de celdas alcalinas; por ejemplo, Divisek et al. pusieron en funcionamiento celdas basadas en mezclas fundidas de NaOH/LiOH a 350 °C, con un rendimiento de hidrógeno del 100% y 0.5 Acm<sup>-2</sup>

[171]. Finalmente, también fue posible operar con celdas de electrolito sólido; dando lugar a la llamada electrólisis de alta temperatura.

Doenitz et. al. [172] estudiaron los efectos de las altas temperaturas en la producción de hidrógeno a partir de una fuente de agua en 1980. Su objetivo era mejorar la eficiencia de los electrolizadores de 1980, que eran del 75% con respecto al consumo de energía eléctrica, utilizando métodos de alta temperatura. Su grupo descubrió que, para el ánodo de estas celdas electrolíticas de alta temperatura, era necesario utilizar ciertas clases de materiales para evitar reacciones secundarias indeseables o impurezas en el gas hidrógeno que se producía. Su estudio se llevó a cabo con celdas de estructura tubular que operaban a 400-1000 °C, y el electrolito líquido tradicional fue reemplazado por circonio estabilizado con itria (YSZ), Figura 2. 8. Este material fue elegido por sus cualidades deseables como coste y estabilidad relacionada con la temperatura.

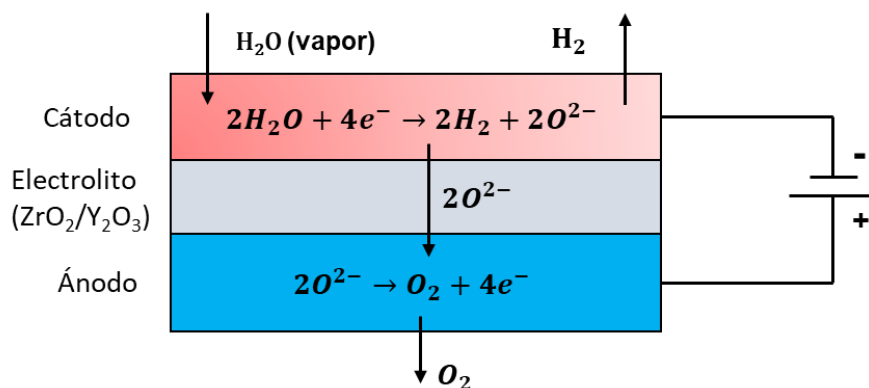


Figura 2. 8. Esquema de una celda electrolítica de óxido sólido.

Doenitz et al. desarrollaron este trabajo en 1975 en colaboración con el Bundesministerium für Forschung und Technologie de Alemania en el proyecto alemán HOT ELLY, y este diseño tubular fue utilizado 10 años más tarde por Siemens para definir la estructura de sus pilas de combustible de óxido sólido (SOFC) [173]. La eficiencia general llegó al 40-50% considerando la cogeneración; El calor producido por los gases producto se reutilizó para calentar la cámara y esto hizo que el sistema operara a su temperatura óptima.

En las principales revisiones de las tecnologías de producción de hidrógeno de la década de 1980 [174], la electrólisis de vapor a alta temperatura destaca como una técnica que se desarrollará aún más en la próxima década. Se recogen datos de una eficiencia muy alta, en comparación con la electrólisis alcalina, aunque todavía no se puede comprobar su fiabilidad, ya que la electrólisis de vapor a alta temperatura sólo se ha probado a nivel de laboratorio. En las pruebas documentadas, para la temperatura de 1000 °C, se obtiene una densidad de corriente de 5 kAm<sup>-2</sup>, para una tensión de alrededor de 1.2 V, y hasta 7 kAm<sup>-2</sup>, para una tensión de 1.4 V. Desde el punto de vista de la eficiencia, la disociación del agua a alta temperatura se puede comparar con la electrólisis alcalina, donde,

para obtener densidades de corriente similares, se requiere un voltaje entre 1.9 V y 2.3 V.

En 1991, el Instituto de Investigación para Medidas Científicas de Japón llevó a cabo estudios sobre la producción de hidrógeno a partir de electrólisis de vapor a alta temperatura, utilizando energía solar como fuente de calor para el proceso, con temperaturas de hasta 1000 °C [175]. Dadas las altas temperaturas, se utiliza un electrolito sólido, fabricado en  $\text{ZrO}_2 + 8 \text{ mol\% Y}_2\text{O}_3$  cerámico, por su estabilidad a altas temperaturas y su alta conductividad iónica. Estaba conectado a electrodos recubiertos con platino poroso. Durante el proceso de electrólisis térmica, el vapor de agua se libera utilizando argón como gas vector. El estudio concluye que la electrólisis a alta temperatura obtiene una eficiencia del 98%, una eficiencia electroquímica del 71% y una eficiencia global del 20-28%, lo que es alto en comparación con la eficiencia de la electrólisis fotovoltaica de aquellos años, del 10-15% [176]. Se logra una alta eficiencia a partir de una fuente asequible de calor, y se propone como desafío el desarrollo de celdas electrolíticas más finas, junto con electrodos porosos más eficientes.

En estudios posteriores se aborda la cuestión de la mejora de la membrana sólida para electrólisis. En 1995, Naito mostró resultados experimentales de un sistema que utiliza una membrana de  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  (Ti-YSZ) [177]. Usando alta temperatura, el agua vaporizada se disociaba mientras el oxígeno penetraba a través de la membrana, por la diferencia en la presión parcial del oxígeno. Las propiedades eléctricas del sistema (Ti-YSZ) exhiben una alta conductividad electrónica a altas temperaturas bajo bajas presiones parciales de oxígeno [178]. Utilizando la membrana de Ti-YSZ se logró una mayor producción de hidrógeno, en comparación con la cantidad obtenida con la membrana YSZ. Este resultado indica que como el Ti-YSZ tiene una mayor conductividad electrónica, es mejor como membrana. El sistema está simplificado, ya que no requiere electrodos ni energía eléctrica.

A finales de los años 90, continúan los estudios sobre la disociación del agua a alta temperatura con membranas de ferrita [179]. Taumaura et al. aplicaron un polvo mixto de  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  con diferentes proporciones molares de CaO (o  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) para ferrita a 1000 °C. Esto se consideró como un avance adicional en la conversión directa de energía solar a la producción de hidrógeno, ya que la temperatura requerida era más baja que la típica disociación del agua en dos pasos en ese momento (1200-2000 °C).

Las revisiones tecnológicas de los años 90 consideran la termólisis como una de las tres técnicas principales de electrólisis, con un nivel maduro. El principal foco de investigación fue la estabilidad electroquímica del material del electrodo, que podría brindar un mejor contexto para hacer que la tecnología fuese comercialmente competitiva, con el uso de siliciuros metálicos [180].

A finales de los 90, en cuanto a mejorar esta tecnología, Gómez et al. [181] clasificaron las áreas de interés en celdas electrolíticas de óxido sólido (SOEC) para la producción de hidrógeno basadas en la disociación del agua en tres grupos. 1) Densidad de corriente, porque en ese momento las celdas sufrían delaminación superior a 1 A/cm<sup>2</sup>; 2) diseño del stack y tipo de material, y finalmente 3) proceso de fabricación, para que todo el proceso sea más viable económicamente.

En la década de 2000, Colomban et al. prueban membranas cerámicas de perovskita para la producción de hidrógeno, con estudios para determinar su comportamiento físico y químico, como un paso necesario para crear aplicaciones comerciales exitosas para la industria [182]. Esto arroja conclusiones sobre la importancia de diferenciar las especies protónicas adsorbidas en la superficie de una membrana y los protones en masa.

En [183] se presentan soluciones industriales para electrólisis a alta temperatura (800-1000 °C), con electrolito Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+ZrO<sub>2</sub>, disminución de la energía eléctrica de hasta un 40% y caudal de producción de 2.5-3.5 kWh/ Nm<sup>3</sup>H<sub>2</sub>. El coste esperado oscilaba entre 800 y 1000 €/kW, con eficiencias de hasta el 80%.

Acerca de los componentes SOEC [184], los estudios muestran que la circonita estabilizada con itria (YSZ) es la mejor opción para el electrolito de alta temperatura, gracias a su alta conductividad, bajo coste y compatibilidad química con otros materiales componentes. Mientras tanto, para temperaturas intermedias, la alta conductividad iónica hace que el galato de lantano co-dopado con estroncio y magnesio LaGaO<sub>3</sub> (LSGM) sea adecuado para el electrolito, aunque se evita el níquel (Ni) debido a la reacción con LSGM. Tanto para el cátodo como para el ánodo, Ni-YSZ y LSM-YSZ son los materiales más utilizados, y algunos estudios recientes indican que la ferrita de lantano y estroncio (LSF) sería una mejor opción que la manganita de lantano y estroncio (LSM). Se prefiere la forma plana de SOEC debido a su capacidad de fabricación y factor de rendimiento, aunque la forma tubular presenta resistencia mecánica.

Considerando que los costes de fabricación de las celdas basadas en tecnología SOEC para la producción de hidrógeno no son prácticos para los intereses comerciales, la última década se caracteriza por estudios centrados en mejorar la eficiencia de la tecnología de producción de hidrógeno basada en tecnología SOEC. Petipas et al. [185] analizan en 2014 los beneficios de utilizar una fuente de calor exterior para proporcionar gran parte de la energía necesaria para que las celdas de óxido sólido puedan disociar el agua. El estudio se basó en calentar el agua hasta convertirla en vapor y luego introducirla en un electrolizador SOEC. Una vez que se logra el 75% de reacción, la mezcla de hidrógeno y agua se saca del electrolizador para enfriarla a 25 °C, lo que elimina el resto del agua sin reaccionar en fase líquida, dejando atrás el hidrógeno puro. A continuación, el hidrógeno se comprime a 3 MPa y se enfría para que vuelva a



temperatura ambiente. La eficiencia alcanzada fue del 89% y los autores sugieren la posibilidad de mejorarla cerca del 100%, si el calor residual producido al enfriar el hidrógeno se reutiliza en el siguiente ciclo (para calentar el agua y convertirla en vapor). Las revisiones de finales de la década de 2000 consideran que la eficiencia del sistema es la principal influencia en el coste de producción de hidrógeno [183], estimando que el coste podría reducirse de 50 €/GJ en 2010 a menos de 20 €/GJ en 2030 [186], haciendolo más considerable para fines comerciales. Se están centrando investigaciones adicionales en materiales y forma para la tecnología SOEC [184], modificación microestructural [187], degradación y rendimiento [188] y nuevos materiales dopados [189].

Recientemente, se destacan las membranas compuestas de electrólisis de temperatura media de Cu-Cl [190], [191] y el uso de almacenamiento de energía termoquímico a base de amoníaco y electrodos de óxidos de perovskita en capas para la electrólisis de alta temperatura [192]–[194]. La mejora en los esquemas de calor y gas muestran una reducción de la demanda de energía térmica, especialmente en las SOEC [195].

Los avances discutidos para la disociación del agua a media y alta temperatura se sintetizan en el esquema de los principales avances y logros históricos en la tecnología de termólisis, Figura 2. 9.

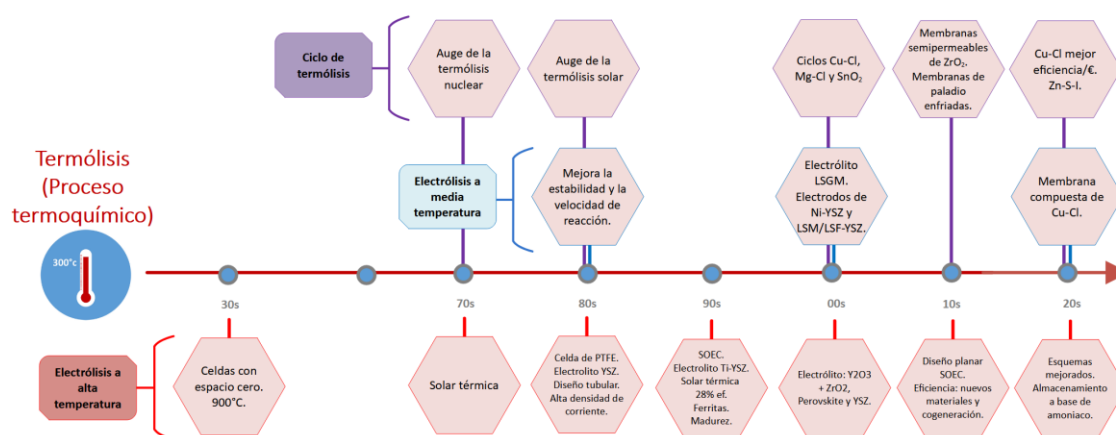


Figura 2. 9. Principales avances y logros históricos en la tecnología de termólisis.

### 2.2.3 Electricidad. La fuente más utilizada para obtener los mayores índices de producción de hidrógeno a partir del agua.

La electrólisis se define como la descomposición química del agua producida al pasar una corriente eléctrica a través de un líquido o solución que contiene iones [196]. La historia de la electrólisis del agua comenzó en 1789, con las investigaciones de van Troostwijk y Deiman sobre la descomposición del agua mediante electricidad estática, seguida en 1800 por Nicholson y Carlisle utilizando la pila voltaica para descomponer el agua en hidrógeno y oxígeno

[197]. Dependiendo de la naturaleza del electrolito, se puede hablar de electrólisis alcalina o electrólisis PEM (membrana de electrolito polimérico).

### 2.2.3.1 Electrólisis alcalina

Una celda electrolítica tiene ambos electrodos, ánodo y cátodo, sumergidos en un electrolito alcalino líquido, Figura 2. 10, [198]–[201]. A pesar de que el descubrimiento de la disociación electrolítica del agua ocurrió en agua ácida, el ambiente alcalino es preferido en las plantas industriales, ya que la corrosión se controla más fácilmente y los materiales de construcción son más baratos que los utilizados en la electrólisis ácida [197].

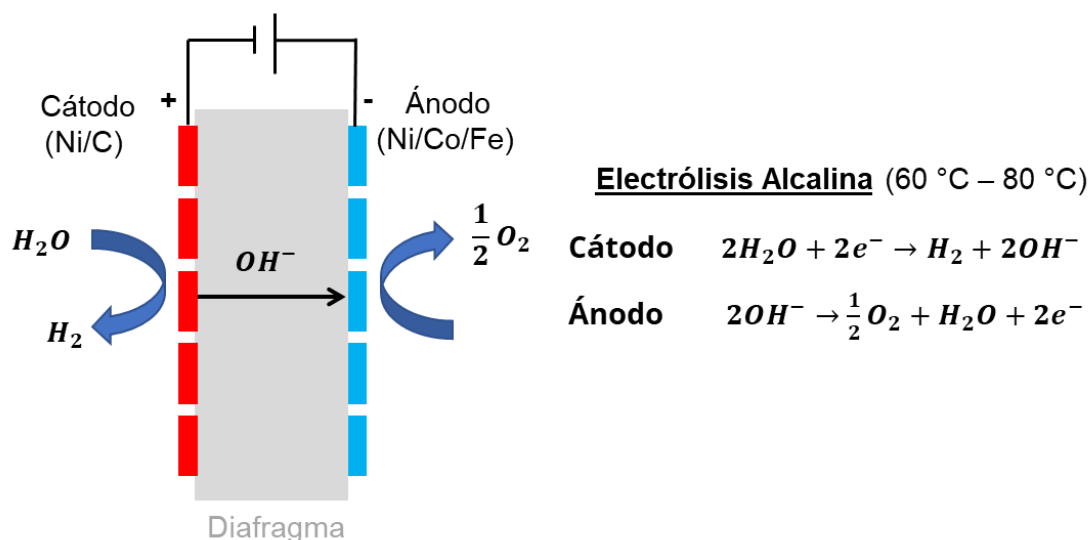


Figura 2. 10. Esquema de una celda electroquímica alcalina.

En cuanto a la historia, en 1902 estaban en funcionamiento más de 400 electrolizadores industriales, y en 1939 entró en funcionamiento la primera gran planta de electrólisis de agua con una capacidad de 10000 Nm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>/h, mientras que en 1948 se puso en funcionamiento el primer electrolizador industrial presurizado, de Zdansky-Lonza [197].

A partir de resultados experimentales, los científicos pronto se dieron cuenta de los problemas comunes que presenta la electrólisis alcalina: efecto burbuja, estabilidad del material y niveles de densidad de corriente. Luego, en 1976 Graziotti analizó cómo el nivel de potencia suministrado a la celda tenía una clara influencia en el efecto de burbuja de gas: a mayor potencia, más burbujas de hidrógeno en el cátodo y, en consecuencia, la eficiencia de la celda disminuye [202]. Como se puede deducir, es un problema no resuelto que se reta a resolver en [64]. Dos años más tarde, Lecoq y Gras demostraron que el uso de crisólito como diafragma podía ser estable frente a la corrosión hasta 180 °C utilizando concentraciones particulares de silicato de potasio soluble. En la conferencia mundial sobre energía del hidrógeno, Bailleux et al. presentaron en 1980 que hubo una cantidad insignificante de cambio en las propiedades físicas de los

materiales del diafragma cuando se ejecutaron durante 6400 horas a 120 °C, lo que demuestra que en ese momento el material era el deseado [202].

En los años 70, el níquel junto con el acero inoxidable y el iridio recibieron atención por primera vez para su uso en el cátodo [203]. Appleby et al. experimentaron con una celda de electrolito alcalino con un electrodo envuelto en teflón como ánodo, el separador era amianto (después de eso, el amianto fue descartado simplemente por no ser particularmente eficiente además de su naturaleza cancerígena) y una solución de 24-34% de KOH. Para el cátodo, los autores probaron diferentes materiales como níquel, acero inoxidable y aleaciones de iridio. Los resultados obtenidos demostraron que el iridio se comportaba mejor en soluciones alcalinas (densidades de corriente en torno a 400 mA/cm<sup>2</sup>, duplicando los valores alcanzados hasta entonces), pero este material no sería rentable. Por el contrario, el acero inoxidable, a pesar de ser un material barato, su incapacidad para resistir la corrosión en un ambiente altamente alcalino lo elimina inmediatamente de la lista de posibles soluciones. Esto ha implicado que el níquel esté siendo el material más extendido comercialmente en cátodos desde hace décadas [204]. En una revisión de 2010, Zeng et al. han señalado que han habido muchos avances en términos de aleaciones basadas en níquel para su uso como electrodos con el fin de reducir la cantidad de daño causado con cada uso de la celda y, por lo tanto, prolongar la vida útil de los electrodos [64].

En la década de los 80, las investigaciones se orientaron hacia la búsqueda de materiales separadores [205]. El titanato de potasio y el ácido poliantimónico se mostraron como separadores de alto rendimiento, a partir de material inorgánico, para electrólisis alcalina, mientras que los metálicos recubiertos de óxido están bien considerados para uso a largo plazo. Entre los materiales orgánicos, la polisulfona y el sulfuro de polifenileno fueron tecnologías prometedoras, alcanzando temperaturas de estabilidad de hasta 120-200 °C, con mejoras necesarias en las propiedades superficiales, para solucionar su escasa humectabilidad. Vandenborre et al. demostraron que NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> son los mejores materiales de ánodo y cátodo [206].

En 1983, Noranda Research Center [207] demuestra que el teflón con titanato de potasio tiene el factor de resistencia más bajo como separador, aunque la fragilidad y la hidrofobicidad deben ser solucionadas. Además, la estabilidad y el buen rendimiento electrocatalítico se muestran con electrodos de níquel, rociados con plasma con polvos de níquel/aluminio o níquel/acero inoxidable, y el tipo de ánodo más prometedor probado hasta la fecha fue la aleación de Ni/SS rociada con plasma.

Investigadores de finales de los años 80 muestran logros industriales en celdas con diafragmas cerámicos y electrodos de níquel Raney depositados galvánicamente, con una temperatura de funcionamiento de 100-120 °C, una

presión entre 1 y 5 bar y un consumo de energía de 3.8 kWh/m<sup>3</sup>H<sub>2</sub> [208], a 0.4 A/cm<sup>2</sup> y 100 °C.

Las investigaciones de los años 90 también comprobaron importantes mejoras en los electrodos, a un coste asequible, utilizando una capa superficial electrocatalítica. Además, el aumento de superficie con diafragmas unidos con teflón y aleaciones de capa de Ni para electrodos. Esta mejora representa una disminución del consumo de energía de 0.96 kWh/m<sup>3</sup>H<sub>2</sub> [209].

A mediados de los años 90, hubo estudios sobre el comportamiento anódico y catódico del aluminio, hierro, acero al mercurio (HgSt), acero al cromo-níquel (CrNiSt) y platino, [210]. En 1996, Hu et al. desarrollaron un cátodo de estructura multicapa [211]. Mientras tanto, el Zirfon también se prueba como un material separador compuesto poroso conformado por una matriz de polisulfona y ZrO<sub>2</sub> [212].

A principios de la década de 2000 se prueban nuevos electrocatalizadores, como la aleación MmNi<sub>3.6</sub>Co<sub>0.75</sub>Mn<sub>0.42</sub>Al<sub>0.27</sub>, la aleación LaNi<sub>4.9</sub>Si<sub>0.1</sub> y la aleación Ti<sub>2</sub>Ni, y los recubrimientos de níquel-molibdeno. Los resultados demostraron que el aumento en el contenido de molibdeno también aumenta la actividad para la evolución del hidrógeno [213].

Zhou et al. estudiaron la electrooxidación de amoníaco sobre electrodos de platino (Pt) [214], mostrando que la eficiencia de la celda puede ser de hasta el 45%, durante la electrólisis de amoníaco con electrodo de Pt. La eficiencia de la celda electrolítica podría aumentar ligeramente con concentraciones más altas de KOH y amoníaco.

A finales de la década de 2000, se investigó la estabilidad a largo plazo del recubrimiento de NiCoZn para la reacción de evolución de hidrógeno (HER). Se encontró que el recubrimiento de NiCoZn tenía una estructura compacta y porosa [215]. Estudios alternativos probaron las propiedades de los nanotubos de carbono de paredes múltiples (MWNT) en ánodos, obteniendo una mayor densidad de corriente de intercambio en comparación con los ánodos de grafito. La tasa de producción de hidrógeno casi duplicó la tasa obtenida con los electrodos de carbón grafito tradicionales, mientras se aplicó el mismo sobrepotencial. Esto se debe a la interacción de los iones OH<sup>-</sup> con defectos en los nanotubos. Por lo tanto, la energía de activación de la disociación de OH<sup>-</sup> a O<sub>2</sub> se reduce, lo que aumenta significativamente la eficiencia energética [216].

En los últimos años, desde 2015 hasta hoy, los investigadores intentan encajar los diferentes hitos que se han logrado por separado a lo largo de las décadas anteriores. Con respecto a la membrana en la estructura de celda, se evaluó el material de ácido poliperfluorosulfónico (PFSA) como uno de los pocos tipos de membranas poliméricas que combinan una excelente resistencia alcalina con una hidrofiliencia extrema [217]. Otros estudios también consideran que la membrana compuesta de óxido de titanio (IV), TiO<sub>2</sub>, limita el uso de un separador

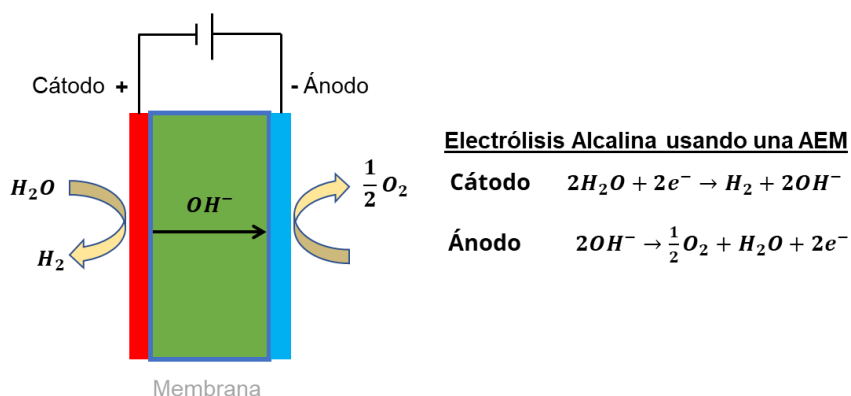
de amianto, ya que es peligroso para la salud debido a su baja eficiencia frente a los materiales estudiados en las últimas dos décadas. Esto logra densidad de corriente y pureza de hidrógeno un 50 % mayor frente al amianto [218]. Se han estudiado los usos de compuestos de nanoestructuras de carbono para electrodos, obteniendo la mayor tasa de producción de hidrógeno de 487 l/h-m<sup>2</sup> de H<sub>2</sub> con el composite GC 73, compuesto por un 70% en peso de grafeno y un 30% en peso de nanotubos de carbono (CNT) [219]. En cuanto a los electrolitos, se han producido nuevas mejoras con el uso de una solución alcalina de hidróxido de zinc, compuesta por zincato de sodio y zincato de potasio en soluciones de NaOH y KOH, respectivamente. Los resultados muestran que la aplicación de estas soluciones puede mejorar mínimamente la tasa de evolución de hidrógeno (HER) en un factor de 2.74 (con el uso de zincato de sodio) y 1.47 (cuando se aplica zincato de potasio) en comparación con los stacks alcalinos típicos.

Además del avance conjunto de membranas y electrodos, Marini et al. propusieron una celda de diseño combinado [220] en 2012. Consistía en dos diseños de celda: una configuración de zero-gap y una membrana de intercambio aniónico (AEM), similar a las células PEM desde el punto de vista de la configuración estructural. Además, la celda de zero-gap se sumerge en un electrolito confinado, mientras que la celda AEM requiere un flujo de electrolito líquido [221], Figura 2. 11. Los electrodos están hechos de Raney-Ni dopado con Mo (cátodo) y Fe (ánodo) llenos de un fieltro hecho de celulosa destinado a evitar la formación de burbujas de gas. El sistema se coloca en un baño de KOH con temperatura controlada para garantizar un funcionamiento sin problemas. El ánodo se impregna de una solución de electrolito de KOH, transportando el oxígeno producido a través del flujo de electrolito. En el cátodo seco se genera hidrógeno a partir del agua que permea la membrana desde el ánodo [222], [223]. Los resultados satisfactorios muestran densidades de corriente de alrededor de 500 mA/cm<sup>2</sup> y una eficiencia superior al 60%. El primer diseño mitiga las burbujas formadas en el espacio interno de la celda mientras que el segundo reduce las pérdidas óhmicas y hace que el sistema sea más estable. En este último caso, los autores proponen eliminar las burbujas en la celda AEM, para aplicar una sobrepresión sobre el compartimiento del electrolito; lo que provocará un efecto similar a un “estornudo”. Estas nuevas propuestas se denominan *electrólisis alcalina avanzada*. En este contexto, las investigaciones sobre membranas AEM que utilizan catalizadores no costosos, diferentes electrolitos de KOH y rangos de temperatura de funcionamiento muestran potencial para la electrólisis AEM en la próxima década, a partir de 2020 [224]–[226].

Alternativamente, ha habido un interés creciente en los electrolizadores sin membrana (Membraneless Electrolyzers, ME), donde se evita el uso de una membrana física como tal. El proceso ocurre en una cámara con un electrolito alcalino y la reacción se realiza con electrodos porosos como eje fundamental, ya

sea con electrodos flujo continuo o flujo a través, que son los dos tipos de ME más relevantes en la actualidad. Informes recientes demuestran un mejor rendimiento en ME con electrodos de flujo continuo [227]. Las membranas son uno de los desafíos en la electrólisis, debido a su rápida degradación, por lo que las ME se planifican como una alternativa destacada con bajo coste y mayor vida útil. Con la primera patente de celda de electrólisis sin membrana en 2008 y publicaciones científicas de 2015 [228], la eficiencia máxima de las celdas ME oscila entre el 64% y el 82%, comparable a los electrolizadores alcalinos actuales. El principal desafío de la tecnología se centra en los electrodos y en encontrar un equilibrio entre su porosidad y conductividad [229], [230].

Los nuevos enfoques alcalinos actuales se centran en membranas compuestas como el polibencimidazol que incorpora nanoláminas de nitruro de carbono gráfico (PBI/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) y politetrafluoroetileno/hidróxido doble estratificado (PTFE/LHD) que rellena los poros [231]–[235], y nanoclusters de Ru sobre grafeno dopado con nitrógeno como catalizador [236]. Para AEM, los catalizadores basados en Ni y las membranas principales de polímeros de hidrocarburos de polisulfona (PSF) o poliestireno (PS) son los más aceptados en desarrollos más recientes [237]–[240].



*Figura 2. 11. Esquema de una celda de membrana de intercambio aniónico (AEM).*

### 2.2.3.2 Electrólisis de polímero sólido (SPE) o electrólisis de membrana de intercambio de protones (PEM)

La tecnología de electrólisis de polímero sólido (SPE), también llamada electrólisis de membrana de intercambio de protones (PEM), funciona acoplando un par de electrodos (ánodo y cátodo) contra un electrolito de polímero sólido (SPE), que típicamente es Nafion, Figura 2. 12. Agua y la electricidad pasa por la celda para producir hidrógeno en el cátodo y oxígeno en el ánodo. Generalmente hay separadores entre los electrodos y el electrolito sólido, que suelen ser una especie de placa bipolar hecha de platino (para el cátodo) e iridio (para el ánodo) o un metal similarmente resistente a la corrosión [241]–[244].

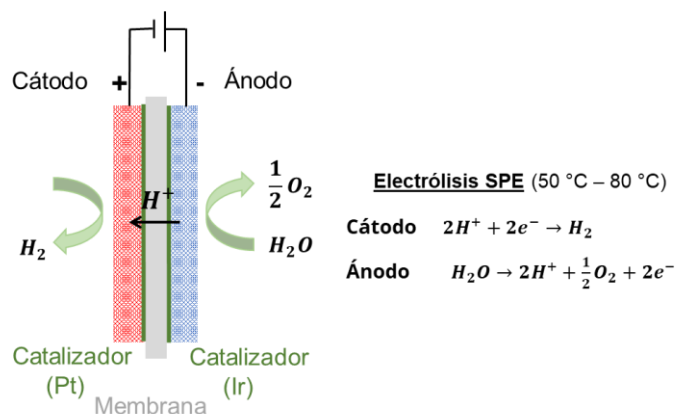


Figura 2. 12. Esquema de una celda electroquímica de electrolito de polímero sólido (SPE).

Al igual que las técnicas anteriores de disociación de agua, la tecnología SPE comenzó a recibir atención a mediados del siglo pasado, 1959, cuando Grubb presentó su trabajo donde desarrolló un estudio experimental sobre membranas de intercambio iónico [245]. En aquel momento, la única aplicación que se encontraba en este tipo de membranas era su uso como membranas para la purificación de agua salada mediante electrodiálisis. Afortunadamente, el propio Grubb previó el potencial de estas membranas como *electrolito de batería de estado sólido* (lo que luego condujo a las pilas de combustible de PE).

Posteriormente, Nuttall et al. desarrollaron en 1966 para General Electric el concepto de electrolizador SPE [246],[247]. La propuesta se presentó como una forma de sustituir la tecnología alcalina para la producción de hidrógeno a gran escala [248]. Los autores, conscientes de las limitaciones del sistema en ese momento, predijeron que este tipo de sistema alcanzaría su mejor rendimiento hacia el año 2000.

Los aspectos positivos de la electrólisis de tipo PEM son [29]: densidades de corriente más altas que la electrólisis alcalina (2 Acm<sup>-2</sup> vs. 500 mAcm<sup>-2</sup>), baja tasa de cruce de gas, lo que permite que el electrolizador SPE funcione bajo un rango de carga parcial más bajo (0-10% vs. 20-40% para electrolizadores alcalinos), y diseño compacto con propiedades estructurales sólidas que logra altas presiones operativas. Por el contrario, los principales inconvenientes provienen de la naturaleza de la tecnología SPE: materiales especiales como catalizadores nobles para soportar condiciones adversas (pH ~ 2, voltaje de celda ~ 2 V y densidad de corriente ~ 2 Acm<sup>-2</sup>), y membranas de mayor espesor aunque más resistentes para soportar altas presiones. Estas dos cuestiones (catalizador y membrana) han marcado el camino en la investigación de la electrólisis PEM desde principios de los años 70 hasta la actualidad. Además, otros aspectos secundarios como las placas colectoras y separadoras de corriente involucradas en el ensamblaje de la celda también han recibido atención por parte de los investigadores.

Ya en los años 70, el electrolizador PEM de General Electric [249], que operaba a aproximadamente 120-150 °C, parecía más prometedor para lograr los objetivos de alta eficiencia energética y bajo coste de capital, capaz de operar a altas densidades de corriente (más de 1 Acm<sup>-2</sup>) con una tensión de celda inferior a 1.8 V. Como consecuencia del entorno altamente ácido, es necesario utilizar metales nobles como electrocatalizadores. Con programas financiados, Nafion Du Pont desarrolló prototipos de 5 MW [250].

En los años 80, a medida que los sistemas SPE de General Electric avanzan en su desarrollo y mejora [251], se desarrollan nuevas investigaciones en membranas y electrocatalizadores. Se desarrollaron nuevas membranas de intercambio catiónico, producidas mediante injerto por radiación de grupos estireno en una matriz de polietileno, seguido de sulfonación química del polímero resultante. Se suponía que estas membranas tenían un coste mucho menor que los polímeros a base de hidrocarburos perfluorados que, hasta ahora, eran los más utilizados para SPE [252].

Las revisiones de los años 80 muestran que los problemas de SPE incluyen el alto coste de la membrana Nafion y la baja estabilidad de los catalizadores y colectores de corriente anódicos económicos en un ambiente ácido. Un fenómeno importante que limita la eficiencia alcanzable es la retrodifusión del hidrógeno producido hacia el ánodo, donde se oxida. Esto dio lugar a pérdidas de energía que, según General Electrics llegaban al 10% a 150 °C, y según los laboratorios Brown Boveri a alrededor del 6% a 130 °C [253]. Esto puede explicar por qué en aquella década la electrólisis alcalina todavía se consideraba la mejor opción.

Luego, en los años 90, se desarrollaron nuevos procedimientos para la preparación de compuestos de electrocatalizador SPE, donde micropartículas, basadas en electrocatalizador de metal noble, se precipitaban simultáneamente dentro y fuera cerca de ambas superficies de una membrana de intercambio iónico perfluorado, aplicando reducción química de sales precursoras catiónicas. Las estructuras porosas basadas en Nafion, con desarrollos en Grenoble, se pueden recubrir en ambas caras de la membrana y luego se realizan los catalizadores [254]. Nafion es el electrolito más utilizado de la década, con algunos avances en el desarrollo de membranas alternativas, como las membranas de Dow Chemical [255].

Los estudios de electrolitos poliméricos también intentaron alcanzar materiales con temperaturas más altas, manteniendo al mismo tiempo la estabilidad hidrolítica. Los poliésteres de cristal líquido, los polibencimidazoles y algunas poliamidas muestran estabilidad a 200 °C. Los sulfuros de polifenileno, las polisulfonas, las polecetonas y algunas poliimidas mostraron estabilidad, en grado razonable, a 300 °C, mientras que no se encontró ningún polímero lo suficientemente estable a 400 °C [256].



A principios de la década de 1990, alrededor de 1993, la tecnología SPE (introducida por General Electrics en la década de 1970) comenzó a ser denominada PEM (membrana de intercambio de protones) en la literatura científica [257]. Nuevos trabajos de investigación avanzan con la mejora de la estabilidad de los materiales, ya que los electrolizadores PEM siguen siendo más caros que los alcalinos, utilizando electrodos de  $\text{IrO}_2/\text{Ti}$  en ambos lados de la membrana de Nafion, con lo que obtiene sobretensiones anódicas mucho menores y mejor estabilidad, debido a la menor sensibilidad del cátodo al envenenamiento, que los electrodos de Pt [257].

A finales de los 90, los estudios sobre materiales continúan alcanzando temperaturas superiores al rango de 125-150 °C, con polímeros como polietercetonas, polietersulfonas, polibencimidazoles y polifenilquinoxalinas. SPEEK (polieteretercetona sulfonada), que muestra un rendimiento estable, hasta 300 °C, comparable a las membranas de ionómero comerciales existentes [258]. En esta década se pueden encontrar grandes avances en electrolizadores PEM, especialmente centrados en el modelado y la simulación [259], [260].

En la década de 2000, más de estas simulaciones permitieron estudiar el rendimiento de la electrólisis, mostrando que el alto sobrepotencial del ánodo es el factor limitante [261]. Los estudios muestran que se ha realizado mucho trabajo de I+D en el campo de los electrolizadores PEM, pero el alto precio ha limitado su producción en masa, debido a las membranas, los electrocatalizadores de metales nobles (Ru, Ir, Pt), los sistemas de agua y el material de construcción (Ti). Una composición al 40-50% de  $\text{RuO}_2$  es similar a la actividad del  $\text{IrO}_2$  puro, y los parámetros de electrólisis con  $\text{RuO}_2(30\%)\text{-IrO}_2(32\%)\text{-SnO}_2(38\%)$  como electrocatalizador de ánodo con platino 0.8 mg/cm<sup>2</sup> son casi similar a la electrólisis con electrocatalizador de ánodo de iridio con 2.0–2.4 mg/cm<sup>2</sup>. Además, la electrólisis a una presión aumentada de 30 bar, alcanzada por PEM, muestra una mejora de la característica voltamperio en comparación con la electrólisis a presión atmosférica.

El área de superficie activa, la resistencia electrónica, la actividad específica y la estructura son las propiedades de los principales parámetros que deben mejorarse si se desea lograr una alta eficiencia y rendimiento de PEM. El desarrollo en nuevos electrocatalizadores mostró el mejor resultado con un ánodo de  $\text{Ir}_{0.6}\text{Ru}_{0.4}\text{O}_2$  y un cátodo de Pt/C al 20% en peso, con un voltaje de celda de 1.567 V a 1 Acm<sup>-2</sup> y 80 °C utilizando Nafion como membrana. Esto proporcionó una eficiencia de la celda del 94.4 % y un consumo de energía de 3.75 kWhNm<sup>-3</sup> H<sub>2</sub> a 1 Acm<sup>-2</sup> [262]. También se desarrolló un nuevo proceso de fabricación de membranas recubiertas con catalizador (catalyst-coated membrane, CCM) para fabricar conjuntos de electrodos de membrana (membrane electrode assembly, MEA) para PEM, lo que reveló que las capas de Nafion pulverizadas son muy efectivas para aumentar la interfaz de reacción entre PEM y la capa de catalizador del electrodo [263],[264].

A finales de la década, los trabajos científicos se centran en las propiedades de las membranas poliméricas. Los polímeros vítreos se utilizaban generalmente para fabricar membranas selectivas al hidrógeno. Las variaciones de tamaño en estas membranas ajustan la capacidad de discriminación. Los principales polímeros comerciales utilizados para membranas selectivas de  $H_2$  son la etilcelulosa o la polieterimida. Las membranas selectivas para  $H_2$  pueden tolerar una mayor compresión y temperatura [265].

En la última década, 2010-2020, con estudios que implican presión de hasta 50 bar, destacan electrocatalizadores no nobles de cobalto-glioximas. Aunque son menos eficientes que el platino y también menos sensibles al envenenamiento, pueden reemplazarlo, reduciendo los costes casi a la mitad y allanando el camino para el desarrollo a gran escala de la tecnología PEM [266].

Trabajos científicos recientes [53] muestran que las membranas más utilizadas son membranas de polímeros de ácido perfluorosulfónico como Nafion, Fumapem, Flemion y Aciplex. Las membranas de Nafion (115, 117 y 212) tienen altas densidades de corriente ( $2 \text{ A/cm}^2$ ), alta conductividad de protones, alta durabilidad y buena estabilidad mecánica. Las placas de titanio vertido se están utilizando como colectores de corriente debido a su buena conductividad eléctrica, estabilidad mecánica y resistencia a la corrosión, con resultados prometedores. Actúan como colectores de corriente y capa de difusión de gas (GDL) para ambos lados de la MEA, encerrados por placas bipolares. Además, se utilizan rejillas/mallas/fieltros de titanio, colectores de corriente de carbono y rejillas de acero inoxidable, pero el rendimiento electroquímico es menor. Las placas separadoras suelen estar hechas de titanio, acero inoxidable y grafito, pero estos materiales son costosos y tienen algunos inconvenientes operativos, por lo que muchos estudios se centran en revestimientos y aleaciones de metales preciosos para proteger las placas de titanio. Las placas separadoras y los colectores de corriente son responsables del 48% del coste total de la celda. Se utilizan electrocatalizadores basados en metales nobles, como catalizadores basados en Pt/Pd como cátodo para la reacción de desprendimiento de hidrógeno (HER) y catalizadores de  $RuO_2/IrO_2$  como ánodo para la reacción de desprendimiento de oxígeno (OER). Se han logrado hitos considerables con la electrólisis PEM en ámbitos comerciales, pero la producción general de hidrógeno basada en la disociación del agua está dando como resultado solo el 4% del consumo mundial de hidrógeno industrial, por lo que para futuras investigaciones se debe proceder a lograr una solución más rentable. Es por eso que es posible encontrar investigaciones centradas en la separación, recuperación y reciclaje de catalizadores [267], estudios para analizar los problemas de degradación de los electrolizadores PEM [268], y también celdas PEM que pueden operar a mayor densidad de corriente, con valores típicos de  $1\text{-}3 \text{ A./cm}^2$ , hasta  $10 \text{ A/cm}^2$  [269].

En estos años, el nuevo concepto de concentrador de hidrógeno (HyCon) produce altas eficiencias combinando células solares de múltiples uniones con electrólisis de agua con membrana de intercambio de protones (PEM), utilizando una función de sinterización de fibra híbrida de titanio como capa de transporte porosa y campo de flujo. La celda muestra un alto rendimiento con un voltaje de 1.83 V a 1 A/cm<sup>2</sup> y el módulo HyCon es capaz de alcanzar una eficiencia del 19.5% desde el punto de entrada de luz solar hasta el hidrógeno [270].

Uno de los trabajos más recientes es el publicado por Kaya et al. en 2017 [271]. Los autores desarrollan un modelo numérico validado con resultados experimentales donde se analizan los efectos sobre el rendimiento de la celda de dos tipos de catalizadores para el ánodo (Pt y Pt-Ir). Los resultados demostraron que el espesor de la membrana afecta el rendimiento de la celda, cuanto menor espesor mejor, y que la temperatura aumenta la producción de hidrógeno dentro de la celda.

Actualmente, una mayor parte del coste total de un stack electrolítico PEM es la que se refiere a las placas bipolares que deben colocarse entre cada celda para distribuir uniformemente la carga eléctrica de todo el stack. Por ahora, suelen estar hechos de titanio, lo que resulta muy caro en comparación con los costes de fabricación de otros materiales. La razón por la que no se utilizan otros metales es la producción de óxidos que crean resistencia óhmica, que se desarrolla en la superficie debido al ambiente altamente corrosivo y ácido de la celda PEM típica. Lædre et al. ensayaron en 2017 varios materiales para determinar cuál funciona mejor para usarse como placas bipolares en una celda electrolítica PEM [272]. Incluso se probaron tres tipos de acero para determinar su funcionalidad, pero hay que señalar que no mostraron un aumento en la densidad de corriente hasta 1.5 V y esto podría deberse a la corrosión o a la reacción no deseada de desprendimiento de oxígeno.

Llegado a este punto, se puede entender qué sucede en un electrolítico PEM y cómo es posible mejorar su comportamiento realizando algunos cambios en el catalizador, membrana, placas bipolares o condiciones de operación. Sin embargo, ¿qué pasa con los factores externos como el suministro de energía? ¿Qué efectos tiene la interrupción del suministro de energía en la celda? Como se mencionó, en las celdas electrolíticas alcalinas, el rango inferior de carga parcial debe ser superior al 20-40 % (para superar el índice de cruce de gas (gas cross-over) en el electrolito líquido), pero en las celdas electrolíticas PEM, el rango puede bajar al 0 %. En este caso, sería interesante conocer los cambios provocados por la fluctuación en el suministro eléctrico a la celda. Esta cuestión ha sido estudiada entre 2010 y 2014 por varios autores que presentan sistemas que tienen en común un electrolizador PEM alimentado por paneles fotovoltaicos [273]-[274]. Sin embargo, estos trabajos discrepan en el factor de degradación. Rakousky et al. fueron los primeros en identificar una ventana operativa para la celda electrolítica PEM con una tasa de degradación mínima [275]. Analizaron el

efecto de densidad de corriente volátil que imita el comportamiento de las células solares, de las que se espera que estas celdas electrolíticas obtengan su energía. La prueba de degradación duró aproximadamente seis semanas y se realizó entre 0 y 2 A/cm<sup>2</sup>, para descubrir las causas de la degradación de celda. La métrica utilizada para marcar la degradación de la celda fue el aumento del voltaje de la celda. Como era de esperar, la celda operada bajo corriente constante de 2 A/cm<sup>2</sup> fue la que experimentó mayor degradación (0.19 mVh<sup>-1</sup>). Lo bueno de estas pruebas fue que, en comparación con la celda mantenida a una densidad de corriente alta constante, las celdas sometidas a un perfil de densidad de corriente dinámica experimentaron muy poco daño (0.06 mVh<sup>-1</sup>).

Aparte de estos trabajos de investigación centrados en mejorar las diferentes partes que integran la estructura de una celda electrolítica PEM, recientemente están surgiendo otros trabajos dedicados a explorar nuevas perspectivas para la electrólisis del agua. En 2016 Schalenbach et al. desarrollaron un exhaustivo estudio experimental comparativo sobre la eficiencia en electrólisis alcalina y PEM. Los autores concluyen que las celdas alcalinas modificadas, con un diafragma separador más delgado y electrodos microporosos, permiten una mayor eficiencia que las celdas con membranas ácidas de Nafion [276]. Estas celdas alcalinas de estructura modificada consisten en celdas AEM.

De la misma manera y también en 2016, en un intento de estimar la eficiencia energética de ida y vuelta de una batería redox de hidrógeno, Lamy propuso dos alternativas para una Celda de Combustible Regenerativa Unificada (Unitized Regenerative Fuel Cell, URFC) para el almacenamiento de energía intermitente [277]. El URFC consta de un (electrolizador PEM + pila de combustible de PE) y un (electrolizador SOEC + pila de combustible SOFC). Como se puede deducir, ambos sistemas tienen en común su elevado coste en comparación con la tecnología alcalina. Contra lo que podría esperarse, los resultados experimentales muestran una mejor eficiencia para PEM URFC (40-50%) que para SOC URFC (20-35%).

Es importante señalar que, como ocurrió en los años 90, cuando la comunidad científica aceptó el uso más extendido de la nomenclatura PEM (membrana de intercambio de protones, en inglés proton exchange membrane) en detrimento de la más extraña terminología SPE, introducida por General Electric en los años 1970 [257], se produce una nueva transición en su terminología en la década de 2010. Se verifica en la literatura científica que el término extendido PEM, aún muy extendido, ahora se refiere a membrana electrolítica polimérica (en inglés polymer electrolyte membrane) [278][279][280], con algún significado de nomenclatura mixta denominado membrana de intercambio de polímero [281], en lugar de su uso típico anterior de membrana de intercambio de protones, dado que es esta característica la que la diferencia de otras tecnologías de producción de hidrógeno. Además, el término membrana

también está excluido de la nomenclatura asociada con la tecnología, y se hace referencia simplemente a PE (electrolito de polímero, en inglés polymer electrolyte), con un uso extendido de PEFC (celda de combustible de electrolito de polímero, en inglés polymer electrolyte fuel cell) [282][283][284], donde se diferencia del término PEM, que se sigue utilizando en este caso para hablar únicamente de la electrólisis de membrana polimérica [285], y no de los dispositivos o tecnología, como se ha hecho hasta ahora.

Hoy en día son dos los parámetros que más se están investigando. El espesor mínimo de la membrana y la temperatura máxima de funcionamiento se investigan con gran potencial en las membranas de hidrocarburos. El iridio ha sido muy estudiado y estable como catalizador, con mejoras demostradas principalmente en mezclas con rutenio, así como con cobalto o níquel. El subóxido de titanio y el óxido de antimonio son prometedores. Destacan los electrodos de película fina nanoestructurados (NSTF, en inglés nanostructured thin film electrodes) [286]–[291].

A modo de síntesis, la Figura 2. 13. muestra los principales avances a lo largo de la historia de la electrólisis alcalina y la PEM.

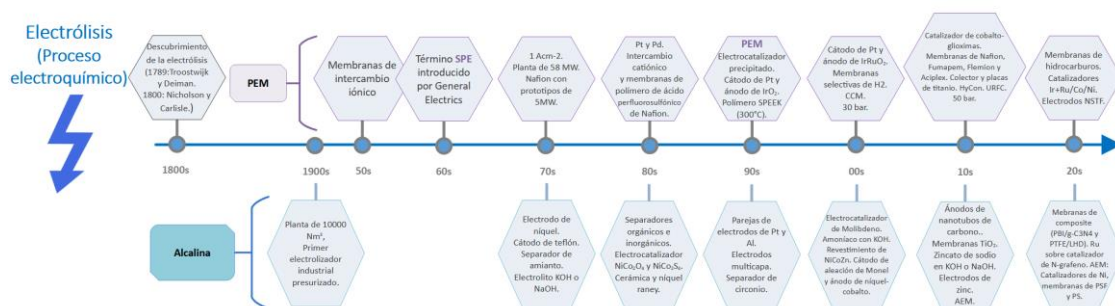


Figura 2. 13. Principales avances y logros históricos en la tecnología de electrólisis.

## 2.3 Discusión

De acuerdo con la revisión cronológico-técnica realizada sobre las técnicas de disociación del agua, en la Tabla 2. 2 se resumen los principales avances e hitos alcanzados en las diferentes tecnologías a lo largo de las diferentes décadas de desarrollo científico y tecnológico para la producción de hidrógeno.

Cabe aclarar que estos datos se corresponden a las referencias más actuales analizadas en este capítulo, en términos de valores y rangos más extendidos. Es por ello que, aunque existen casos de estudio donde se obtienen valores superiores de los parámetros de la Tabla 2.2, como se menciona en el capítulo, estos casos constituyen ejemplos de prototipo experimental que no se corresponden con el nivel de madurez y eficiencia que requieren las diferentes técnicas a nivel industrial de disociación del agua en la actualidad. Cabe señalar también que no se ha encontrado suficiente literatura científica que haga

referencia a algunos de los valores de las especificaciones de las tecnologías de disociación del agua, como la temperatura y la presión en la fotólisis, así como a los valores de producción de hidrógeno. Es por ello que estas referencias específicas no se han considerado suficientes para sentenciar de forma ampliada un abanico de valores fieles a la realidad tecnológica.

**Tabla 2. 2.** Características técnicas de las alternativas de producción de hidrógeno basadas en disociación de agua.

| Técnica de disociación del agua                                                                     |                                                       | Ref.                              | Prod. celda<br>(Nm <sup>3</sup> /h) <sup>1</sup> | Volt.<br>celda<br>(V) <sup>2</sup> | Corr.<br>celda<br>(A/cm <sup>2</sup> ) <sup>3</sup> | Temp.<br>celda<br>(°C) <sup>4</sup> | Pres.<br>celda<br>(bar) <sup>5</sup> | Ef.<br>celda<br>(%) <sup>6</sup> |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|----------------------------------|
| <br>Fotólisis      | Sistemas fotocatalíticos                              | [93],<br>[292],<br>[293]          | -                                                | -                                  | -                                                   | -                                   | -                                    | 0.5-12                           |
|                                                                                                     | Celdas fotoelectroquímicas basadas en semiconductores | [104],<br>[294],<br>[295]         | -                                                | 1.2                                | 14.5                                                | -                                   | -                                    | 2-18                             |
|                                                                                                     | Fotobiológica                                         | [138],<br>[296],<br>[297]         | -                                                | -                                  | -                                                   | -                                   | -                                    | 0.1-20                           |
| <br>Termólisis   | Ciclo de termólisis                                   | [298],<br>[152],<br>[299]         | <27                                              | -                                  | -                                                   | 550-2500                            | -                                    | 17-55                            |
|                                                                                                     | Electrólisis de media temperatura                     | [161],<br>[294],<br>[300]         | <10                                              | 0.95-1.29                          | 0.3-1                                               | 100-300                             | <30                                  | 30-50                            |
|                                                                                                     | Electrólisis de alta temperatura (SOEC)               | [301],<br>[294],<br>[300]         | <10                                              | 0.95-1.29                          | 0.3-1                                               | 900-100                             | <30                                  | 40-70                            |
| <br>Electrólisis | Celdas alcalinas                                      | [29],<br>[64],<br>[237],<br>[299] | <1400                                            | 1.85                               | 0.2-0.5                                             | 60-100                              | <30                                  | 59-82                            |
|                                                                                                     | Celdas PEM                                            | [29],<br>[64],<br>[237],<br>[299] | <400                                             | 2                                  | 1-2*/23                                             | 50-90                               | <35                                  | 65-84                            |

<sup>1</sup>Tasa de producción por celda, <sup>2</sup>Tensión de celda, <sup>3</sup>Densidad de corriente de celda, <sup>4</sup>Temperatura de celda, <sup>5</sup>Presión de celda, <sup>6</sup>Eficiencia de celda, \*Unidades comerciales.

Como se muestra, la eficiencia en electrólisis alcalina y PEM es superior al resto de tecnologías. Las técnicas de fotólisis se quedan atrás en eficiencia, dado que a pesar de no ser una tecnología reciente y tener grandes ventajas, como se analiza en este estudio, sus mayores avances no se han visto hasta hace poco y todavía tiene un largo camino por recorrer hasta convertirse en una tecnología

competitiva. La tasa de producción de celda también es mayor para las tecnologías de electrólisis, especialmente en celdas alcalinas, mientras que la termólisis es muy reducida y no hay datos relevantes para las tecnologías de fotólisis.

En esta sección, se han analizado las diferentes técnicas y tecnologías de disociación del agua desde diferentes perspectivas, y una vez comparadas cuantitativamente, a continuación se realiza una síntesis de las principales ventajas e inconvenientes de las mismas, Tabla 2. 3. Si bien todas ellas pueden ser formas sostenibles de obtener hidrógeno, la fotólisis destaca como una tecnología basada en una energía directa y de coste cero. La termólisis puede ser competitiva con los sistemas de cogeneración, mientras que la electrólisis depende de cómo se obtenga la electricidad, debiendo tenerse en cuenta la eficiencia y el coste de las fuentes de energía. Por tanto, la fotólisis es una alternativa interesante en lo que a fuente de energía se refiere, ya que se reducen costes. Sin embargo, la eficiencia de la fotólisis aún no es lo suficientemente alta, por lo que varios componentes biológicos y catalizadores son tendencia. Si bien la termólisis puede utilizar el calor de diferentes procesos en la cogeneración, existen algunos problemas específicos con la corrosión o los elementos tóxicos. Por lo tanto, no será una solución adecuada para todos los contextos, especialmente en edificios pequeños que carecen de espacio adecuado para una operación segura. La mejora de la termólisis se centra en diferentes propuestas de ciclos, nuevos materiales y redes térmicas más eficientes. La electrólisis ya es una alternativa comercial respecto a los métodos contaminantes de producción de hidrógeno. Sin embargo, el coste de los materiales sigue siendo elevado y la vida útil aún es mejorable. Además, depende de una fuente de energía externa, lo que implica coste de adquisición y mantenimiento de la electrónica de potencia junto con los sistemas de almacenamiento de energía. Por tanto, el hidrógeno denominado verde obtenido por electrólisis depende de una inversión económica considerable. En cuanto a la influencia social de las tecnologías analizadas, es necesario considerar, por un lado, el impacto operativo, así como el impacto de la producción y eliminación de los materiales utilizados, tanto en el sistema de producción de hidrógeno como en los dispositivos necesarios. En este sentido, la electrólisis a partir de fuentes renovables no produce contaminantes. Sin embargo, la relativa dependencia de la electrólisis de sistemas de almacenamiento como las baterías debe ir de la mano de alternativas en su producción y reciclaje, así como el uso de microrredes basadas en fuentes renovables con menor dependencia de estos dispositivos de almacenamiento. Concretamente en la electrólisis alcalina, así como en la termólisis, se puede generar un impacto en la salud de los usuarios, siendo clave un adecuado mantenimiento preventivo, así como un balance de planta que integre las herramientas de control adecuadas. Éstas deberán incluir, en lo que respecta a la termólisis, medidas que minimicen el impacto térmico de la

instalación. En cuanto a la fotólisis, y especialmente la fotobiología, se usan recursos naturales como algas que, con una adecuada planificación en la producción, se pueden obtener fácilmente, y lograr sinergia con empresas recolectoras de algas utilizadas para la producción de hidrógeno.

En este contexto, es necesaria una investigación en profundidad sobre la fotólisis, dado que puede ser accesible globalmente y tiene grandes oportunidades sinérgicas, al tiempo que se proponen mejoras en la dependencia energética de la termólisis y la electrólisis. La electrólisis juega un papel fundamental, dada su relevancia y disponibilidad económica, en el auge e implementación efectiva del hidrógeno verde como alternativa sostenible en el sector energético.

**Tabla 2. 3.** Comparación cualitativa. Ventajas y desventajas de las técnicas de disociación del agua.

| Técnicas de disociación del agua                                                                    | Ref.                                                  | Ventajas                        | Desventajas                                                                                                                                                                        |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|---------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <br>Fotólisis     | Sistemas fotocatalíticos                              | [93]<br>[292]<br>[293]          | Madurez a largo plazo.<br>Baja eficiencia.<br>Requiere luz solar.<br>Balance crítico de la energía de la conversión solar y procesos redox en fase de solución.<br>Cruce de gases. |
|                                                                                                     | Celdas fotoelectroquímicas basadas en semiconductores | [294]<br>[295]<br>[302]         |                                                                                                                                                                                    |
|                                                                                                     | Fotobiológica                                         | [138]<br>[296]<br>[297]         |                                                                                                                                                                                    |
| <br>Termólisis   | Ciclo de termólisis                                   | [298]<br>[152]<br>[299]         | Desarrollo esperado a medio y largo plazo (SOEC).<br>Requiere calor.<br>Toxicidad de los elementos.<br>Problemas de corrosión.<br>Alto coste para aplicaciones pequeñas.           |
|                                                                                                     | Electrólisis de media temperatura                     | [161]<br>[294]<br>[300]         |                                                                                                                                                                                    |
|                                                                                                     | Electrólisis de alta temperatura (SOEC)               | [301]<br>[294]<br>[300]         |                                                                                                                                                                                    |
| <br>Electrólisis | Celdas alcalinas                                      | [29]<br>[237]<br>[302]<br>[296] | Desarrollo de electrónica de potencia.<br>Se requiere fuente de electricidad.<br>Alto coste en comparación con procesos no sostenibles como el reformado con vapor.                |
|                                                                                                     | Celdas PEM                                            | [29]<br>[237]<br>[302]<br>[296] |                                                                                                                                                                                    |



Además, en la Tabla 2. 4 se incluye un análisis más específico de los materiales y técnicas prometedores, para cada una de las tecnologías específicas dentro de las tres principales técnicas estudiadas. De esta forma, es posible visualizar cuáles son los principales enfoques a tener en cuenta para los próximos años, con el objetivo de dar una mejora más efectiva al rendimiento de estas tecnologías para la producción de hidrógeno sostenible a partir de agua.

**Tabla 2. 4. Materiales y técnicas prometedores recientes de técnicas de disociación del agua.**

| Técnicas de disociación de agua                                                                     |                                                       | Ref.                | Materiales y técnicas prometedoras                                                                                                                             |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|---------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <br>Fotólisis      |                                                       | [98]                | Fosforilación de nanohojas de hidróxido doble con capas de NiAl como cocatalizador.                                                                            |
|                                                                                                     | Sistemas fotocatalíticos                              | [99][100][101][102] | Formación de cocatalizadores in situ que incluye: CdS decorado con Cd y Ag2S; NiS sobre MnS/Mn0.3Cd0.7S; Racimos de platino; Núcleo-cubierta Ag@AgSe con TiO2. |
|                                                                                                     | Celdas fotoelectroquímicas basadas en semiconductores | [122]               | Fotocatalizadores de selenofosfitos en capas.                                                                                                                  |
|                                                                                                     |                                                       | [119][120][121]     | TiO2 sensibilizado con Ag mejorado.                                                                                                                            |
|                                                                                                     |                                                       | [143][144]          | Na2SO3 como eliminador de oxígeno.                                                                                                                             |
|                                                                                                     | Fotobiológica                                         | [142][145]          | Producción mejorada con Chlorella vulgaris.                                                                                                                    |
|                                                                                                     |                                                       | [140][141]          | Producción mejorada con Chlamydomonas reinhardtii.                                                                                                             |
| <br>Termólisis   |                                                       | [156][157][158]     | Cu-Cl ciclo de menor coste y mayor eficiencia.                                                                                                                 |
|                                                                                                     | Ciclo de termólisis                                   | [159][160]          | Ciclo de mejor eficiencia exergética de Zn-S-I.                                                                                                                |
|                                                                                                     | Electrólisis de media temperatura                     | [190][191]          | Membranas compuestas de Cu-Cl.                                                                                                                                 |
|                                                                                                     |                                                       | [192][193]          | Almacenamiento de energía termoquímico a base de amoníaco.                                                                                                     |
|                                                                                                     | Electrólisis de alta temperatura (SOEC)               | [194]               | Electrodos de óxidos de perovskita estratificada.                                                                                                              |
|                                                                                                     |                                                       | [195]               | Esquemas de rutas de calor y gas.                                                                                                                              |
| <br>Electrólisis |                                                       | [231]–[235]         | Membranas compuestas que incluyen nanoláminas de PBI/g-C3N4 y relleno de poros de PTFE/LHD.                                                                    |
|                                                                                                     | Celdas alcalinas                                      | [236]               | Nanoclusters de Ru sobre grafeno dopado con nitrógeno como catalizador.                                                                                        |
|                                                                                                     |                                                       | [237]–[240]         | Catalizadores a base de Ni y membranas principales de polímeros de hidrocarburos de polisulfona (PSF) y poliestireno (PS) para AEM.                            |
|                                                                                                     |                                                       | [289]               | Membranas de hidrocarburos que mejoran el espesor y la temperatura.                                                                                            |
|                                                                                                     | Celdas PEM                                            | [287][288][291]     | Iridio como catalizador con rutenio, cobalto o níquel.                                                                                                         |
|                                                                                                     |                                                       | [286]               | Electrodos de película fina nanoestructurados (NSTF).                                                                                                          |
|                                                                                                     |                                                       | [290]               | Cobre en las placas bipolares.                                                                                                                                 |

## 2.4 Conclusiones

Este capítulo presenta un análisis cronológico y técnico detallado, así como una investigación de las soluciones existentes para producir hidrógeno a partir de la disociación del agua. El hecho de que no se han encontrado trabajos científicos en la literatura con este enfoque, supone en sí mismo la principal novedad de esta investigación.

Además, proporciona información sobre los objetivos futuros de las diferentes tecnologías que existen hoy en día y analiza hasta dónde ha llegado la investigación desde el primer descubrimiento de la electrólisis en 1789.

En el caso de la fotólisis, la energía proviene de un recurso totalmente renovable como es el sol, y utiliza técnicas orgánicas aprovechando procesos como la fotosíntesis en el mundo vegetal. La energía directa a coste cero es la gran ventaja de esta tecnología, que aún necesita mejorar su eficiencia para ser competitiva, centrándose las principales investigaciones en el cocatalizador in situ y diferentes variedades de algas.

Para la termólisis el aporte térmico necesario puede provenir de fenómenos naturales, lo que la convierte en una tecnología renovable. También es una alternativa muy importante desde el punto de vista de la cogeneración energética, pudiendo aprovechar el calor generado, y en muchos casos no utilizado, en las grandes industrias, ayudando así a aprovechar mejor los recursos energéticos disponibles. Por tanto, sus principales retos, a lo largo de la historia y hasta la actualidad, se centran no sólo en los componentes de la celda como la membrana y los electrodos, sino especialmente en los ciclos térmicos, el almacenamiento térmico y los esquemas de calor.

En la electrólisis, el suministro de electricidad puede proceder de fuentes de energía renovable, y esto ocurre cada vez en más casos prácticos, ya comercialmente desde hace años. Con eficiencias muy altas, aunque dependientes energéticamente, las principales investigaciones se centran en diferentes tipos de membranas y catalizadores, con alternativas a las de décadas anteriores. Así, la aportación de electricidad procedente de energías renovables como la solar o la eólica, no sólo convierte a la electrólisis en una forma de obtener hidrógeno como vector energético de cero emisiones, sino que también resulta clave en zonas remotas o de emergencia social, donde la electricidad procedente de la red eléctrica principal puede ser de baja disponibilidad, calidad o haber sido interrumpido por fenómenos naturales. Este hidrógeno verde es ya una apuesta importante de muchos países del mundo y, probablemente, será el medio más relevante para combatir el temido cambio climático.

Del estudio realizado se desprende que en un futuro próximo, a nivel industrial, el hidrógeno verde se producirá mediante electrolizadores alimentados con energías renovables. En este sentido, hoy en día la tecnología

más madura es la alcalina, lo que hace que si bien ya existe una variada oferta comercial de electrolizadores PEM, todavía tienen un gran potencial y posibilidades de desarrollo. Por lo tanto, en los próximos años, debido a su compactidad, limpieza y eficiencia, se espera que los electrolizadores PEM dominen el mercado de aplicaciones portátiles y de bajo consumo. Sin embargo, a la espera de que bajen de precio, los electrolizadores alcalinos dominarán el mercado de alta potencia, especialmente a partir de MW.



### Capítulo 3. Balance de planta optimizado para un electrolizador PEM de tamaño medio: diseño, control e implementación física



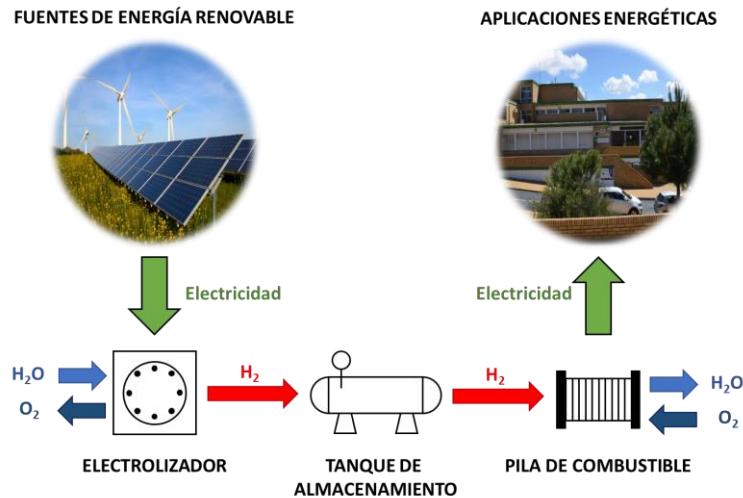
| Palabras clave                                                                                                 | Resumen                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Producción de hidrógeno<br>Electrolizador PEM<br>Balance de planta<br>Diseño<br>Control<br>Ensayo experimental | <p>Se espera el progresivo aumento del papel de las tecnologías del hidrógeno en el transporte, la movilidad, las microrredes eléctricas e incluso en aplicaciones residenciales, así como en otros sectores. Sin embargo, para lograrlo es necesario centrar esfuerzos en mejorar características de los sistemas basados en hidrógeno, como la eficiencia, el tiempo de arranque, la vida útil y el rango de potencia de operación, entre otros. Un sector clave en el desarrollo de la tecnología del hidrógeno es su producción, a ser posible renovable, con el objetivo de obtener electrolizadores cada vez más eficientes, ligeros y duraderos. Para ello, actualmente se están produciendo trabajos científicos sobre la mejora de la tecnología de los stacks (principalmente basadas en dos tecnologías: membrana de electrolito de polímero (PEM) y alcalina) y sobre el balance de planta (en inglés Balance of Plant, BoP) o planta industrial (su tamaño depende de la potencia del electrolizador) que hace funcionar el stack para su mejor rendimiento. La tecnología PEM ofrece distintas ventajas, respecto al elevado coste de sus componentes, su durabilidad aún no garantizada y la disponibilidad en el rango de MW. Por tanto, existe un campo abierto de investigación para hacer que esta tecnología sea competitiva. Los dos elementos a mejorar son los stacks y el BoP, teniendo también en cuenta que mejorar el BoP afectará positivamente la operación del stack. Este capítulo aborda el diseño, implementación y experimentación práctica de un BoP para un electrolizador PEM de tamaño mediano. Se basa en la realización del diseño óptimo del BoP, prestando especial atención a los subsistemas que lo componen: subsistema de suministro de alimentación eléctrica, subsistema de gestión de agua, subsistema de producción de hidrógeno, subsistema de refrigeración y subsistema de control. En base a esto se ha desarrollado una lógica de control que garantiza un funcionamiento eficiente y seguro. Los resultados experimentales validan la lógica de control diseñada en varios casos operativos, incluidos casos de advertencia y fallo. Además, los resultados experimentales muestran el correcto funcionamiento en los diferentes estados de la planta, analizando la evolución de la presión y temperatura del flujo de hidrógeno. La capacidad de la planta de electrólisis tipo PEM desarrollada se prueba en términos de producción de hidrógeno, amplio rango de potencia operativa, tiempo de presurización reducido y alta eficiencia.</p> |

### Lista de acrónimos y símbolos

|                         |                                                                                            |
|-------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|
| BOL:                    | Comienzo de vida (Beginning of life)                                                       |
| BoP:                    | Balance de planta (Balance of plant)                                                       |
| DC:                     | Corriente continua (Direct current)                                                        |
| DI:                     | Desionizado                                                                                |
| EMS:                    | Sistema de gestión de energía (Energy management system)                                   |
| EOL:                    | Fin de vida útil (End of life)                                                             |
| ESS:                    | Sistema de almacenamiento de energía (Energy storage system)                               |
| HPS:                    | Separador de alta presión (High pressure separator)                                        |
| LPS:                    | Separador de baja presión (Low pressure separator)                                         |
| PEM:                    | Membrana de intercambio polimérica (Polymer exchange membrane)                             |
| PHIL:                   | Hardware de potencia en bucle (Power-hardware-in-loop)                                     |
| PSA:                    | Adsorción por oscilación de presión (Pressure swing adsorption)                            |
| SCADA:                  | Control de supervisión y Adquisición de Datos (Supervisory Control And Data Acquisition)   |
| $F$ :                   | Constante de Faraday (96485 A·s/mol)                                                       |
| $I_{stack}$ :           | Corriente de stack (A)                                                                     |
| $N_{cells}$ :           | Número de celdas                                                                           |
| $\dot{n}_{H_2,stack}$ : | Tasa molar de hidrógeno (mol/h)                                                            |
| $\eta_{stack}$ :        | Eficiencia de Stack                                                                        |
| $HHV_{H_2}$ :           | Poder calorífico superior del hidrógeno (higher heating value) ( $141.86 \cdot 10^6$ J/kg) |
| $LHV_{H_2}$ :           | Poder calorífico inferior del hidrógeno (lower heating value) ( $120 \cdot 10^6$ J/kg)     |
| $MM_{H_2}$ :            | Masa molar de hidrógeno ( $2 \cdot 10^{-3}$ kg/mol)                                        |
| $\dot{m}_{H_2,stack}$ : | Tasa de masa de hidrógeno en el stack (kg/h)                                               |
| $V_{cell}$ :            | Tensión de celda (V)                                                                       |
| $V_{stack}$ :           | Tensión de stack (V)                                                                       |

### 3.1 Introducción

El modelo de consumo de energía está cambiando en una sociedad con demandas de energía más sostenible, donde las políticas energéticas llevadas a cabo por gobiernos y empresas están creando una conciencia social creciente. En este sentido, las energías renovables son un pilar fundamental en la obligatoria (es decir, que la Tierra no puede esperar) transición energética de los combustibles fósiles a las fuentes renovables [303]. Dicho esto, la inmediatez y seguridad de los combustibles fósiles para garantizar las necesidades energéticas en cualquier parte del mundo y bajo cualquier circunstancia deben ser superadas con racionalidad. Excepto en muy pocas partes del mundo, es raro que una sola fuente renovable (eólica, solar, geotérmica, mareomotriz, etc.) pueda satisfacer las necesidades de una comunidad. Por tanto, la solución es realizar una combinación de energías renovables, buscando la sinergia entre ellas que pueda asegurar producción y demanda en todo momento [304]. En este escenario, el hidrógeno puede desempeñar un papel fundamental. A través de un electrolizador (producción de hidrógeno) y pilas de combustible (generación de electricidad a partir de hidrógeno) integradas en sistemas basados en energías renovables, se pueden satisfacer las demandas de energía en de una forma sostenible, no contaminante, circular (Figura 3. 1) [305].



*Figura 3. 1. Utilización del hidrógeno como vector energético.*

En cuanto a la producción de hidrógeno, se pueden encontrar varias propuestas en la literatura científica reciente sobre electrolizadores PEM, específicamente cuando se trata de abordar el diseño del balance de planta (BoP).

En 2011, Balaji et al. propuso una planta de electrólisis para aplicaciones portátiles [306]. El resultado fue un electrolizador de baja producción con 0.08 Nm<sup>3</sup>/h de hidrógeno a 382 W de consumo de energía eléctrica y una eficiencia del 77.48%. Dado que el objetivo de este diseño es su movilidad, tiene un balance de planta muy reducido. Para la gestión del agua, se dispone de un tanque que funciona como tanque de llenado y como separador de oxígeno. En el subsistema de producción de hidrógeno existe una etapa de secado, conformada por dos desecantes de gel de sílice que se alternan mediante electroválvulas, antes de llegar al tanque de almacenamiento. En términos de BoP, el sistema carece de un sistema de filtrado de agua, así como de un sistema de separación y ventilación del agua que pueda condensarse junto con el hidrógeno producido.

En [307] se presenta un sistema basado en hidrógeno de mayor capacidad mediante un electrolizador de 1 kWe (el término kWe se refiere a la potencia eléctrica consumida), y 0.3 Nm<sup>3</sup>/h, el cual centra su estudio en la relación entre temperatura y caudal para obtener una eficiencia del sistema del 65% a 40 °C. El subsistema de agua en el BoP cuenta con un tanque que incluye el correspondiente sistema de enfriamiento, una bomba de inyección y reguladores de flujo a través de válvulas manuales. En el subsistema de producción de hidrógeno del BoP, existe un separador de oxígeno que devuelve el agua al sistema y funciona como tanque de entrada de agua. El sistema también incluye dos tanques separadores de gas que actúan como sistema de refrigeración y secado del hidrógeno producido.

En [308] se estudia un electrolizador para acoplamiento directo a energía fotovoltaica. El estudio se centra en encontrar la mejor relación entre el número de celdas y la técnica de control en paneles fotovoltaicos, para conseguir una producción de hidrógeno de  $0.48 \text{ Nm}^3/\text{h}$  con 11 celdas y un consumo eléctrico de  $2.25 \text{ kWe}$ . En el diseño del BoP, el agua proviene directamente del tanque separador de oxígeno, que tiene enfriamiento externo y una bomba de inyección al stack. El hidrógeno pasa como único componente antes del almacenamiento a un acumulador, que tiene su propia refrigeración y actúa como separador de presión. El agua obtenida en el proceso de secado no se inyecta al separador de oxígeno, sino que se envía al tanque de agua que actúa como refrigeración, y cuenta con su propio sistema de filtrado. Se debe tomar agua de este tanque de refrigeración antes de poner en marcha el equipo, no existiendo forma de inyección directa. Esto implica que el agua que llega al stack podría estar contaminada, ya que no cuenta con un sistema desionizador para el agua de entrada del stack.

Buscando desarrollos avanzados con una mayor tasa de producción de hidrógeno, Kosonen et al. proporcionan en [309] un electrolizador de  $1 \text{ Nm}^3/\text{h}$  que consume  $4.5 \text{ kWe}$ , con una eficiencia en torno al 78%. El sistema tiene una gran cantidad de celdas (66 celdas) y un balance de planta bastante simplificado. El agua proviene directamente de la red de agua local y pasa por un desionizador, mientras que la producción de hidrógeno pasa por una unidad de secado que baja la temperatura a  $-70^\circ\text{C}$ , aprovechando las bajas temperaturas de la región nórdica donde se encuentra.

El electrolizador presentado en [310] está formado por dos stacks de 48 celdas cada una, que producen  $5 \text{ Nm}^3/\text{h}$ , a  $27 \text{ kWe}$ . La eficiencia se estima teóricamente en un 99%. Aunque estos dos diseños basados en stacks afirman tener altas tasas de producción de hidrógeno, para la implementación del electrolizador se requiere un balance de planta complejo y voluminoso.

En [311] se presenta una planta de electrólisis que ofrece una tasa de producción de hidrógeno de decenas de  $\text{Nm}^3$ . En este caso, la tecnología de stack se basa en celdas similares al electrolizador tipo PEM propuesto en este capítulo. Con una superficie activa de  $290 \text{ cm}^2$ , stack compuesto por 60 celdas, proporciona  $10 \text{ Nm}^3/\text{h}$  a  $46 \text{ kWe}$ . El BoP contiene un tanque separador de oxígeno que funciona como tanque de llenado de agua y alimentación de agua de entrada del stack. El caudal de agua está garantizado por una bomba, junto con un sistema de filtrado. El hidrógeno producido pasa a través de un separador de gases. Un único sistema de refrigeración proporciona el intercambio de calor del agua y el enfriamiento del hidrógeno, con lo que se separa la humedad, que cuando alcanza un nivel adecuado se inyecta directamente en la alimentación de agua del stack. En el mismo rango operativo, Stansberry et al. desarrollaron en [312] otro electrolizador de  $10 \text{ Nm}^3/\text{h}$ , a  $60 \text{ kWe}$  y una eficiencia global del 56% a

partir de una implementación de BoP con elevado peso (unidades de secado y enfriadoras).

Finalmente, en [313] se analiza un electrolizador PEM más grande diseñado para estaciones de servicio de hidrógeno y grandes sistemas de almacenamiento de energía. En este caso, el electrolizador es capaz de producir hasta 500 Nm<sup>3</sup>/h, con una densidad de corriente de 30 kA/m<sup>2</sup>. De acuerdo con los datos analizados de los BoP de las propuestas encontrados en la literatura científica, en la Tabla 3. 1 se muestra una comparación cualitativa de los subsistemas y sus elementos. En base a ello se verifica cómo el BoP desarrollado en esta Tesis contiene elementos propios de sistemas de gran escala y de consumo moderado. Por lo tanto, se puede observar que la propuesta de BoP mejora soluciones anteriores al agregar elementos para un mejor filtrado del agua, como filtrado en dos fases y filtrado por recirculación, así como un mejor secado del hidrógeno, agregando el separador de baja presión (LPS, en inglés low pressure separator), un secador de adsorción por cambio de presión (PSA) (que no requiere consumo como los secadores de adsorción por cambio de temperatura (TSA, en inglés temperatura switch absorption)) y rediseñando el orden de los elementos mediante enfriamiento antes del separador de alta presión (HPS). Además de esta novedosa propuesta, un rasgo diferenciador de este trabajo es que todos los elementos se describen detalladamente en los siguientes apartados, tanto en sus características técnicas como en su exacta conexión, algo que no ocurre con tanta precisión en las propuestas anteriores [306]–[312].

**Tabla 3. 1.** Comparación cualitativa del electrolizador de membrana de electrolito polimérico (PEM) desarrollado en esta Tesis respecto a los trabajos científicos anteriores.

|                              | Subsistema de Agua                                                                                                                             | Subsistema de hidrógeno                                                | Subsistema de enfriamiento                                  | Sistema de control                                                                               | Ventajas                                                                                                                                                                                               | Debilidades                                    |
|------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------|
| <b>Propuesta de la Tesis</b> | Tanque separador de oxígeno, tanque de agua, bomba de inyección, bomba de recirculación, filtro desionizador bifásico, filtro de recirculación | Secadores HPS <sup>(1)</sup> , LPS <sup>(2)</sup> , PSA <sup>(3)</sup> | Intercambiadores de calor de agua e hidrógeno con drycooler | Agua: conductividad, caudal, nivel, temperatura, presión. Hidrógeno: nivel, presión, temperatura | Diseño didáctico de laboratorio de mediana escala. BoP optimizado con bajo consumo. Enfriamiento por hidrógeno antes de HPS <sup>(1)</sup> LPS <sup>(2)</sup> incluido Dos sistemas de filtros de agua | Escala superior. Tamaño reducido               |
| [306]                        | Tanque separador de oxígeno                                                                                                                    | Dos secadores desecantes de sílice                                     | -                                                           | Agua: nivel, pureza. Sensor de oxígeno. Hidrógeno: humedad, presión                              | Diseño portátil                                                                                                                                                                                        | El agua no se filtra. Sin separador de presión |



Capítulo 3. Balance de planta optimizado para un electrolizador PEM de tamaño medio: diseño, control e implementación física

|       |                                                                                        |                                                   |                                                        |                                                                                    |                                                               |                                                                                              |
|-------|----------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|
| [307] | Tanque separador de oxígeno, tanque de agua, bomba de recarga, bomba de agua           | HPS <sup>(1)</sup> , buffer                       | Calentador eléctrico de agua                           | Agua: nivel, presión, temperatura. Hidrógeno: nivel, presión, temperatura          | Diseño compacto                                               | El agua no se filtra. Sólo HPS <sup>(1)</sup> como etapa de secado                           |
| [308] | Tanque separador de oxígeno, bomba de inyección, tanque de agua externo                | HPS <sup>(1)</sup>                                | Intercambiadores de calor de agua, oxígeno e hidrógeno | Preajustado. Sin controlador                                                       | Acoplamiento directo PV <sup>(5)</sup>                        | El agua no se filtra y no tiene inyección directa. Falta de control automatizado de procesos |
| [309] | Desionizador de agua                                                                   | Unidad de secado hasta -70 °C                     | Enfriamiento por hidrógeno                             | Agua: conductividad, caudal, presión, temperatura. Hidrógeno: presión, temperatura | Condiciones nórdicas                                          | Depende de la pureza de la red de agua local                                                 |
| [310] | Tanque separador de oxígeno, filtrado de recirculación de agua, bomba de recirculación | Secadores HPS <sup>(1)</sup> , TSA <sup>(4)</sup> | Refrigeración por agua                                 | Hidrógeno: presión, temperatura                                                    | Escala semiindustrial                                         | Consumo TSA <sup>(4)</sup>                                                                   |
| [311] | Tanque separador de oxígeno, bomba de agua, sistema de filtrado                        | HPS <sup>(1)</sup>                                | Enfriamiento por agua del stack                        | No descrito                                                                        | Alta producción                                               | Sólo una etapa de secado para alta producción                                                |
| [312] | Tanque separador de oxígeno, tanque de agua, bomba de inyección, bomba de circulación  | Secadora HPS <sup>(1)</sup> , PSA <sup>(3)</sup>  | Intercambiadores de calor de agua e hidrógeno          | -                                                                                  | Alta producción. Controlador integrado con fuentes renovables | Los auxiliares en BoP con alto consumo de energía implican una baja eficiencia               |

<sup>(1)</sup> Separador de alta presión; <sup>(2)</sup> separador de baja presión; <sup>(3)</sup> adsorción por cambio de presión; <sup>(4)</sup> adsorción por cambio de temperatura; <sup>(5)</sup> fotovoltaica.

Para señalar claramente la novedad de este capítulo, en la Tabla 3. 2 se comparan los electrolizadores desarrollados en los trabajos científicos analizados, a partir de sus especificaciones técnicas, con el propuesto en nuestra investigación y presentado en este trabajo (tasa de producción de hidrógeno de 2.22 Nm<sup>3</sup>/h, a 10 kWe y eficiencia del stack entre 77% y 91%).

**Tabla 3. 2.** Comparación de los hallazgos de la investigación propuesta con trabajos anteriores.

|                                      | Tasa de producción<br>(Nm <sup>3</sup> /h) | Potencia<br>(kWe) | Eficiencia<br>(%)                            | Número<br>de<br>celdas | Área<br>de<br>celda<br>(cm <sup>2</sup> ) | Tensión<br>de celda<br>(V) | Corriente<br>(A) | Densidad<br>de<br>corriente<br>(A/cm <sup>2</sup> ) | Presión<br>máxima<br>(bar) |
|--------------------------------------|--------------------------------------------|-------------------|----------------------------------------------|------------------------|-------------------------------------------|----------------------------|------------------|-----------------------------------------------------|----------------------------|
| <b>Propuesta<br/>de la<br/>Tesis</b> | 2.22                                       | 10                | 77–91 <sup>(2)</sup><br>52–61 <sup>(3)</sup> | 6                      | 300                                       | 1.94                       | 900              | 3                                                   | 40                         |
| [306]                                | 0.08                                       | 0.382             | 77 <sup>(2)</sup>                            | 2                      | 100                                       | 1.91                       | 100              | 1                                                   | 5                          |
| [307]                                | 0.3                                        | 1                 | 86 <sup>(2)</sup><br>65 <sup>(3)</sup>       | 10                     | 100                                       | 2                          | 50               | 0.5                                                 | 6                          |
| [308]                                | 0.48                                       | 2.25              | 99 <sup>(1)</sup>                            | 11                     | 50                                        | 1.94                       | 105              | 2                                                   | 1                          |
| [309]                                | 1                                          | 4.5               | 76–80 <sup>(2)</sup>                         | 33                     | 69                                        | 1.93                       | 70               | 1                                                   | 40                         |
| [310]                                | 5                                          | 27                | 99 <sup>(1)</sup>                            | 96                     | 130                                       | 2.35                       | 119.6            | 0.92                                                | 13                         |
| [311]                                | 10                                         | 46                | 100 <sup>(1)</sup>                           | 60                     | 290                                       | 1.84                       | 414.7            | 1.43                                                | 35                         |
| [312]                                | 10                                         | 60                | 72 <sup>(2)</sup><br>56 <sup>(3)</sup>       | 65                     | 214                                       | 2.15                       | 410              | 1.92                                                | 34.5                       |

<sup>(1)</sup> Eficiencia estimada. No es un valor experimental; <sup>(2)</sup> eficiencia del stack; <sup>(3)</sup> eficiencia del sistema.

La Tabla 3. 2 muestra que la propuesta de la Tesis prevé una producción de rango medio, con un consumo eléctrico bastante bajo. Esto se debe a que el diseño se basa en suministrar al stack una corriente eléctrica elevada, de hasta 900 A, optimizando la relación entre la producción de hidrógeno y el suministro de electricidad. Para conseguir este diseño se utilizan celdas procedentes de electrolizadores de mayor escala, similares a la Referencia[311], formadas por un stack de 60 celdas de 290 cm<sup>2</sup>. El diseño propuesto en la Tesis sólo requiere 6 celdas de 300 cm<sup>2</sup> para proporcionar una densidad de corriente un 50% mayor, a pesar de tener un área activa de celda similar. La densidad de corriente de 3 A/cm<sup>2</sup> también diferencia el diseño propuesto, ya que la densidad de corriente típica revisada en la literatura oscila entre 1 A/cm<sup>2</sup> y 2 A/cm<sup>2</sup>. Esto depende de la corriente máxima de la celda y del área activa de la celda, y está limitado por estos factores. En cuanto a la presión de hidrógeno, el electrolizador desarrollado es capaz de suministrar hidrógeno hasta 40 bar sin necesidad de compresor. Como se puede observar, esta capacidad del electrolizador desarrollado optimiza el consumo auxiliar, eliminando cualquier requerimiento de potencia del compresor, lo que obviamente aumenta la eficiencia total. Además, una diferencia significativa entre el BoP propuesto con respecto a la revisión de la literatura radica en que el enfriamiento de hidrógeno se coloca justo en la salida de hidrógeno del stack. Por tanto, en la propuesta de la tesis, la primera etapa del separador de gases, incluida en todos los trabajos revisados, recibe más agua condensada, por lo que el secado del hidrógeno es más eficiente desde su primera fase.

Por lo tanto, la novedad del electrolizador PEM propuesto se caracteriza por su rango medio de producción con consumo optimizado, alta densidad de

corriente con un bajo número de celdas, alta presión sin necesidad de compresores y un BoP que optimiza las etapas de enfriamiento y secado del hidrógeno. El diseño completo del BoP propuesto, así como las características del stack y del electrolizador se detallan en las siguientes secciones.

Este capítulo continúa y amplía considerablemente la investigación previamente desarrollada en [314] y contribuye a la implantación de la tecnología del hidrógeno en el sector industrial energético, con el diseño, experimentación e implementación real de un electrolizador de membrana de intercambio de protones de tamaño mediano para la producción de hidrógeno. Tras el diseño del BoP, se desarrolla un sistema de control exhaustivo para probar las condiciones de trabajo que permitirán al electrolizador PEM producir hidrógeno de forma segura y eficiente. El objetivo de esta investigación es encontrar una solución equilibrada entre una BoP mínima y un rendimiento correcto, siempre en condiciones de seguridad en la generación de hidrógeno. Además, aunque se han realizado estudios previos en la simulación y pruebas experimentales de electrolizadores PEM como simuladores de power-hardware-in-loop (PHIL) [315], simuladores dSPACE Hardware-in-the-Loop [316], simuladores multifísicos [317], simuladores dinámicos basados en MATLAB [318] y simuladores matemáticos dinámicos Simulink [319], este desarrollo está orientado al uso de herramientas software basadas en lógica de automatización totalmente integrada. Por lo tanto, incluye el diseño de control lógico, necesario para el desempeño seguro y efectivo de la planta, con las pruebas experimentales para evaluar los parámetros de operación, un ambiente de monitorización y pruebas de calidad.

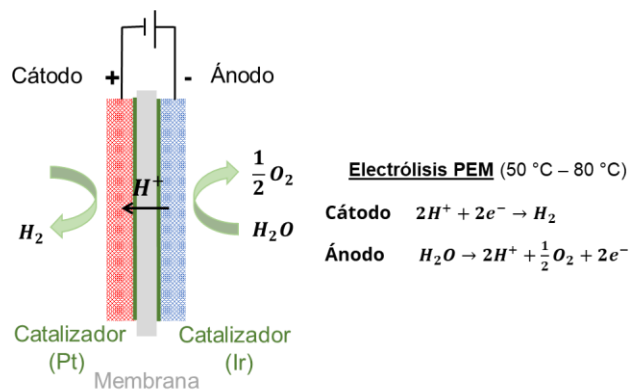
El capítulo está organizado de la siguiente manera: la Sección 3.2 explica el material y los métodos utilizados para desarrollar la investigación, incluida una descripción de la tecnología de electrólisis PEM: características principales y aspectos destacados. A continuación, en la Sección 3.3 se ofrece una descripción detallada del diseño, la lógica de control desarrollada y la implementación. La Sección 3.4 reúne los resultados experimentales, que se analizan a continuación en la Sección 3.5. Finalmente, las conclusiones generales se reflejan en la Sección 3.6.

## **3.2 Materiales y métodos**

### *3.2.1 Tecnología de electrólisis PEM*

La tecnología PEM sustituye el electrolito líquido, típico de la electrólisis alcalina, por un electrolito de polímero sólido, que conduce selectivamente iones positivos como los protones. Esta tecnología mejora la densidad de corriente, la eficiencia energética y el funcionamiento dinámico [320]. Los protones  $H^+$  participan en la reacción de disociación del agua en lugar de hidróxido  $OH^-$ ,

creando un ambiente localmente ácido en la célula [321]. En la electrólisis PEM (Figura 3. 2), los electrodos están en contacto con el electrolito de polímero sólido, generalmente Nafion. También se suelen añadir placas bipolares catalizadoras entre el electrolito sólido y los electrodos, hechas de platino para el cátodo e iridio para el ánodo, con el objetivo de añadir resistencia a la corrosión [9], producida durante la polaridad no controlada de las celdas y las cargas fluctuantes. Los electrolizadores PEM normalmente pueden alcanzar una densidad de corriente de hasta  $2 \text{ A/cm}^2$ , la membrana de electrolito de polímero garantiza un bajo efecto de cruce de gas, lo que permite que los electrolizadores PEM funcionen en un rango de carga parcial más bajo (0-10 %), y pueden tener un diseño compacto. Esto permite obtener presiones de funcionamiento suficientemente altas (30–40 bar), como efecto de la compresión electroquímica en la tecnología PEM, [322], para llenar directamente los tanques de almacenamiento de hidrógeno a presión [321].



*Figura 3. 2. Celda electrolítica PEM.*

Además, en términos de corrosión, aunque no es crítica en la tecnología PEM, sí aparece envenenamiento por iones no identificados, por lo que hay que tenerlo muy en cuenta. El agua puede contaminarse fácilmente por las impurezas que contiene, así como por la corrosión producida en los componentes metálicos del sistema, como las tuberías de agua o incluso los propios componentes del stack. Este envenenamiento provocará en un aumento de la sobretensión catódica de la celda y una reducción en el rendimiento operativo [257], además de afectar a la membrana en una reducción de su conductividad de protones. Estas son las razones por las que es importante un diseño y control exhaustivos del BoP (que implica la gestión, la conductividad y la pureza del agua) para que la tecnología de electrólisis PEM se convierta en una opción competitiva de producción de hidrógeno [16].

### 3.2.2 Consideraciones de diseño previas

El objetivo de esta investigación es desarrollar un electrolizador PEM capaz de producir más de 2 Nm<sup>3</sup>/h con una presión máxima de funcionamiento de 40 bar, y que consuma una potencia máxima de 10 kWe. Para este propósito, la celda utilizada para el stack del electrolizador es una celda de 300 cm<sup>2</sup> de GINER ® (Newton, MA, EE. UU.).

Las celdas proporcionan una producción máxima de hidrógeno de 0.37 Nm<sup>3</sup>/h, luego el diseño requerirá un número de celdas  $N_{cells} = 6$ , Ecuación (1):

$$N_{cells} = \frac{\text{Tasa de producción de hidrógeno del stack}}{\text{Tasa de producción de hidrógeno de celda}} \quad (1)$$

donde:

$N_{cells}$  es el número de celdas del stack

La *tasa de producción de hidrógeno de celda* es 0.37 Nm<sup>3</sup>/h

La *tasa de producción de hidrógeno del stack* es 2.22 Nm<sup>3</sup>/h

A partir de la reacción de electrólisis, Ecuación (2), es posible calcular el balance de masa, Ecuación (3), y el volumen de hidrógeno y oxígeno producido con 1 L de agua, Ecuación (4). Como el diseño del electrolizador debe proporcionar una producción de hidrógeno de 2.22 Nm<sup>3</sup>/h, la ecuación (5) muestra que el stack propuesto consumirá 1.79 L/h de agua en el proceso de electrólisis:



$$18 \text{ g/mol } (H_2O) \rightarrow 2 \text{ g/mol } (H_2) + 0.5 \cdot 32 \text{ g/mol } (O_2) \quad (3)$$

$$1 \text{ l } (H_2O) \rightarrow 1.235 \text{ Nm}^3 (H_2) + 0.595 \text{ Nm}^3 (O_2) \quad (4)$$

$$1.79 \text{ l/h } (H_2O) \rightarrow 2.22 \text{ Nm}^3/\text{h } (H_2) + 1.07 \text{ Nm}^3/\text{h } (O_2) \quad (5)$$

El consumo de potencia del stack se puede calcular a partir de la ecuación (6), lo que da como resultado  $P_{stack} = 10.47$  kWe

$$P_{stack} = N_{cells} \cdot V_{BOL} \cdot I_{stack} \quad (6)$$

donde:

$P_{stack}$  es el consumo de potencia del stack

$N_{cells}$  es el número de celdas (6 en este caso)

$V_{BOL}$  es el voltaje de la celda al comienzo de su vida (1.94 V)

$I_{stack}$  es la corriente de stack para la producción máxima de (900 A)

### 3.2.3 Selección de equipo

De la consideración de diseño anterior, la Tabla 3. 3 resume los criterios de selección y las principales características técnicas de los equipos seleccionados para la implementación del BoP para el electrolizador PEM. Todos los elementos han sido seleccionados tras un cuidadoso sondeo de mercado, buscando equipos testados por empresas de garantía. Los criterios de selección y otros modelos considerados también se muestran en la Tabla 3. 3.

**Tabla 3. 3.** Implementación del balance de planta (BoP). Características técnicas y criterios de selección.

| Componente                | Modelo del fabricante                                                    | Características principales                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | Criterios de selección                                                                                                                                                                                                         |
|---------------------------|--------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Stack PEM                 | GINER®<br>Merrimack stack                                                | Producción de H <sub>2</sub> (máx.): 2.22 Nm <sup>3</sup> /h<br>Rango de densidad de corriente: 300–3000 mA/cm <sup>2</sup><br>Corriente (máx.): 900 A<br>Presión máxima de funcionamiento de H <sub>2</sub> : 40 bar<br>Temperatura máxima de funcionamiento: 70 °C<br>Tensión de celda: 1.94 V (BOL <sup>(1)</sup> )–2.40 V (EOL <sup>(2)</sup> )<br>Dimensiones de las celdas: Ø 352.44 mm<br>Número de celdas: 6 | 1. Altas temperaturas de funcionamiento.<br>2. Minimiza el tamaño de los intercambiadores de calor.<br>3. Altas presiones de funcionamiento pueden evitar la necesidad de equipos de compresión postelectrólisis.<br>4. Coste. |
| Fuente de alimentación DC | Green Power®<br>(Beijing, China)<br>IGBT Power Supply GA-1000 A/15 V-STA | Salida nominal: 1000 A/15 V<br>Tensión de línea de entrada: 380 V                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 1. Optimiza la densidad de corriente hasta 3 A/cm <sup>2</sup> .<br>2. La refrigeración por aire reduce el consumo auxiliar.                                                                                                   |
| Bomba de inyección        | LAMMERS®<br>(Rheine, Alemania)<br>D-45432                                | Potencia: 0.12 kW<br>Caudal: 1.36 L/min<br>Peso: 4 kg<br>IP56                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 1. Bajo consumo de potencia.<br>2. Caudal ajustable.                                                                                                                                                                           |
| Bomba de recirculación    | LOWARA® (Rye Brook, Nueva York, EE. UU.)<br>1HM07S05T5RV BE              | Potencia: 0.48 kW<br>Caudal: 16.67 L/min<br>Modelo horizontal<br>Acero inoxidable (AISI 304)<br>Peso: 10 kg<br>IPX5                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 1. Diseño compacto.<br>2. Relación óptima entre rango de caudal y consumo de potencia.<br>3. El material de fabricación no contamina el agua.                                                                                  |

|                                   |                                              |                                             |                                                                                                                                                                                                   |
|-----------------------------------|----------------------------------------------|---------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Manejo de agua DI <sup>(3)</sup>  | Wasserlab®<br>(Barbatáin, España)<br>SACI001 | Filtrado tipo I y tipo II                   | <ol style="list-style-type: none"> <li>1. El filtrado en dos etapas reduce el coste de los consumibles.</li> <li>2. Control total de parámetros.</li> <li>3. Mantenimiento preventivo.</li> </ol> |
| H <sub>2</sub> HPS <sup>(4)</sup> | A medida                                     | Sensores de nivel Valco® (Nerviano, Italia) | Tamaño compacto con sellado ATEX <sup>(6)</sup> .                                                                                                                                                 |
| H <sub>2</sub> LPS <sup>(5)</sup> | A medida                                     | Sensores de nivel Valco®                    | Tamaño compacto con sellado ATEX <sup>(6)</sup> .                                                                                                                                                 |
| Secador de H <sub>2</sub>         | A medida                                     | Secado a presión                            | Tamaño compacto. Tecnología PSA <sup>(7)</sup> .                                                                                                                                                  |
| Separador de O <sub>2</sub>       | A medida                                     | Sensores de nivel Valco®                    | Alta capacidad de agua en diseño vertical.                                                                                                                                                        |

<sup>(1)</sup> Comienzo de vida; <sup>(2)</sup> fin de vida; <sup>(3)</sup> desionizado; <sup>(4)</sup> separador de alta presión; <sup>(5)</sup> separador de baja presión; <sup>(6)</sup> atmósfera explosiva (dispositivos destinados a ser utilizados en atmósferas explosivas); <sup>(7)</sup> adsorción por cambio de presión.

La Figura 3. 3 muestra un diagrama de bloques que describe la planta de electrólisis PEM del electrolizador desarrollado. Los elementos de las fotos son los realmente implementados. El agua desionizada (DI) se alimenta al stack del electrolizador desde una unidad de manejo de agua DI. Cuando se suministra energía eléctrica al stack, se generan en ella gases de hidrógeno y oxígeno. El oxígeno pasa a través de un separador de fase de O<sub>2</sub> donde se separa y el agua regresa a la unidad de manipulación DI. Desde aquí, utilizando una bomba de agua de baja presión (o una bomba de agua de alta presión para aplicaciones de presión equilibrada), se inyecta agua DI en el stack. En cuanto a la línea de hidrógeno, ésta pasa a través de un separador de fase gaseosa de hidrógeno. El separador de fase gaseosa de H<sub>2</sub> elimina el agua que se transporta electroosmóticamente a través del stack PEM durante el proceso de electrólisis. Luego el hidrógeno se hace pasar a través de un secador de hidrógeno. A lo largo de toda la línea de hidrógeno, las aguas residuales se recogen y reutilizan. Finalmente, el H<sub>2</sub> producido suele ir a un tanque de almacenamiento. En cuanto al O<sub>2</sub> producido, se puede ventear a través de la unidad de ventilación (como en este caso) o se puede utilizar para cualquier aplicación.

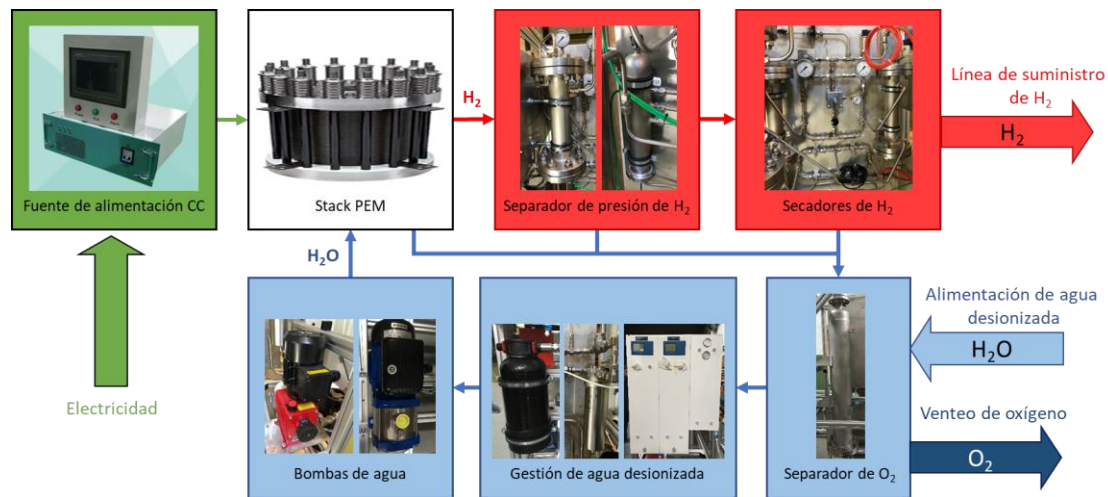


Figura 3. 3. Diagrama de bloques de la planta de electrólisis PEM.

Siguiendo la Figura 3. 3, el proceso de electrólisis PEM se completa con los dos elementos primarios, agua desionizada por un lado y electricidad a través de una fuente de alimentación de corriente continua por el otro.

Respecto al funcionamiento general, cuando se aplique energía al stack, se deberá garantizar en todo momento el suministro de agua a través de la misma; la falta de agua dañará el stack. El caudal de agua debe establecerse muy por encima del índice estequiométrico en todo momento, ya que también sirve para eliminar el exceso de calor del stack. Además, durante el funcionamiento, la presión del hidrógeno (cátodo) debe ser superior a la presión del agua (ánodo) (consulte la Figura 3. 2). El stack debe funcionar a una presión de hidrógeno de al menos 0.068 bar por encima de la presión del agua. Esto es para garantizar que se pueda detectar hidrógeno en la salida de agua/oxígeno en caso de que se rompa una membrana (fallo de la membrana). Esto normalmente ocurrirá en el caso de un correcto funcionamiento, porque la presión del agua apenas requiere un valor de entre 1 bar y 2 bar, mientras que el hidrógeno aumentará rápidamente su presión hasta alcanzar presión alta en unos minutos, como se muestra en los resultados experimentales.

De acuerdo con la descripción de la operación, se puede deducir que en la electrólisis PEM es muy importante garantizar condiciones específicas del agua, así como condiciones seguras de producción de hidrógeno. Por lo tanto, el diseño correcto del BoP es crucial para lograr una implementación confiable y un funcionamiento óptimo del electrolizador [323].

Para garantizar un correcto funcionamiento, también se requiere un sofisticado subsistema de control. Esto incluye sensores, actuadores y el controlador. En la Tabla 3. 4 se describen las características técnicas de los principales actuadores (electroválvulas) y transmisores, como por ejemplo de los transductores de nivel, temperatura, conductividad, caudal y presión, así como de los sensores de voltaje y corriente utilizados para la implementación de la planta de electrólisis PEM. La Tabla 3. 5 describe las principales características



del controlador del electrolizador. El controlador elegido ha sido el conocido PLC Siemens® S7-1200 (Munich, Alemania) por ser una plataforma industrial probada, robusta y muy adecuada para esta aplicación.

Finalmente, respecto al software de automatización, los presentes en el Portal TIA de Siemens® se han utilizado tanto en la programación de PLC como en la implementación de software SCADA (supervisión, control y adquisición de datos).

**Tabla 3. 4.** Características técnicas de sensores y actuadores.

| Componente               | Modelo del fabricante                                                   | Características principales                                                          |
|--------------------------|-------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| Electroválvulas          | Parker® (Cleveland, OH, EE. UU.)                                        | Tensión: 24 V                                                                        |
| Nivel                    | Valco®                                                                  | Separador de oxígeno: 3 niveles<br>HPS: 3 niveles<br>LPS: 2 niveles                  |
| Temperatura              | RS Pro® (Corby, Reino Unido)                                            | Tipo: Pt100                                                                          |
| Conductividad            | Metler Toledo® (Columbus, OH, EE. UU.)                                  | Procesador: M200 ¼ DIN<br>Sensor: UniCond<br>Rango: 0.01–10 µS/cm                    |
| Caudal                   | REMAG VISION® (Milwaukee, WI, EE. UU.) 2008                             | Caudal: 1–25 L/min                                                                   |
| Transmisor de presión    | Baumer® (Frauenfeld, Suiza) Y913                                        | Rango de presión: 0–25 bar<br>Señal de salida: 4–20 mA                               |
| Interruptores de presión | Baumer® RP2Y                                                            | Rango de presión: 1–30 bar                                                           |
| Tensión                  | Phoenix® (Blomberg, Alemania)<br>Contact MINI MCR-SL-U-UI-NC<br>2865007 | Señal de entrada: 0–24 V/0–30 V<br>Señal de salida: 0–10 V/0–5 V/<br>0–20 mA/4–20 mA |
| Corriente                | LEM® (Ginebra, Suiza) HAT 1200-S                                        | Corriente nominal primaria:<br>1200 A<br>Señal de salida: ±4 V                       |

**Tabla 3. 5.** Características técnicas del controlador. PLC Siemens® S7-1200.

| Módulo                               | Serie        | Modelo             | Señales                  | Notas      |
|--------------------------------------|--------------|--------------------|--------------------------|------------|
| CPU                                  | CPU<br>1214C | 6ES7214-1AG40-0XB  | DI(14), DO(10),<br>AI(2) | DC/DC/DC   |
| Entradas digitales                   | SM 1221      | 6ES7221-1BF32-0XB0 | DI(8)                    | DC         |
| Salidas digitales                    | SM 1222      | 6ES7222-1BH32-0XB0 | DO(16)                   | DC         |
| Salidas digitales                    | SM 1222      | 6ES7222-1BF32-0XB0 | DO(8)                    | DC         |
| Entradas analógicas                  | SM 1231      | 6ES7231-4HF32-0XB0 | AI(8)                    | 13 bits    |
| Entradas/salidas analógicas          | SM 1234      | 6ES7234-4HE32-0XB0 | AI(4), AO(2)             | 13/14 bits |
| Detectores de temperatura resistivos | SM 1231      | 6ES7231-5PF32-0XB0 | RTD(8)                   | 16 bits    |

### 3.3 Diseño e implementación del balance de planta

Entrando en los bloques de la Figura 3. 3, los cinco subsistemas que componen el balance de planta y sus partes clave son los siguientes:

- Subsistema de alimentación del stack: rectificador AC/DC, transductor de tensión DC y transductor de corriente DC.
- Subsistema de gestión de agua: sistema de circulación de agua desionizada (filtro bifásico y filtro de recirculación), tanque de entrada de agua, tanque separador de oxígeno, bomba de inyección, bomba de recirculación, tuberías, válvulas e instrumentación.
- Subsistema de producción de hidrógeno: procesamiento de hidrógeno: secadores PSA, tubería y válvulas del separador de alta presión (HPS), separador de baja presión (LPS), e instrumentación.
- Subsistema de refrigeración: intercambiador de calor de placas, drycooler, bomba de refrigeración, válvulas e instrumentación.
- Subsistema de control: recibe información de los sensores y define el modo de operación de los actuadores de acuerdo con los requisitos óptimos de operación y seguridad.

A continuación, se desarrolla una solución para el diseño, implementación y control del BoP del electrolizador PEM desarrollado en esta Tesis.

#### 3.3.1 Diseño del balance de planta

Los subsistemas y sus elementos que componen el balance de planta se describen en la Figura 3. 4: el suministro de energía del stack en verde, el subsistema de agua en azul, el subsistema de hidrógeno en rojo, el subsistema de refrigeración en naranja y el subsistema de control en gris.

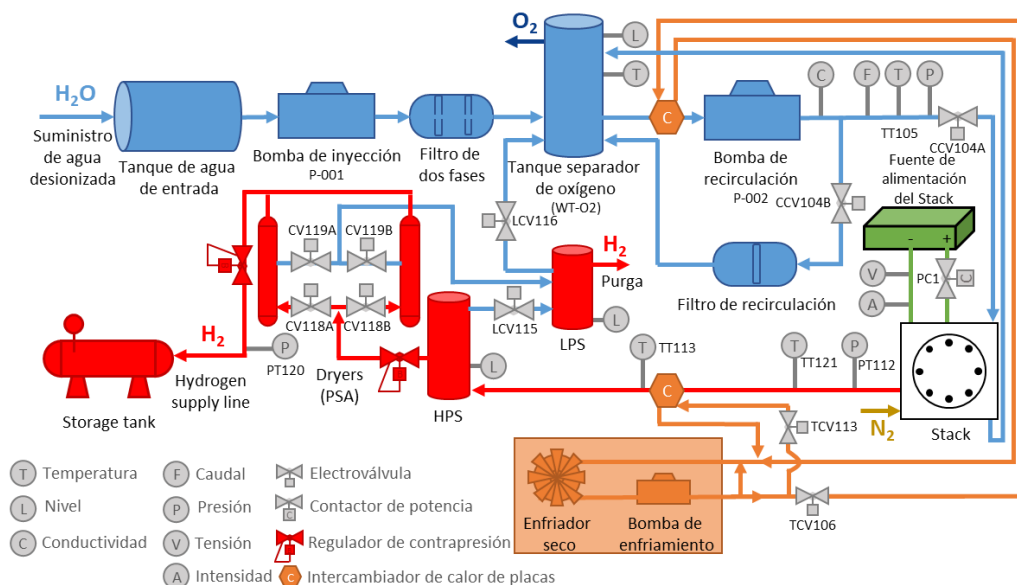


Figura 3. 4. Balance de planta (BoP) del electrolizador PEM desarrollado.

### 3.3.1.1 Subsistema de fuente de alimentación del stack

El subsistema de suministro de energía del stack (en verde) es responsable de proporcionar la corriente continua necesaria para desencadenar el proceso de electrólisis que produce el hidrógeno. Dado que el electrolizador funciona a alta potencia y con corrientes de muy alto valor (hasta 900 A), se necesitan sensores de corriente (A) y voltaje (V) para monitorizar continuamente el suministro eléctrico al stack. Además, se incorpora un contactor de potencia (PC1), para garantizar un funcionamiento seguro, tanto en situaciones de producción como en caso de parada de emergencia.

### 3.3.1.2 Subsistema de gestión del agua

El subsistema de gestión de agua (en azul) comienza a adquirir agua de un tanque de agua DI, lo cual es conveniente para tener baja conductividad y garantizar una vida útil más larga. Una vez introducida el agua en el sistema, se utiliza una bomba de inyección (P-001) para asegurar un caudal de entrada adecuado al sistema. Después de pasar por la bomba de inyección, el agua circula a través de un filtro bifásico para darle una baja conductividad. De lo contrario, el stack PEM podría verse gravemente afectado. En la primera fase se obtiene una conductividad Tipo II (ASTM Standards for Laboratory Reagent Water (ASTM D1193-91)) ( $<1 \mu\text{Scm}^{-1}$ ) y, en la segunda fase, el nivel de conductividad desciende hasta el valor Tipo I ( $<0.056 \mu\text{Scm}^{-1}$ ).

Después de la etapa de filtrado, el agua se introduce en un tanque separador de oxígeno que tiene una triple función: (1) ser un amortiguador con el objetivo de regular el caudal de agua dentro del circuito, (2) actuar como un sumidero que recoge todas las aguas residuales, y (3) separar el oxígeno del agua. Desde el tanque separador de oxígeno, el agua continúa su flujo hacia la fase de control y recirculación de agua. La bomba de recirculación (P-002) regula el caudal de agua después del tanque separador de oxígeno, y el controlador utiliza la línea de sensores para tener información de todos los parámetros críticos del agua, como temperatura (T), presión (P), caudal o flujo (F) y conductividad (C) antes de ser inyectados en el stack PEM. La línea de recirculación se propone como un medio para corregir la conductividad del agua; en caso de que no esté dentro del rango permitido.

### 3.3.1.3 Subsistema de producción de hidrógeno

El subsistema de producción de hidrógeno (en rojo) debe diseñarse cuidadosamente para garantizar todos los parámetros de seguridad, así como el correcto secado del hidrógeno, eliminando la humedad que pueda contener, enviando el agua extraída al tanque separador de oxígeno. Para ello, se puede observar en la Figura 3. 4 que la salida del stack PEM está conectada al HPS. Una

vez que se alcanza un gradiente de humedad alto en el HPS, esto permite que el hidrógeno húmedo fluya (hidrógeno sucio) hacia el LPS. Aquí se libera el hidrógeno que se puede mezclar con la atmósfera y el agua residual se envía al tanque separador de oxígeno. Por el contrario, el hidrógeno seco (hidrógeno limpio) procedente del separador de alta presión continúa hasta la etapa de secado. La etapa de secado se basa en la adsorción por cambio de presión (PSA, en inglés pressure swing adsorption), un proceso cíclico que utiliza lechos de adsorbente sólido para eliminar las impurezas del gas. El agua liberada es enviada al LPS, siguiendo el mismo proceso descrito anteriormente. El conjunto de separadores aprovecha la diferencia de presión del agua contenida en forma de humedad para secar el hidrógeno. A lo largo del proceso de producción de hidrógeno se colocan varios sensores; se utilizan para controlar los parámetros de presión (P) y temperatura (T) del caudal de hidrógeno en las etapas de producción y secado, previo al almacenamiento final. El proceso de inertización hace uso de los elementos del subsistema de hidrógeno para ventearlo. En la Figura 3. 4, se incluye una entrada de nitrógeno en el stack.

#### 3.3.1.4 Subsistema de refrigeración

Dentro del electrolizador, el subsistema de refrigeración (en naranja) consta de dos intercambiadores de calor utilizados en el subsistema de gestión de agua y el subsistema de producción de hidrógeno. El circuito de circulación está controlado por dos electroválvulas (TCV106 y TCV113, respectivamente), una para cada subsistema. El agua para los intercambiadores de calor es enfriada por un enfriador de aire externo, que cuenta con su propia bomba para garantizar el caudal de agua y la presión en la línea de enfriamiento.

#### 3.3.1.5 Subsistema de control

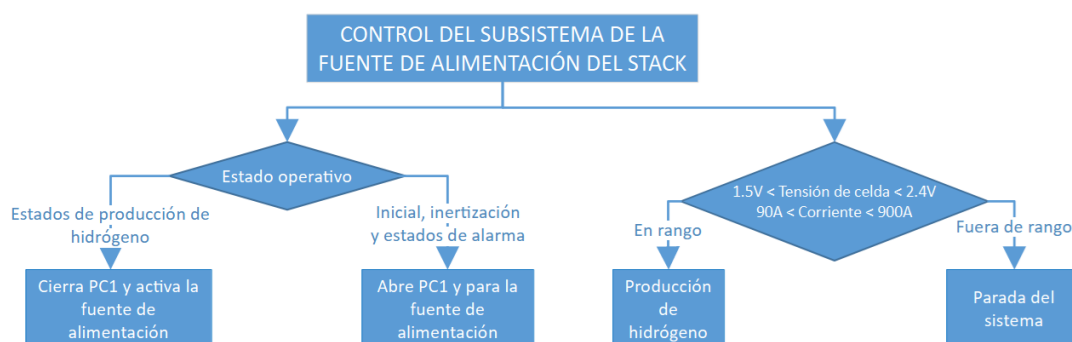
El subsistema de control procesa toda la información recibida de los sensores y, en base a los parámetros definidos por el usuario y la lógica de control desafiada, actúa automáticamente sobre los actuadores para poner el sistema en funcionamiento en el estado operativo adecuado. Todos los subsistemas anteriores se controlan a través del subsistema de control.

### 3.3.2 *Diseño de la lógica de control del electrolizador.*

El sistema de control a implementar en el electrolizador PEM deberá ser capaz de disponer de información y actuar en consecuencia sobre el resto de subsistemas que componen el BoP: subsistema de suministro de energía al stack, subsistema de gestión de agua, subsistema de producción de hidrógeno y subsistema de refrigeración. Además, debe incluir toda la secuencia de los

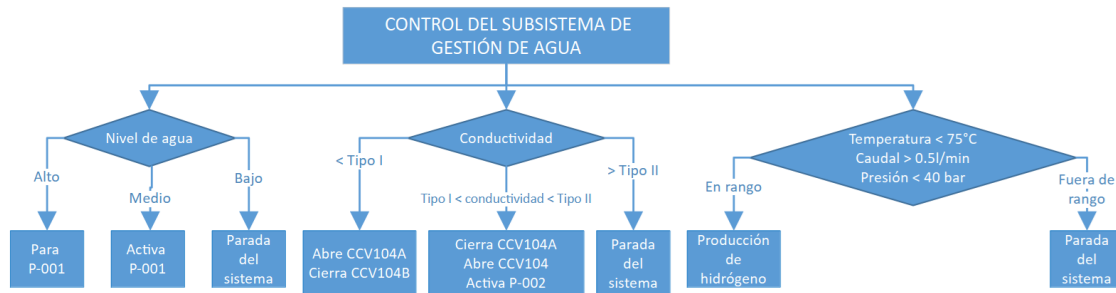
estados de operación y la gestión de los avisos y alarmas generadas durante el funcionamiento del electrolizador.

Para seguir de forma sencilla el desarrollo de la lógica de control, todos los elementos que gobiernan el funcionamiento del electrolizador se nombran con un número entre paréntesis que coincide con su numeración en la Figura 3. 4. Para el subsistema de energía del stack, la lógica de control recibe la información de dos variables principales en el controlador, como se muestra en la Figura 3. 5. En primer lugar, se considera el estado operativo del electrolizador. Si es un estado donde se requiere corriente eléctrica para realizar el proceso de electrólisis, entonces el contactor de potencia (PC1) se cerrará, permitiendo la conexión física entre el stack y la fuente de alimentación, e inmediatamente después se activa la fuente de alimentación. En segundo lugar, se miden el voltaje del stack (V) y la corriente (A). Si sus valores no están dentro del rango adecuado de funcionamiento del stack ( $1.5\text{ V} < \text{Voltaje de celda} < 2.4\text{ V}$  y  $90\text{ A} < \text{Corriente de stack} < 900\text{ A}$ ), el sistema se apaga, lo que también deja de suministrar electricidad al stack.



**Figura 3. 5.** Diagrama de flujo de control del electrolizador PEM: subsistema de suministro de energía del stack.

Por otro lado, el control del subsistema de gestión del agua se muestra en la Figura 3. 6. Incluye tres partes principales: el control del nivel del tanque de agua, el control de la conductividad del agua y el control del resto de variables fisicoquímicas del agua. Respecto a la primera parte, la activación del sensor de nivel (L) en el tanque separador de oxígeno activa la bomba de inyección (P-001). Cuando el nivel es lo suficientemente alto, la bomba se desactiva. En caso de bajar demasiado el nivel, en un nivel bajo, el electrolizador PEM se detiene.

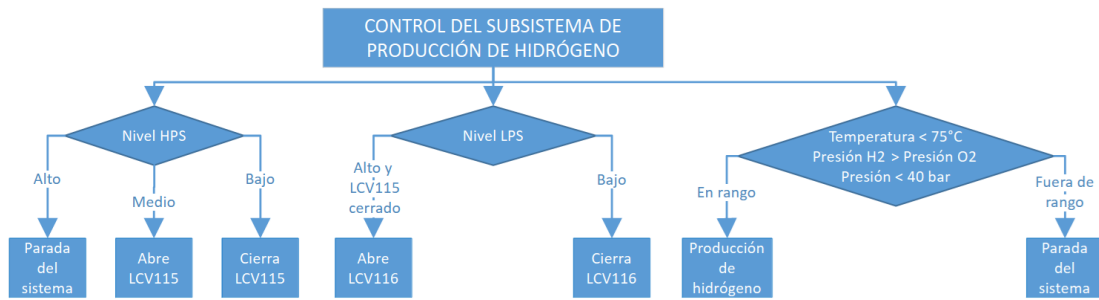


**Figura 3. 6.** Diagrama de flujo de control del electrolizador PEM: subsistema de gestión de agua.

En cuanto a la parte de control de conductividad, la conductividad del agua se regula actuando sobre la electroválvula (CCV104B) para poner en funcionamiento la línea de recirculación. Cuando la conductividad es baja, el agua se suministra directamente al stack sin necesidad de someter el agua a más tratamiento de depuración ((CCV104B) cerrado y (CCV104A) abierto). Si antes de la producción la conductividad es media (Tipo I < conductividad < Tipo II), el circuito de recirculación (P-002) estará abierto para recircular el agua de regreso al filtro de purificación ((CCV104B) abierto y (CCV104A) cerrado). Si esto ocurre durante la producción, se activa una advertencia. Finalmente, si la conductividad sube por encima del Tipo II, el electrolizador se mantendrá parado, se disparará una alarma y mediante un proceso de desconexión e inertización (esto se explicará más adelante en este apartado), se disparará una alarma.

La tercera rama de la Figura 3. 6 se refiere al resto de parámetros físico-químicos del agua como caudal, temperatura y presión, los cuales se miden con el objetivo de garantizar que los parámetros del sistema se encuentren dentro de sus especificaciones de operación; de lo contrario el sistema se detiene.

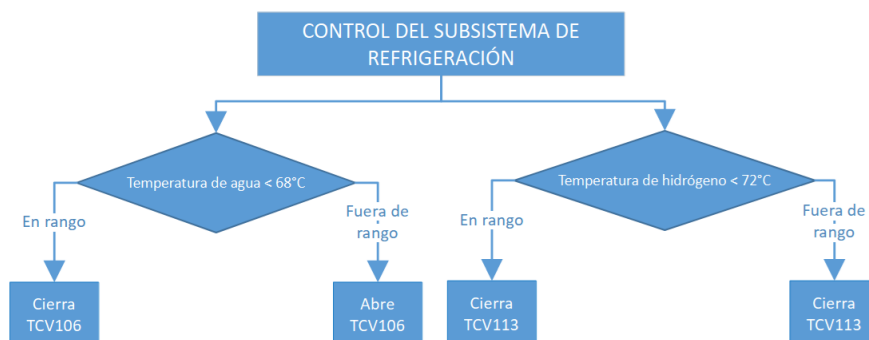
Para el control del subsistema de hidrógeno, Figura 3. 7, es necesario tener en cuenta el nivel de agua tanto en la HPS como en el LPS. Cuando se detecte un nivel medio en el HPS, la electroválvula (LCV115) se abrirá para dejar pasar el agua acumulada hacia el LPS. Cuando el nivel baje, la válvula se cerrará nuevamente. En caso de detectar un nivel alto, el electrolizador se detiene. El control de nivel de agua en el LPS funciona de manera similar, permitiendo que el agua pase al tanque separador de oxígeno (mediante (LCV116) cuando hay suficiente agua acumulada, siempre y cuando la electroválvula (LCV115) esté cerrada. En el proceso de electrólisis es fundamental evitar el contacto directo entre las líneas de agua e hidrógeno. Si el nivel en LPS es bajo la válvula (LCV115) se cierra ya que no hay suficiente agua para transportar.



**Figura 3. 7.** Diagrama de flujo de control del electrolizador PEM: subsistema de producción de hidrógeno.

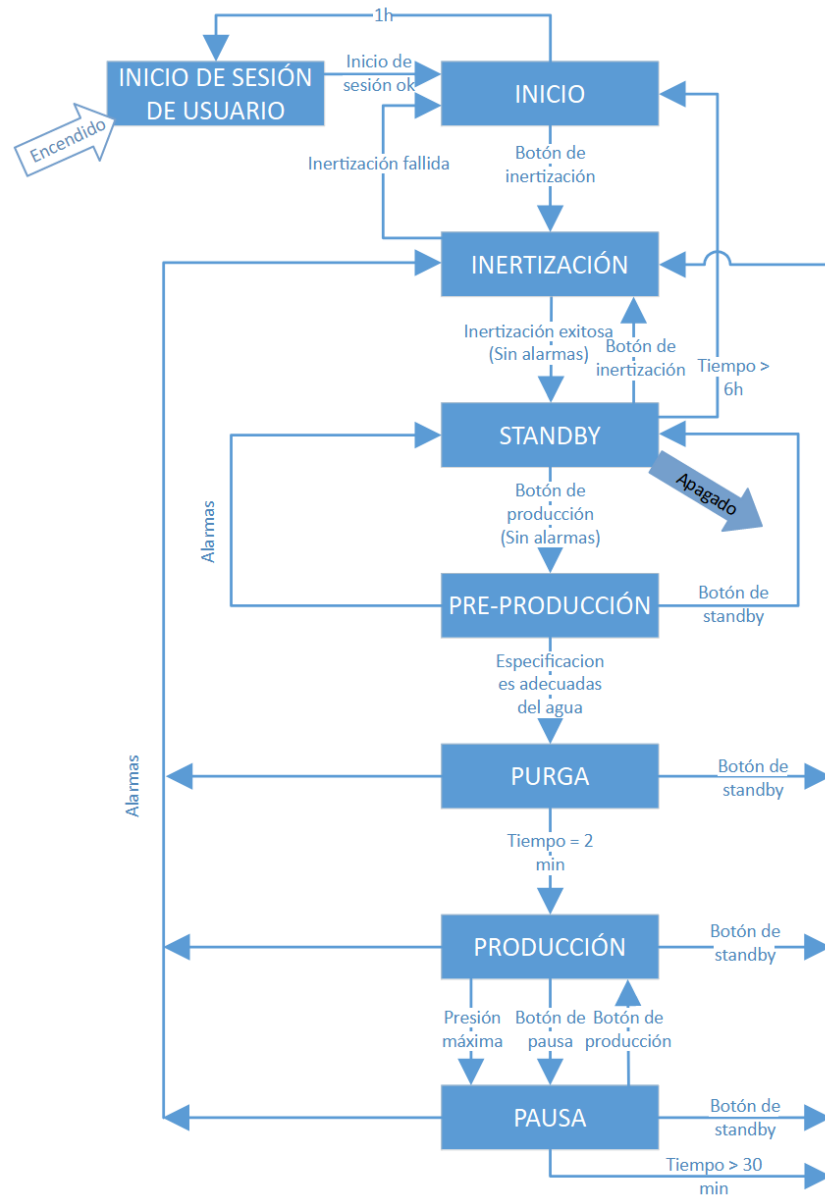
Después de las etapas de LPS y HPS, la etapa de secado del PSA sigue un proceso cíclico convencional de tres fases durante la producción. Esto se define temporalmente con la apertura y cierre de electroválvulas (CV118 y CV119) que permiten el flujo de hidrógeno hasta el almacenamiento final, la acumulación de agua y su posterior purga a través del LPS. Durante todo el proceso se controlan la temperatura y la presión, entrando en parada el sistema si están fuera del rango establecido.

De manera similar, la lógica de control del subsistema de enfriamiento está definida por la temperatura del agua y del hidrógeno, Figura 3. 8. Cuando alcancen un valor máximo (temperatura del agua < 68 °C) y temperatura del hidrógeno < 72 °C), las electroválvulas de refrigeración (TCV106 para el control de la temperatura del agua y TCV113 para el control de la temperatura del hidrógeno) se cerrarán y dejarán que el agua de refrigeración fluya a través de los calentadores de intercambio de placas.



**Figura 3. 8.** Diagrama de flujo de control del electrolizador PEM: subsistema de refrigeración.

Una vez descritos los diagramas lógicos de control de los subsistemas BoP, en la Figura 3. 9 se ilustra toda la secuencia que reúne estas lógicas de control individuales en los estados operativos del electrolizador.



**Figura 3. 9.** Diagrama de flujo de control del electrolizador PEM: secuencia operativa completa.

En base al diagrama, cuando se enciende la planta y el usuario está registrado correctamente, el electrolizador arranca en estado *Inicio*. En este estado, el sistema se mantiene esperando que el usuario active manualmente el estado de *Inertización*. Consiste en inyectar, durante 2 min, nitrógeno en las tuberías, que, como gas inerte, limpia los conductos restantes de hidrógeno, aire o cualquier otro gas. Si ocurre algún fallo durante la *Inertización*, volverá al estado *Inicio*, de lo contrario pasa al estado *Standby*. En este estado, el sistema está listo para iniciar el proceso de producción bajo la orden manual del usuario. En caso de permanecer en estado *Standby* por más de 6 h, el sistema volverá al estado *Inicio*. Por otro lado, en el estado *Standby*, si el usuario vuelve a activar el botón de inertización, el electrolizador vuelve a él.



Cuando el usuario activa el botón de producción, el sistema pasa al estado de *Preproducción*. En él se verifican los valores de los parámetros de la línea de agua: conductividad, caudal, temperatura y presión. Si están dentro del rango permitido definido, la planta pasa al estado de *Purga*; por el contrario las alarmas correspondientes devuelven el sistema al estado de *Standby*. El sistema también puede volver a este estado si el usuario presiona el botón de espera.

Llegado a este punto donde se verifican las condiciones de operación, se inicia el estado de *Purga*. En este estado se realiza la primera producción de hidrógeno, que sirve para purgar las tuberías del nitrógeno previamente utilizado durante la etapa de *Inertización*. Evidentemente, este hidrógeno todavía no se utiliza para almacenarse, por lo que es purgado a la atmósfera. Éste es un proceso temporal que dura 2 min, donde se purga la línea de hidrógeno para expulsar todo el nitrógeno del equipo. Si el usuario presiona el botón de espera, el sistema vuelve al estado de *Inertización*.

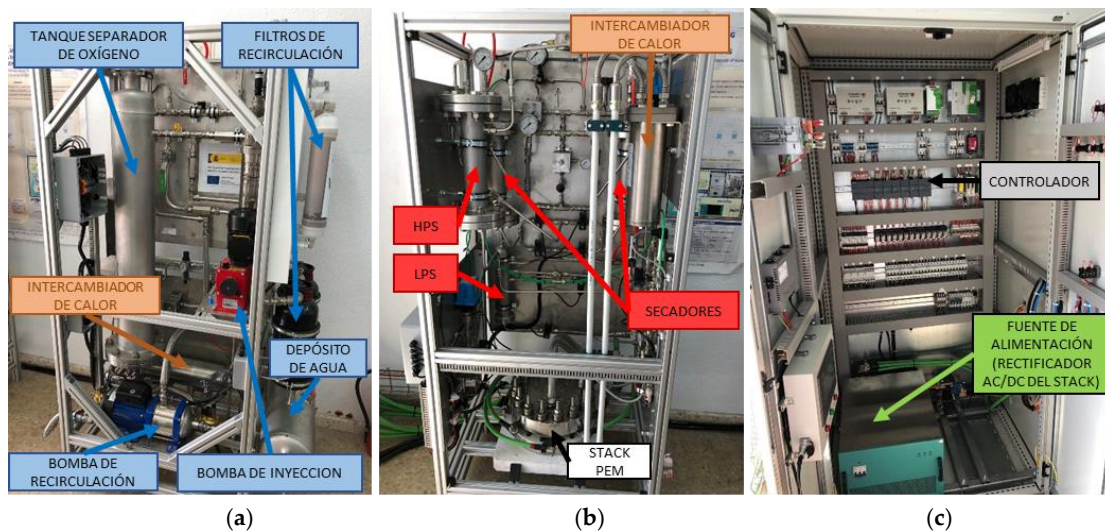
Una vez superados con éxito todos los estados anteriores se llega al estado de *Producción*, donde el hidrógeno producido se puede almacenar a la salida del electrolizador. Pueden ocurrir varios casos desde el estado de *Producción*. Por lo tanto, el usuario puede presionar el botón de pausa para pasar al estado de *Pausa*, donde la planta se limita a una producción mínima de hidrógeno utilizando una corriente continua mínima. Además, como medida de seguridad, si el flujo de producción de hidrógeno alcanza la presión máxima permitida, el sistema finaliza la producción y pasa al estado de *Pausa*. Adicionalmente, el usuario puede detener el proceso por completo mediante el botón standby, con el que tras realizar la *Inertización* se alcanzará el estado *Standby*. Esto también puede ocurrir de forma automática si en algún momento el controlador detecta una alarma en la planta.

En el estado de *Pausa*, es posible recuperar el estado de *Producción* simplemente presionando el botón de producción. Además, después de permanecer en el estado de *Pausa* más de 30 min, el sistema vuelve al estado de *Inertización*. Finalmente, en todos los casos anteriores, desde los estados de *Preproducción* hasta *Pausa*, si se presiona el botón de espera o se detecta una alarma, el sistema vuelve al estado de *Inertización*.

### 3.3.3 Implementación de la planta de electrólisis PEM

Una vez diseñado el BoP del electrolizador PEM y definida la lógica de control, se ha realizado la implementación física de la planta de electrólisis. La Figura 3. 10 a muestra el subsistema de manejo de agua, como la ubicación del tanque de entrada de agua, tanque separador de oxígeno, bombas de inyección y recirculación, los diferentes equipos de filtrado, así como todos los sensores y actuadores que controlan el funcionamiento efectivo y seguro de este subsistema, incluyendo electroválvulas, sensores de conductividad, presión, caudal, nivel y

temperatura. La Figura 3. 10 b muestra el subsistema de producción de hidrógeno; allí se encuentra el stack, junto con los variados equipos del subsistema de hidrógeno. En esta zona se encuentran los separadores de alta y baja presión (HPS y LPS), el secador PSA, así como las diferentes tomas de conexión al tanque de almacenamiento de hidrógeno y purga. Finalmente, la implementación física incluye los subsistemas de suministro de energía y control, Figura 3. 10 c. En esta parte se ubica la fuente de alimentación DC que proporciona la corriente al stack de forma controlada. También alberga el módulo controlador (PLC Siemens S7-1200), donde se ha programado y simulado toda la lógica de control definida previamente, además de servir como plataforma para las pruebas experimentales que se muestran en el siguiente apartado. Como se puede apreciar, el intercambiador de calor de placas para agua e hidrógeno, como parte del subsistema de enfriamiento, también se muestra en la Figura 3. 10 a,b.



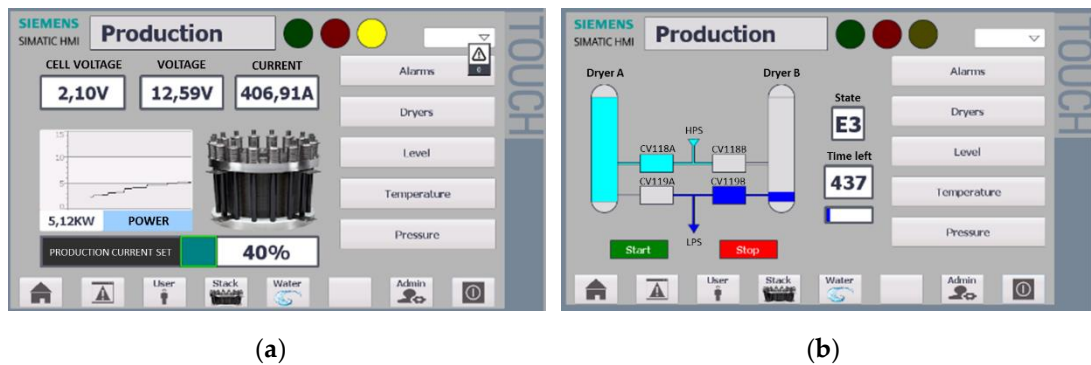
**Figura 3. 10.** Detalle de la implementación del electrolizador PEM: (a) subsistema de gestión de agua; (b) subsistema de hidrógeno; (c) subsistema de suministro de energía del stack, subsistema de control y toda la electrónica de potencia que necesita el electrolizador. (Laboratorio de Energías Renovables, Grupo de Investigación TEP-192, Universidad de Huelva, Suroeste de España).

### 3.4 Resultados experimentales

En este apartado se presentarán los resultados que muestran el correcto funcionamiento de la planta siguiendo la secuencia establecida por la lógica de control desarrollada. El funcionamiento de la planta es monitorizado por el software SCADA desarrollado. Para verificar experimentalmente el logro de los objetivos de diseño, se obtendrán mediante mediciones la característica IV y la producción de hidrógeno respecto al consumo de potencia del stack. Con el objetivo de mostrar toda la secuencia que sigue el sistema según la lógica de control desarrollada, se presentarán los resultados obtenidos de un ciclo de operación start-stop.

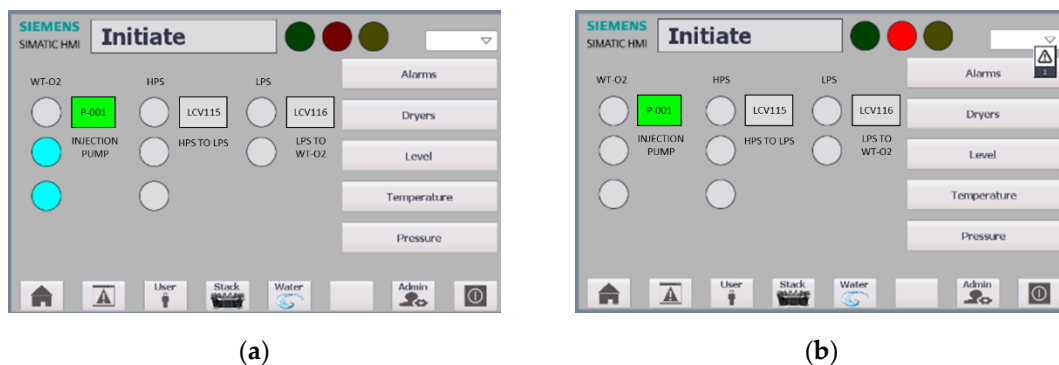
### 3.4.1 Interfaz de control de supervisión y adquisición de datos (SCADA)

La Figura 3. 11 muestra la pantalla de interfaz que refleja el subsistema de suministro de potencia eléctrica del stack y el funcionamiento del stack. Los parámetros eléctricos como el voltaje de la celda, el voltaje y la corriente del stack y la curva de potencia se pueden mostrar en la Figura 3. 11 a, mientras que el proceso de secado de hidrógeno mediante PSA se muestra en la Figura 3. 11 b.



**Figura 3. 11.** Interfaz de monitorización del subsistema de suministro de energía del stack; (b) Interfaz de monitorización de secadores PSA.

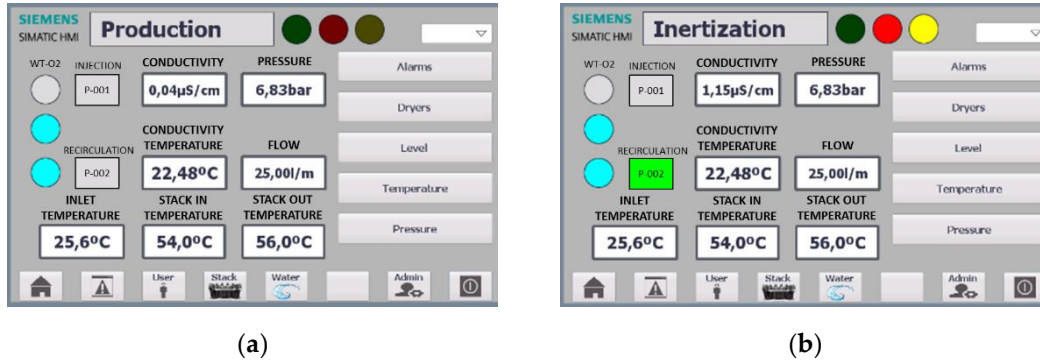
Respecto al subsistema de gestión del agua, la Figura 3. 12 muestra su interfaz de monitoreo. La Figura 3. 12 a muestra que el sistema ha arrancado desde un nivel bajo de agua en el tanque separador de oxígeno (WT-O2), por lo tanto, el controlador ha activado la bomba de inyección (P-001). En funcionamiento normal la bomba de inyección se desactiva y el nivel del agua comienza a bajar. En caso de que el nivel disminuya por debajo del mínimo permitido, el controlador detiene el electrolizador y avisa de ello mediante una alarma sonora y visual (en rojo en la pantalla), Figura 3. 12 b.



**Figura 3. 12.** Interfaz de monitorización del subsistema de gestión del agua: (a) funcionamiento normal; (b) alarma de bajo nivel.

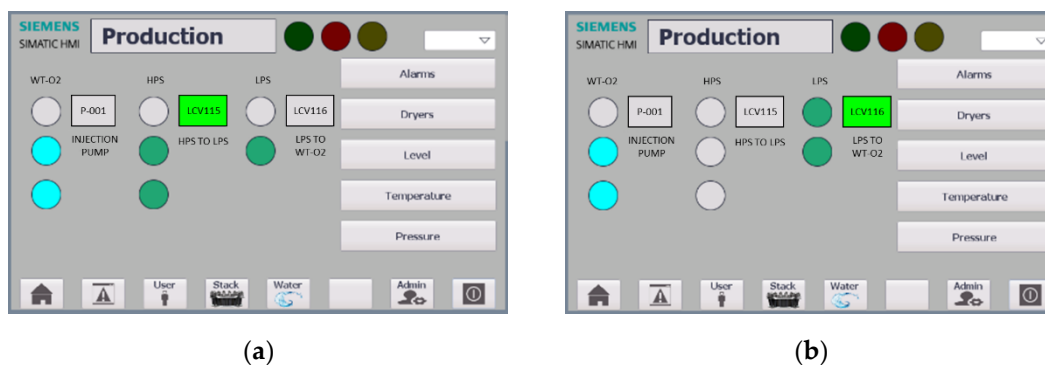
La interfaz de monitorización del subsistema de gestión del agua tiene más pantallas; por ejemplo, la Figura 3. 13 a muestra las mediciones de los parámetros físico-químicos del agua durante la producción de hidrógeno. En la Figura 3. 13 b

se muestra que el controlador ha detenido el electrolizador (estado de *Inertización*) debido a que la conductividad del agua es Tipo II, y activa la bomba de recirculación (P-002) y una alarma sonora y visual (en rojo en la pantalla) advierte sobre este fallo.



**Figura 3. 13.** Interfaz de monitorización del subsistema de gestión de agua: (a) parámetros físico-químicos; (b) alarma por alta conductividad.

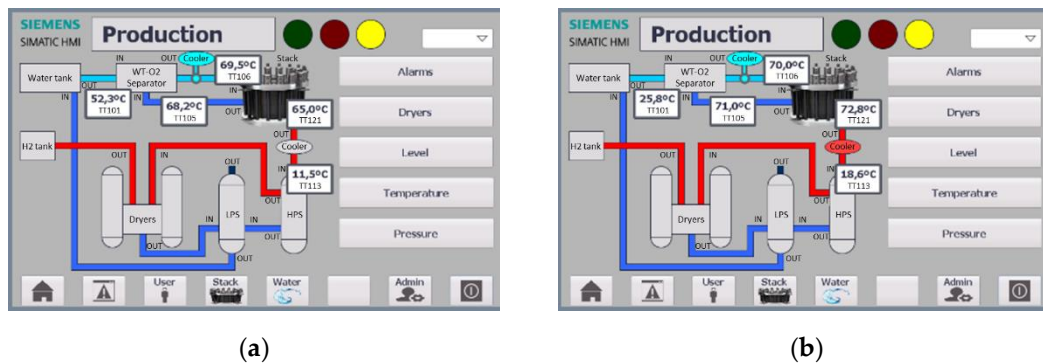
El subsistema de producción de hidrógeno es monitorizado a través de la interfaz software en la Figura 3. 14. La Figura 3. 14 a muestra que cuando el nivel de condensados en HPS llega al nivel medio, el controlador abre la válvula (LCV115) a LPS. Luego de esto, los condensados inician su paso hacia LPS, hasta alcanzar el nivel alto de LPS. En este momento es necesario esperar a que baje el nivel en HPS, y con esto la válvula de paso a LPS, para que se permita la apertura de la válvula de salida de LPS (LCV116), Figura 3. 14 b.



**Figura 3. 14.** Interfaz de monitorización del subsistema de producción de hidrógeno: (a) nivel medio en HPS, válvula (LCV115) abierta; (b) nivel alto en LPS, válvula (LCV116) abierta.

La Figura 3. 15 muestra la interfaz de monitorización del subsistema de enfriamiento. En caso de que la temperatura del flujo de agua hacia el stack (Figura 3. 15 a) o la temperatura del flujo de hidrógeno desde el stack (Figura 3. 15 b) aumente por encima del valor más alto permitido (68 °C para agua y 72 °C

para hidrógeno), se activa una alarma visual de aviso (en amarillo) y se pone en funcionamiento el respectivo intercambiador de calor mediante las válvulas (TCV106) y (TCV113) respectivamente.

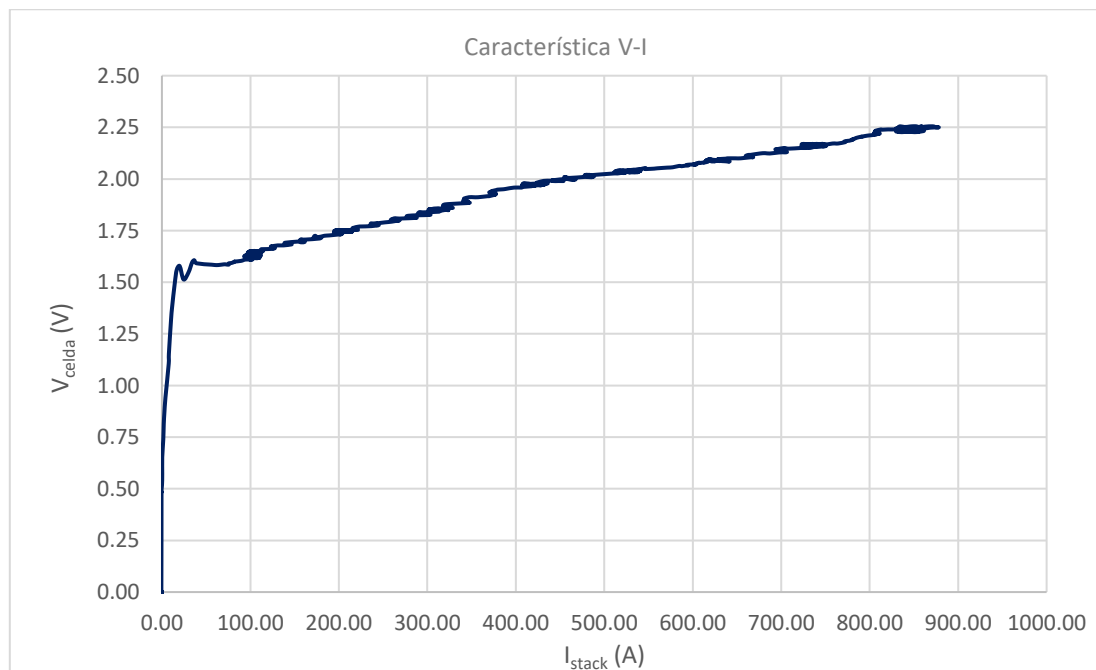


**Figura 3.15.** Interfaz de monitorización del subsistema de refrigeración: (a) advertencia por alta temperatura del agua; (b) aviso por alta temperatura del hidrógeno.

Una vez validada la lógica de control a través del sistema SCADA, el siguiente paso es operar el electrolizador PEM desarrollado, monitorizando su funcionamiento durante las diferentes fases del proceso.

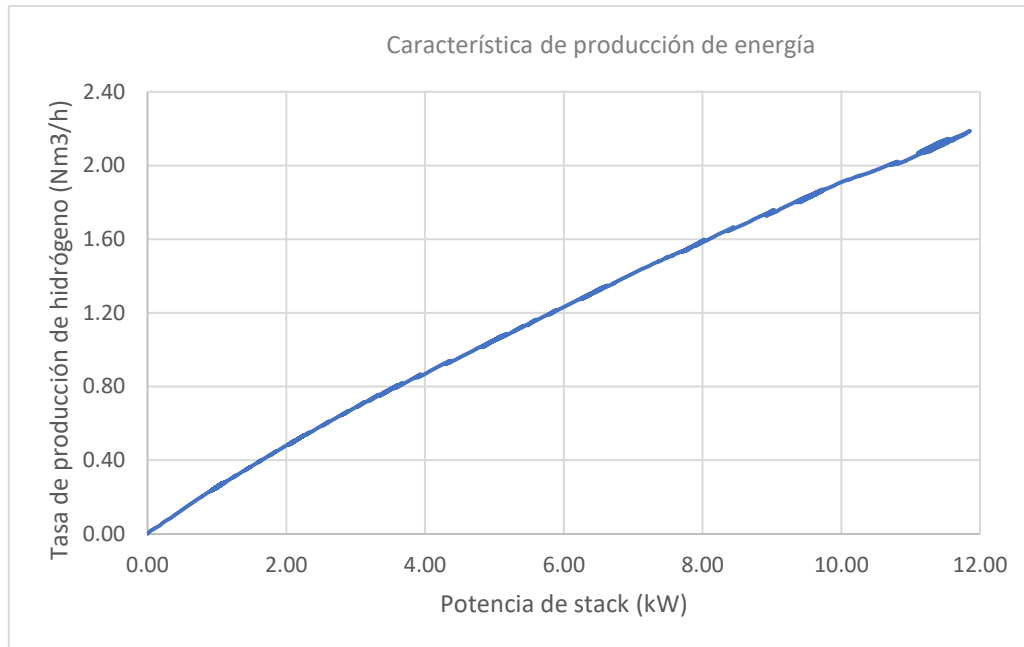
### 3.4.2 Caracterización del stack

La Figura 3.16 muestra el voltaje y la corriente de la celda durante la operación del stack hasta la corriente máxima permitida aplicada por la fuente de alimentación. Se verifica que la corriente máxima aplicada es próxima a 900 A, corriente máxima de diseño. El voltaje de electrólisis de la celda se obtiene experimentalmente con un valor de 1.6 V.



**Figura 3.16.** Resultados experimentales. Característica V-I de la celda PEM.

La relación entre el consumo de energía del stack y la tasa de producción de hidrógeno se muestra en la Figura 3. 17. Se verifica una tasa de producción máxima de  $2.2 \text{ Nm}^3/\text{h}$  con un consumo de energía máximo de  $11.8 \text{ kW}$ , todavía en torno a los  $10 \text{ kW}$  considerados de diseño.

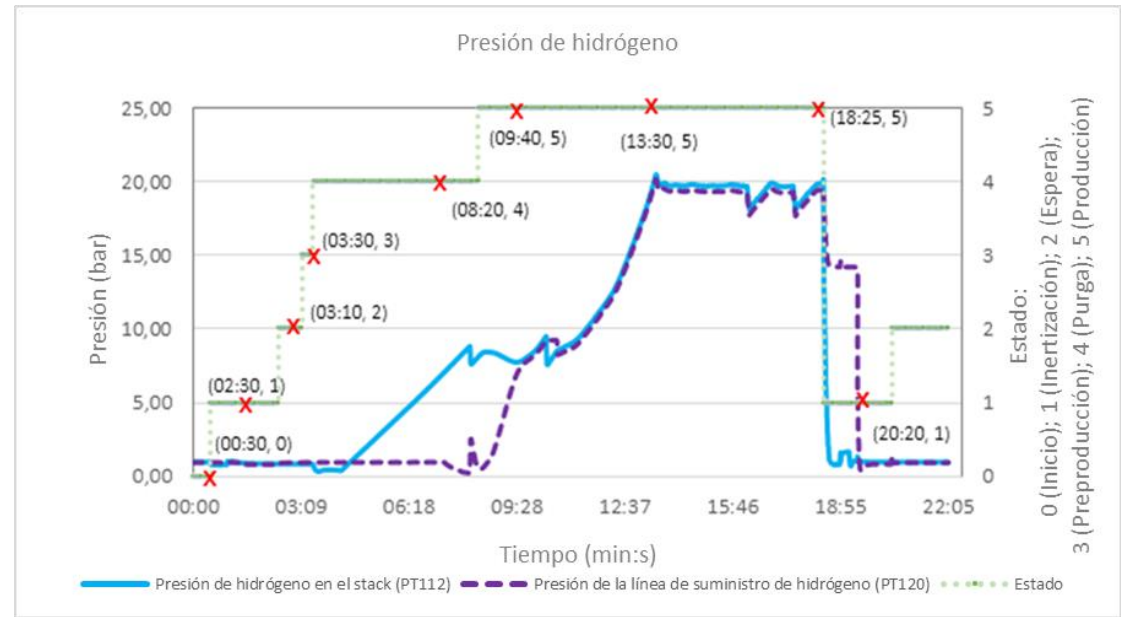


**Figura 3. 17.** Resultados experimentales. Relación entre el consumo de potencia del stack y la tasa de producción de hidrógeno.

### 3.4.3 Ciclo de funcionamiento start-stop. Ensayo experimental

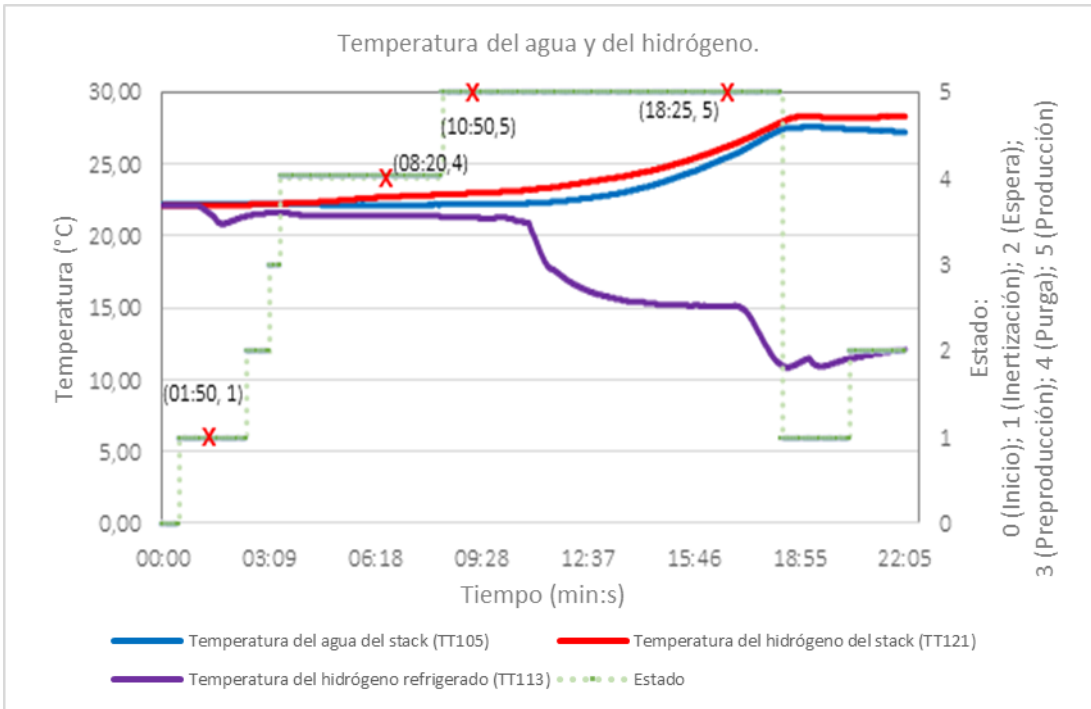
En esta segunda parte, el electrolizador PEM se somete a un ciclo operativo start-stop con el objetivo de mostrar la secuencia completa de estados descritos en la Figura 3. 9. La Figura 3. 18 muestra la respuesta de la presión del hidrógeno en dos puntos diferentes de la línea de hidrógeno. La primera es la presión obtenida directamente en la salida del stack (consulte el transductor de presión (PT112) en la salida del stack en la Figura 3. 4) y la segunda se refiere a la presión obtenida al final de la línea de salida de hidrógeno (consulte el transductor de presión (PT120) en la línea de salida de hidrógeno en la Figura 3. 4).





**Figura 3. 18.** Resultados experimentales. Evolución de la presión de la línea de hidrógeno durante un ciclo start-stop.

Además, se ha medido la temperatura en la entrada de agua del stack (ver el transductor de temperatura (TT105) en la Figura 3. 4), la temperatura del flujo de hidrógeno que sale del stack (transductor de temperatura (TT121) en la Figura 3. 4) y la temperatura del flujo de hidrógeno después de la fase de enfriamiento, antes del HPS (ver transductor de temperatura (TT113) en la Figura 3. 4). Los resultados se muestran en la Figura 3. 19.



**Figura 3. 19.** Resultados experimentales. Evolución de la temperatura del agua y del hidrógeno durante un ciclo start-stop.

Finalmente, basándose en resultados experimentales, es posible calcular la eficiencia real del stack aplicando la Ecuación (7),

$$\eta_{stack} = \frac{P_{H2}}{P_{elec}} \quad (7)$$

donde:

$\eta_{stack}$  es la eficiencia del stack

$P_{H2}$  es la potencia producida en forma de hidrógeno (W)

$P_{elec}$  es la potencia eléctrica consumida por el electrolizador (W)

La potencia producida en forma de hidrógeno,  $P_{H2}$ , se puede expresar como la Ecuación (8):

$$P_{H2} = \dot{m}_{H2\_stack} \cdot HV_{H2} \quad (8)$$

donde:

$HV_{H2}$  es el poder calorífico del hidrógeno (J/kg)

$\dot{m}_{H2\_stack}$  es el ratio de masa de hidrógeno del stack (kg/s)

Y el ratio de masa se obtiene de la Ecuación (9):

$$\dot{m}_{H2\_stack} = MM_{H2} \cdot \dot{n}_{H2\_stack} \quad (9)$$

donde:

$MM_{H2}$  es la masa molar del hidrógeno ( $2 \cdot 10^{-3}$  kg/mol)

$\dot{n}_{H2\_stack}$  es el ratio molar de hidrógeno del stack (kg/s)

El ratio molar de hidrógeno del stack,  $\dot{n}_{H2\_stack}$ , se puede calcular a partir de la ley de Faraday, Ecuación (10):

$$\dot{n}_{H2\_stack} = N_{cells} \frac{I_{stack}}{2F} \quad (10)$$

donde:

$F$  es la constante de Faraday (96485 A·s/mol)

$I_{stack}$  es la corriente del stack (A)

$N_{cells}$  es el número de celdas del stack (6)

Por otro lado, la energía eléctrica consumida por el stack,  $P_{elec}$ , se puede expresar como la Ecuación (11):

$$P_{elec} = V_{stack} \cdot I_{stack} \quad (11)$$

donde:

$I_{stack}$  es la corriente del stack (A)

$V_{stack}$  es la tensión del stack (V)

Y la tensión del stack,  $V_{stack}$ , es la suma de la tensión de celda, Ecuación (12):

$$V_{stack} = N_{cells} \cdot V_{cell} \quad (12)$$

donde:

$N_{cell}$  es el número de celdas que componen el stack

$V_{cell}$  es la tensión de celda (V)



Por lo tanto, teniendo en cuenta las expresiones (8)–(12) en la expresión (7), la eficiencia del stack da como resultado la Ecuación (13)::

$$\eta_{stack} = \frac{MM_{H_2} \cdot HV_{H_2}}{2F \cdot V_{cell}} \quad (13)$$

Para obtener el valor numérico de eficiencia, el punto de funcionamiento del stack en máxima producción durante las pruebas experimentales y las propiedades del hidrógeno son:

$HHV_{H_2}$  (poder calorífico superior del hidrógeno) =  $141.86 \cdot 10^6$  J/kg

$LHV_{H_2}$  (poder calorífico inferior del hidrógeno) =  $120.86 \cdot 10^6$  J/kg

$V_{cell} = 1.6$  V (valor experimental)

Por lo tanto, la eficiencia del stack de electrólisis PEM aumenta hasta el 91% en el mejor de los casos ( $HHV_{H_2}$ ) y no es inferior al 77% ( $LHV_{H_2}$ ).

Para obtener también la eficiencia real del sistema, la potencia generada en forma de hidrógeno,  $P_{H_2}$  (teóricamente dada por (8)) y la potencia eléctrica consumida por el stack,  $P_{elec}$  (teóricamente dado por (11)) se obtienen utilizando datos experimentales. Teniendo en cuenta que el consumo de energía auxiliar es de 1.25 kW,  $P_{Aux}$ , la eficiencia del sistema se puede calcular utilizando la Ecuación (14), como se muestra en la Figura 3. 20.

$$\eta_{system} = \frac{P_{H_2}}{P_{elec} + P_{Aux}} \quad (14)$$

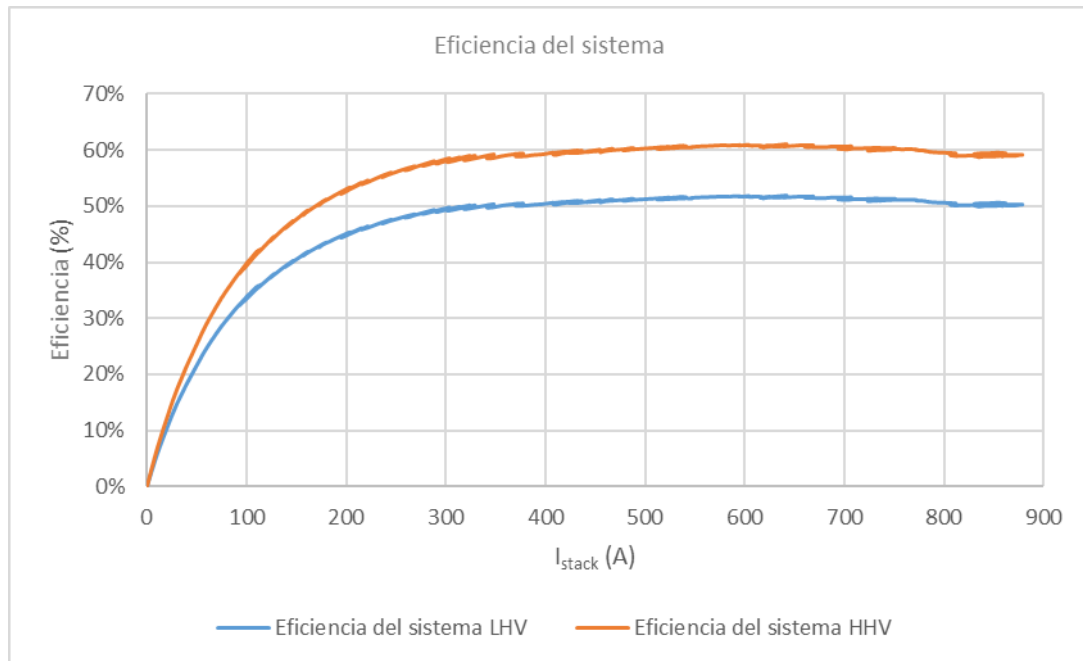


Figura 3. 20. Resultados experimentales. Eficiencia del electrolizador PEM.

### 3.5 Discusión

Con base en los resultados obtenidos de la interfaz SCADA, la Figura 3. 11, Figura 3. 12, Figura 3. 13, Figura 3. 14 y Figura 3. 15 muestran el correcto funcionamiento de los cuatro subsistemas que conforman el BoP del electrolizador PEM desarrollado. Respecto al subsistema de gestión de agua, la lógica de control desarrollada se garantiza mediante la bomba de inyección (P-001), la bomba de recirculación (P-002) y el nivel de agua en el tanque separador de oxígeno se encuentra dentro del rango permitido (Figura 3. 12), así como el flujo de agua, temperatura, presión y conductividad (Figura 3. 13) durante el proceso productivo.

Por otro lado, en relación al subsistema de producción de hidrógeno, el controlador rastrea los niveles en los separadores de presión (HPS y LPS) (Figura 3. 14), actuando sobre las electroválvulas (LCV115 y LCV116) que se comunican con ambos separadores y con el separador de oxígeno. Además, la interfaz de monitorización muestra el funcionamiento del subsistema de enfriamiento. Cuando los flujos de agua o hidrógeno alcanzan los valores de temperatura más altos permitidos, se activa el subsistema de enfriamiento (Figura 3. 15).

La curva V-I, Figura 3. 16 verifica que el sistema funcione dentro del rango de corriente indicado a nivel de celdas, y a través de ella se obtiene el voltaje de electrólisis para realizar los cálculos de eficiencia del stack. En la curva que relaciona la potencia del stack y la tasa de producción de hidrógeno (Figura 3. 17), se verifica la producción máxima del diseño y un consumo máximo cercano al esperado.

En la segunda parte de la prueba experimental, la Figura 3. 18 muestra los procesos por los que pasa el sistema durante un ciclo de arranque-parada. En la primera fase del estado *Inicio*, los valores de presión se sitúan en torno a 1 bar. Cuando el usuario presiona el botón de inertización y comienza el estado *de Inertización* (Figura 3. 18, coordenada (00:30)). Cuando el sistema completa una *Inertización* exitosa (Figura 3. 18, coordenada (02:30, 1)), pasa al estado *de Espera*.

Al presionar el botón de producción, el equipo pasa rápidamente a la etapa *de Preproducción* (Figura 3. 18, coordenada (03:10, 3)), ya que rápidamente se alcanzan las condiciones adecuadas en el subsistema de agua para iniciar el proceso de electrólisis. Esto toma unos pocos segundos, y en el tiempo 03:30, se alcanza el estado de *Purga*. En este estado, la presión de hidrógeno a la salida del stack comienza a aumentar hasta 9 bar (Figura 3. 18, coordenada (08:20, 4)). el sistema entra en estado de *Producción* y el hidrógeno fluye hacia la etapa de secado, debido a la apertura de las electroválvulas (CV118 y CV119) que comunican HPS con los secadores PSA, se produce un pequeño pico de caída de

presión en el flujo de hidrógeno que sale del stack. En la etapa de *producción* ambas presiones se igualan (Figura 3. 18, hora 09:40) y sus valores coinciden durante todo el proceso productivo, una vez alcanzada la presión máxima establecida de 20 bar (Figura 3. 18, coordenada (13:30, 4)), el hidrógeno está listo para ser entregado y almacenado en un tanque de almacenamiento externo. Se puede deducir que el tiempo de presurización es de 10 min (13:30–03:30), desde el estado *Purga* hasta *Producción*. Durante el proceso productivo es posible observar pequeñas caídas de presión puntuales, que son las que se producen debido a la operación de la etapa de secado del PSA. Los secadores acumulan la humedad del hidrógeno en su fase final, y periódicamente lo purgan al exterior. Al ser un proceso a presión, sin el uso de elementos térmicos, una pequeña porción (1.6 bar) de la presión del hidrógeno de producción se utiliza para purgar la humedad, motivo por el cual se producen caídas de presión instantáneas. Para realizar el apagado controlado de la planta, el usuario presiona el botón de standby y ésta se detiene en el estado de *Inertización* (Figura 3. 18, coordenada (18:25, 5)), para purgar el hidrógeno de las tuberías con el uso de nitrógeno. Este proceso tiene dos fases: en primer lugar, la purga de la salida del stack y, en segundo lugar, la purga de la línea de salida de hidrógeno. Una vez completada la *Inertización*, el electrolizador PEM se mantiene en estado de *Standby* (Figura 3. 18, coordenada (20:20, 1)), con el hidrógeno despresurizado y listo para reiniciar el proceso o por el contrario, para ser desconectado.

De manera similar a la presión del flujo de hidrógeno, la Figura 3. 19 permite el seguimiento de la temperatura del flujo de agua y hidrógeno. La temperatura inicial en el estado *Inicio* es de 22 °C, correspondiente a la temperatura ambiente. En el estado de *Inertización* se observa cómo hay una pequeña caída en la temperatura del hidrógeno enfriado (Figura 3. 19, coordenada (01:50, 1)), esto se debe al funcionamiento del subsistema de enfriamiento. Dado que la temperatura del flujo de hidrógeno en la salida del stack está dentro del rango permitido, la refrigeración se desactiva y el valor de temperatura se estabiliza nuevamente. Durante el estado de *Purga*, los valores de temperatura del agua y el hidrógeno aumentan suavemente hasta el estado de *Producción* (Figura 3. 19, coordenada (08:20, 4)), donde las pendientes de la curva de temperatura comienzan a aumentar. En el tiempo 10:50, se advierte al controlador que es necesario enfriar la temperatura del flujo de hidrógeno y activa el subsistema de enfriamiento. Luego, la temperatura del flujo de hidrógeno después de la fase de enfriamiento disminuye hasta estabilizarse a 15 °C. A partir de este momento, la lógica de control desarrollada garantiza que el subsistema de refrigeración mantenga la temperatura del hidrógeno a 15 °C durante todo el estado de *Producción*. Cuando el usuario presiona el botón de espera, el estado de *Producción* finaliza (Figura 3. 19, coordenada (18:25, 4)) y el sistema entra en el estado de *Inertización*. Como consecuencia de apagar el

sistema, las temperaturas del flujo de agua e hidrógeno se establecen a la temperatura ambiente y se desactiva el subsistema de enfriamiento.

Finalmente, en la Tabla 3. 6 se muestra un resumen de las principales características del electrolizador PEM desarrollado.

*Tabla 3. 6. Principales características del electrolizador PEM desarrollado*

| Parámetro                              | Valor                                                           |
|----------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|
| Sostenibilidad                         | Fuente de alimentación 100% renovable                           |
| Consumo de potencia del stack          | 10 kWe (producción máxima teórica)                              |
| Rango operativo                        | 11.8 kWe (valor experimental)<br>0–100%                         |
| Consumo auxiliar                       | 1.25 kW                                                         |
| Eficiencia del stack                   | 77–91%                                                          |
| Eficiencia del electrolizador          | 52–61%                                                          |
| Tasa de producción de hidrógeno        | 0–2.2 Nm <sup>3</sup> /h                                        |
| Tiempo de presurización (a 20 bar)     | 10:00 (mm:ss)                                                   |
| Rango de temperatura de funcionamiento | <68 °C (flujo de agua)<br><72 °C (flujo de hidrógeno)           |
| Consumo de agua                        | 1.8 l/h                                                         |
|                                        | 1 μScm <sup>-1</sup> < conductividad < 0.056 μScm <sup>-1</sup> |

### 3.6 Conclusiones

Este capítulo ha descrito el diseño, implementación y experimentación práctica de un electrolizador PEM de tamaño mediano para la producción de hidrógeno presurizado, a partir de agua y energía eléctrica (a ser posible renovable, como en nuestro caso). Desde un stack comercial, la clave para conseguir su mejor rendimiento ha sido el diseño óptimo del BoP, prestando especial atención a los subsistemas que lo componen: el subsistema de suministro de energía del stack, el subsistema de gestión del agua, el subsistema de producción de hidrógeno, el subsistema de refrigeración y el subsistema de control. En base a esto se ha desarrollado la lógica de control bajo el criterio de garantizar una operación eficiente y segura. Para ello, cada subsistema ha requerido su propia lógica de control según las especificaciones técnicas de la planta. Además, la lógica de control de los cuatro subsistemas se ha integrado en la secuencia de estados operativos que gobierna el desempeño del electrolizador.

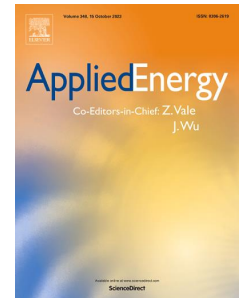
Los resultados experimentales obtenidos validan la lógica de control en varios casos operativos, incluidos casos de advertencia y fallo. Además, los resultados experimentales muestran un correcto funcionamiento en todos los estados de la planta. Para comprobarlos se ha analizado la evolución de la presión y temperatura del flujo de hidrógeno así como la temperatura del agua. Comparando el electrolizador desarrollado con los encontrados en la literatura científica, el primero se caracteriza por su alta eficiencia de stack (>77%)

y bajo tiempo de presurización (10 min) sin compresor externo. Esta característica aumenta la eficiencia global, reduciendo el consumo de auxiliares. Por otro lado, la densidad de corriente de  $3 \text{ A/cm}^2$  también diferencia el diseño propuesto, ya que la densidad de corriente típica revisada en la literatura oscila entre 1 y  $2 \text{ A/cm}^2$ ; esto permite alcanzar altas tasas de producción de hidrógeno con un voltaje de celda bajo. La última mejora del BoP propuesto con respecto a la revisión de la literatura es el enfriamiento por hidrógeno, ubicado en la salida de hidrógeno del stack. Por tanto, la primera etapa del separador de gases (HPS) recibe más agua condensada, por lo que el secado del hidrógeno es más eficiente desde su primera fase.

En conclusión, se ha demostrado la capacidad de la planta de electrólisis PEM desarrollada en cuanto a su tasa de producción, amplio rango de potencia operativa, reducido tiempo de presurización y alta eficiencia.



## Capítulo 4. Análisis experimental de los efectos de un banco de supercondensadores en una microrred basada en fuentes de energía renovable



| Palabras clave                                                                                                                                                                                                                                          | Resumen                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p>Microrred basada en fuentes renovables de bus DC de alta tensión</p> <p>Sistema de almacenamiento de energía</p> <p>Banco de supercondensadores</p> <p>Estabilidad de la microrred</p> <p>Vida útil de las baterías</p> <p>Eliminación de rizado</p> | <p>Este capítulo presenta un análisis experimental exhaustivo sobre la influencia de los bancos de supercondensadores como sistema de almacenamiento de energía (ESS, en inglés energy storage system) en microrredes basadas en fuentes de energía renovables (RES, en inglés renewable energy source) con bus DC de alto voltaje. El análisis incluye una comparación entre el rendimiento de la microrred soportado por ESS convencionales como baterías (plomo-ácido e iones de litio) y en hibridación con supercondensadores. Para ello, se lleva a cabo el diseño, desarrollo, integración y prueba de un banco de supercondensadores conectado a una microrred basada en RES existente. Los resultados del estudio demuestran una respuesta dinámica más suave de la microrred, una gestión de energía más eficiente y flexible, mayor estabilidad de voltaje, mayor vida útil del banco de baterías y protección operativa de los equipos afectados por picos de corriente. Por supuesto, esto se logra si el sistema de control de la microrred es capaz de optimizar el funcionamiento de cada elemento que conforma el ESS. La disponibilidad de más grados de libertad en el ESS permite configurar diferentes estrategias de control en la microrred que, como se verá, están completamente condicionadas según los elementos del ESS que entran en juego.</p> |

### Lista de acrónimos y símbolos

|                  |                                                                                        |
|------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|
| DAQ:             | Sistema de adquisición de datos (Data acquisition system)                              |
| ESS:             | Sistema de almacenamiento de energía (Energy storage system)                           |
| EV:              | Vehículo eléctrico                                                                     |
| $I_{max\ avg}$ : | Corriente promedio máxima                                                              |
| INTA:            | Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial                                             |
| LABB:            | Banco de baterías de plomo-ácido (Lead-acid battery bank)                              |
| LIBB:            | Banco de baterías de iones de litio (Lithium-ion battery bank)                         |
| MEG:             | Red eléctrica principal (Main electricity grid)                                        |
| MPPT:            | Seguimiento del punto de máxima potencia (Maximum power point tracking)                |
| SCADA:           | Supervisión, control y adquisición de datos (Supervisory control and data acquisition) |
| SCB:             | Banco de supercondensadores (Supercapacitors bank)                                     |
| PV:              | Fotovoltaica (Photovoltaic)                                                            |
| RES:             | Fuente de energía renovable (Renewable energy source)                                  |
| Q:               | Carga eléctrica                                                                        |
| $V_{SCB_{max}}$  | Tensión máxima de trabajo del banco de supercondensadores                              |

|                      |                                                  |
|----------------------|--------------------------------------------------|
| $I_{\max avg}$       | Corriente máxima promedio                        |
| $P_{\max}$           | Potencia máxima promedio                         |
| $V_{\min}$           | Límite inferior de tensión                       |
| $V_{\text{module}}$  | Tensión por módulo                               |
| $n_{\text{modules}}$ | Número de módulos                                |
| $V_{DCbus\_max}$     | Tensión máxima del bus de la microrred           |
| $C_{SCB}$            | Capacitancia del banco de supercondensadores     |
| $C_{\text{module}}$  | Capacitancia por modulo                          |
| $E_{SCB}$            | Energía del banco de supercondensadores          |
| $E_{\text{module}}$  | Energía por módulo                               |
| $P_{MEG}$            | Potencia de la red eléctrica principal           |
| $P_{LABB}$           | Potencia del banco de baterías de plomo-ácido    |
| $P_{LIBB}$           | Potencia del banco de baterías de iones de litio |
| $P_{SCB}$            | Potencia del banco de supercondensadores         |

## 4.1 Introducción

### 4.1.1 Planteamiento del problema y motivación

La importancia de la transición hacia un escenario energético más limpio está respaldada por acuerdos globales como el Pacto Verde Europeo, el New Deal Verde de Estados Unidos y el Acuerdo de París [324]–[326]. Aunque hoy las energías renovables aún no tienen la capacidad de sustituir inmediatamente a los combustibles fósiles para producir toda la energía eléctrica que el mundo necesita, es crucial lograr una transición sostenible lo más rápido posible para garantizar gradualmente el suministro eléctrico que requiere la industria, el transporte y la sociedad.

En este contexto, la energía solar y la eólica destacan entre las principales protagonistas de las energías renovables [327]–[329]. Sin embargo, su carácter intermitente requiere sistemas de almacenamiento de energía (ESS, en inglés *energy storage system*) que aseguren el suministro requerido en cualquier momento, los 365 días del año. Esto, por el momento, aún no se ha resuelto en redes de alta potencia con muchos usuarios, pero ya existen soluciones prometedoras para microrredes [330]–[332].

Una microrred es una red eléctrica distribuida (o descentralizada) basada en diversas fuentes de energía que operan en paralelo o de forma autónoma de la red eléctrica principal (MEG, en inglés *main electricity grid*). Las microrredes son capaces de abastecer a los usuarios de forma local, ya que cuentan con los mecanismos necesarios para generar, almacenar, distribuir y regular el flujo eléctrico. Por lo tanto, son una solución ideal para integrar recursos de energía renovable (RES, en inglés *renewable energy source*).

En general, una microrred incluye RES, ESS, acondicionadores de energía para administrar la energía y la carga de los usuarios. La microrred puede operar

conectada (de forma controlable) a la MEG o no, en cuyo caso se dice que está aislada [15], [333]–[335].

La estabilidad y flexibilidad de las microrredes basadas en energías renovables, frente a las variaciones de la oferta y la demanda, dependen en gran medida de los ESS. Entre los tipos de almacenamiento disponibles, y dependiendo de la escala de tiempo y tamaño requerido, se destaca el uso de baterías, ya que constituyen un almacenamiento eléctrico directo bidireccional (entra y sale corriente), ampliamente establecido [36], [336].

La penetración de las redes renovables en las redes de transporte/distribución implica un acoplamiento constante entre los sistemas de DC y AC, lo que implica un aumento significativo del riesgo operativo en toda la red eléctrica. Para mitigar esto, [337] desarrolla un modelo de evaluación de riesgos y un método de aversión al riesgo para utilizar completamente microrredes DC flexibles. En [338] se realiza un enfoque basado en escenarios para analizar las incertidumbres del sistema de red, como la demanda y la intermitencia de las fuentes renovables. El problema de las incertidumbres debidas a los acoplamientos entre redes distribuidas y redes de transporte se analiza nuevamente en [339], esta vez centrándose en entornos urbanos, destacando el problema especial causado por el crecimiento exponencial de los coches eléctricos.

Con respecto a los dispositivos ESS, en una microrred sustentada por un bus DC, donde se requiere un rango de voltaje de operación estrecho, las baterías pueden almacenar una gran cantidad de energía y mantener estable el valor del bus de voltaje de la microrred [340]. Los importantes avances que se están produciendo a nivel tecnológico en baterías van asociados a una reducción del coste, un aumento de la energía específica y una mejora del rendimiento, lo que conlleva una mayor implementación en aplicaciones energéticas móviles y estacionarias. Sin embargo, debido a las limitaciones en términos de potencia específica en las baterías, cada vez se proponen más sistemas de almacenamiento en microrredes, como los supercondensadores, para mejorar el manejo de los picos de potencia [341]. Mientras que los transitorios de mediano plazo se pueden abordar con baterías de alta energía específica, los transitorios de corto plazo se abordan más adecuadamente con supercondensadores de alta potencia específica [342]. Los supercondensadores proporcionan estabilidad de voltaje amortiguando picos y rizados tanto en cargas como en fuentes. Los supercondensadores también brindan flexibilidad, ya que, con una gestión adecuada, la microrred se adapta mejor a las fuentes y demandas en un rango de corriente más amplio [343].



#### 4.1.2 Revisión del estado del arte

Los dispositivos de almacenamiento de respuesta más rápida, como los supercondensadores, también pueden contribuir a aumentar la vida útil de las baterías, ya que la integración de los supercondensadores reduce los picos de corriente durante la carga y descarga de las baterías. En el caso de las baterías de plomo-ácido, durante la carga y descarga se pueden producir picos de corriente elevados, con consecuencias irreversibles sobre las mismas [344]. Esto incluye sulfatación, estrés mecánico, oxidación, estratificación y obviamente pérdida de capacidad antes de su deterioro irreversible [345]–[348]. Esta pérdida de capacidad de las baterías implica que el resto de los equipos de la microrred tengan que activarse más veces, reduciendo en consecuencia su vida útil. Un banco de baterías de gran tamaño podría favorecer la longevidad de la microrred [349], así como el equilibrio de las diferentes cadenas de baterías [350]. Pero por el contrario, esto implica una mayor inversión y no resuelve los efectos negativos que se producen en situaciones de picos actuales. Por lo tanto, una combinación adecuada de batería y banco de supercondensadores (SCB, en inglés supercapacitors bank) puede mejorar el rendimiento de la microrred [351]. La Tabla 4. 1 muestra que los supercondensadores siguen siendo una tecnología costosa, pero son más duraderos que las baterías, en particular las de plomo-ácido, y, sobre todo, no tienen rival en cargas y descargas ultrarrápidas.

**Tabla 4. 1.** Comparación de las aportaciones del trabajo de investigación con respecto a la bibliografía revisada.

| Dispositivo de almacenamiento | Energía específica (Wh/kg) | Potencia específica (W/kg) | Tiempo de respuesta (ms) | Eficiencia (%) | Ciclos                           | Potencia nominal típica | Coste energético (€/kWh) | Coste de potencia (€/kW) | Ref.        |
|-------------------------------|----------------------------|----------------------------|--------------------------|----------------|----------------------------------|-------------------------|--------------------------|--------------------------|-------------|
| Baterías de plomo ácido       | 20-50                      | 25-300                     | 30-100                   | 60-90          | 200-2000                         | 50 kW-30MW              | 50-400                   | 300-600                  | [352]–[359] |
| Baterías de iones de litio    | 75-250                     | 100-450                    | 30-100                   | 70-100         | 10 <sup>3</sup> -10 <sup>4</sup> | 10kW-10MW               | 150-2000                 | 1200-4000                | [352]–[359] |
| Supercondensadores            | 0.2-15                     | 100-5000                   | 5-10                     | 80-100         | <10 <sup>6</sup>                 | 10kW-1MW                | 300-2000                 | 100-300                  | [352]–[359] |

#### 4.1.3 Objetivos y contribuciones

Este capítulo proporciona un alto nivel de detalle experimental sobre los efectos proporcionados por supercondensadores hibridados con otros ESS, como elementos de una microrred real, conectados a un bus DC de alto voltaje. Los retos de este trabajo tienen que ver con las limitaciones y distorsiones observadas en una microrred real y cómo solucionarlas, también de forma real, mediante el uso de supercondensadores. La literatura está llena de modelos y simulaciones,

lo que por supuesto es necesario, pero faltan soluciones reales, probadas y útiles. En la Tabla 4. 2 se muestran algunos de los principales estudios encontrados sobre la conexión de supercondensadores a microrredes y cómo influyen en su estabilidad; [360]–[364] presentan resultados de simulación y [365], [366] resultados de análisis matemáticos. Hay algunos estudios más de estos dos tipos presentes en la literatura, sin embargo, hay muy pocos análisis experimentales en microrredes reales. De hecho, los autores sólo han podido encontrar dos relevantes, y a nivel de laboratorio. En [367] en una microrred con bus de CA y en [368] en una microrred con bus DC de bajo voltaje (48 V). Este capítulo intenta contribuir a la limitada literatura disponible sobre los análisis experimentales del comportamiento del SCB en microrredes totalmente operativas. Para apreciar la novedad y características singulares de este trabajo, en la última fila de la Tabla 4. 2 se presenta la propuesta de la Tesis. En concreto, se estudia y demuestra experimentalmente los efectos de un SCB conectado a una microrred configurada en base a un bus de 400 VDC con 25 kW de rango de potencia media. Para ello, se evaluará el desempeño de la microrred en diferentes modos de operación. Durante las pruebas, se monitorizan y analizan el voltaje y las corrientes de todos los elementos. El correcto dimensionamiento del SCB, las pruebas con él y el análisis de los resultados son los principales objetivos de este trabajo. El contexto real en el que se aplica este estudio, los rangos funcionales y las interesantes conclusiones experimentales que se desprenden son aplicables a otras microrredes y pueden ser de interés tanto para investigadores como para tecnólogos.

**Tabla 4. 2.** Contribución de los autores respecto a la revisión de la literatura.

| Ref.                  | Topología del bus | Tensión del bus | Topología de supercondensador                     | Tipo de análisis | Variables medidas                                                                                   | Análisis de transitorios cortos |
|-----------------------|-------------------|-----------------|---------------------------------------------------|------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------|
| [360]                 | DC                | -               | Acoplamiento directo                              | Simulación       | 2 ( $I_{battery}$ , $V_{battery}$ )                                                                 | No                              |
| [361]                 | AC                | -               | Acoplamiento directo                              | Simulación       | 4 ( $P_{inverters\ 1,2,3}$ , $V_{SCB}$ )                                                            | Sí                              |
| [362]                 | AC                | -               | Almacenamiento fotovoltaico DC/DC                 | Simulación       | 5 ( $P_{grids\ 1,3}$ , $P_{SCB}$ , $V_{bus}$ , $f$ )                                                | No                              |
| [363]                 | AC                | -               | Paralelo a la generación de turbinas eólicas (WT) | Simulación       | 4 ( $P_{bus}$ , $V_{bus}$ , $V_{WT}$ , $I_{WT}$ )                                                   | No                              |
| [364]                 | AC/DC             | -               | -                                                 | Simulación       | 6 ( $V_{converters\ 1,2,3}$ , $I_{converters\ 1,2,3}$ )                                             | No                              |
| [365]                 | DC                | 50              | -                                                 | Matemático       | 2 (Máx. retraso, coste total)                                                                       | No                              |
| [366]                 | DC                | 400             | -                                                 | Matemático       | 2 (Delay, Tendency)                                                                                 | No                              |
| [367]                 | AC                | 400             | Convertidor DC/AC                                 | Experimental     | 2 ( $V_{bus}$ , $I_{bus}$ )                                                                         | Sí                              |
| [368]                 | DC                | 48              | Acoplamiento directo                              | Experimental     | 8 ( $V_{bus}$ , $V_{SCB}$ , $V_{battery}$ , $V_{PV}$ , $I_{SCB}$ , $I_{battery}$ , $I_{PV}$ , $f$ ) | No                              |
| Propuesta de la Tesis | DC                | 400             | Acoplamiento directo                              | Experimental     | 6 ( $V_{bus}$ , $I_{SCB}$ , $I_{LABB}$ , $I_{LIBB}$ , $I_{PV}$ , $I_{DC/AC}$ )                      | Sí                              |

Este capítulo está estructurado de la siguiente manera, en la Sección 4.2 se describen los materiales y el método utilizado en la experimentación: implementación de microrred, diseño del SCB y procedimiento de pruebas. En la Sección 4.3 se muestran los resultados de las diferentes pruebas realizadas, que se discuten en profundidad en la Sección 4.4. Finalmente, el capítulo se completa con la Sección 4.5 que recoge las principales conclusiones de este estudio.

## 4.2 Materiales y métodos

### 4.2.1 Descripción de la microrred experimental

La microrred a mejorar con la conexión de un SCB se muestra en la Figura 4. 1. Esta microrred, antes de la conexión del SCB, ya se encontraba en pleno funcionamiento y en uso. El conjunto de elementos disponibles y la capacidad de interconexión de la microrred permiten estudiar diferentes perfiles de consumo, como el residencial, por ejemplo. En este caso, la microrred puede abastecer la demanda del edificio junto con un punto de carga de vehículos eléctricos. Previo a la conexión del SCB a toda la microrred, se realizarán una serie de pruebas con varios elementos de la misma.

La microrred abastece parte del laboratorio de energía del Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial (INTA) en “El Arenosillo” (Huelva, SO de España) [369]. Se trata de un sistema híbrido que combina, a través de un bus DC de alta tensión, fuentes renovables como la fotovoltaica (PV) y la eólica, con sistemas de almacenamiento de energía, como las baterías. Para aumentar el grado de hibridación de la microrred se incorpora un sistema completo de hidrógeno (producción mediante electrolizadores, almacenamiento en forma de gas presurizado e hidruros metálicos y utilización mediante pilas de combustible). El bus DC puede intercambiar energía con la MEG (trifásico 400 VAC, 50 Hz) a través de un convertidor DC/AC bidireccional, y suministrar energía al monofásico 230 VAC, 50 Hz a través de otro convertidor DC/AC.

El ESS actual de la microrred está compuesto por un banco de baterías de plomo-ácido, en inglés lead-acid battery bank, LABB (36 kWh), y un banco de baterías de iones de litio, en inglés lithium-ion battery bank, LIBB (43.2 kWh). El sistema de hidrógeno está compuesto por un electrolizador alcalino (5 kW – 1 Nm<sup>3</sup>/h), un tanque de almacenamiento de gas hidrógeno a presión (1 Nm<sup>3</sup> – 15 bar) y otro sistema de almacenamiento de hidrógeno a base de hidruros metálicos (22 Nm<sup>3</sup>). El sistema de hidrógeno se completa con una pila de combustible (3 kW), que se puede conectar a la microrred. También existe la opción de utilizar el hidrógeno producido en vehículos de pila de combustible.

En la Figura 4. 1 la función del LABB es mantener el voltaje en el bus DC. El LIBB está conectado al bus DC mediante un convertidor DC/DC reversible que incorpora un regulador de carga. Por lo tanto, dependiendo del papel requerido

del LIBB en la microrred, se debe ajustar la ley de control de este convertidor, como se describe en la Sección 4.2.3.

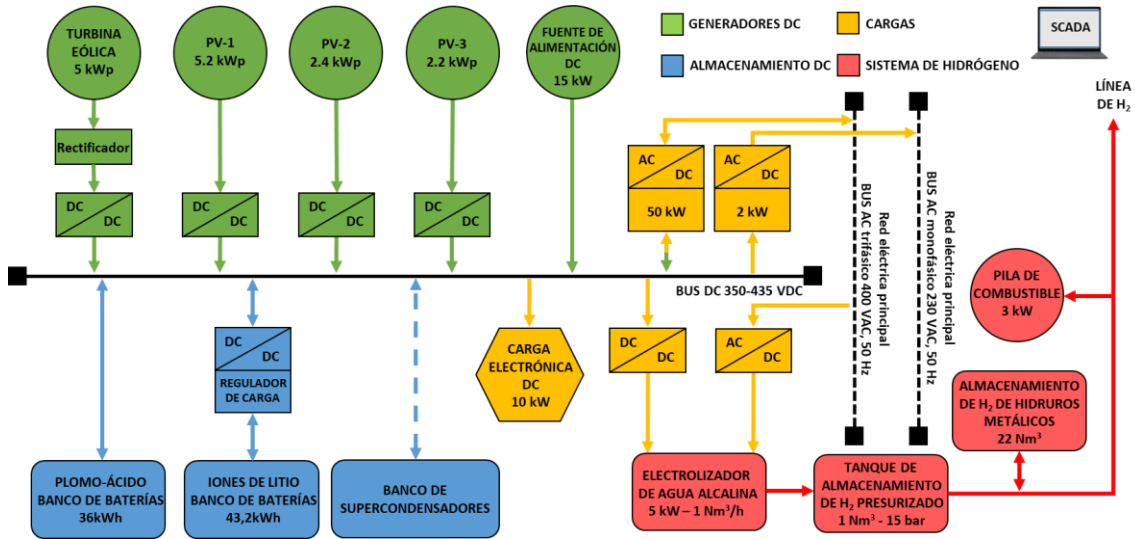


Figura 4. 1. Diagrama de bloques de la microrred INTA.

Las fuentes renovables de la microrred son las siguientes: tres campos fotovoltaicos, con su correspondiente seguidor del punto de máxima potencia (MPPT) cada uno en sus convertidores DC/DC. Los campos fotovoltaicos son PV-1 (5.2 kWp), PV-2 (2.4 kWp) y PV-3 (2.2 kWp), una micro turbina eólica (5 kWp) y una fuente de alimentación DC (15 kW), que se utilizan para simular perfiles específicos de fuentes renovables. Teniendo en cuenta la potencia media entregada por cada fuente y en base a las condiciones climáticas a lo largo de un año, mediciones experimentales muestran que la potencia media máxima anual de los sistemas de generación es de unos 25 kW. En cuanto a las cargas, además del electrolizador que puede ser alimentado desde el bus DC o desde la MEG, la microrred cuenta con un inversor trifásico bidireccional (50 kW) que intercambia energía entre los buses trifásicos AC y DC, y un inversor monofásico (2 kW) que conecta el bus DC al bus AC monofásico. Finalmente, se utiliza una carga electrónica DC programable (10 kW) para emular perfiles de consumo específicos en la microrred.

La microrred es administrada mediante un sistema de supervisión, control y adquisición de datos (SCADA) que permite monitorizar la corriente y voltaje en todos los nodos de interés y consecuentemente obtener potencia y energía. El sistema SCADA también genera gráficas y permite programar las leyes de control de los acondicionadores de potencia. El sistema SCADA utiliza el protocolo de comunicación MODBUS y puede operarse de forma remota. Finalmente, el sistema SCADA implementado en la microrred protege los elementos conectados al bus DC estableciendo una ventana de voltaje permisible de 350-435 V. Este rango de voltaje ha sido seleccionado en relación al voltaje mínimo y máximo permisible para el LABB (ver Tabla 4. 4). Fuera de este rango, todos los elementos capaces de actuar como fuentes o cargas se desconectan del bus DC.

#### 4.2.2 Diseño de banco de supercondensadores.

El SCB que se integrará a la microrred se diseñará para permitir el acoplamiento directo al bus DC (ver Figura 4. 1). Esto permite intercambiar energía instantánea directamente con el bus. Los principales criterios que se han considerado para diseñar el SCB son los siguientes:

- Tensión máxima de trabajo: La tensión máxima permitida para el banco de supercondensadores debe ser mayor que la tensión máxima esperada en el bus DC de la microrred, fijada en 435 V por el SCADA. Este es un valor clave para configurar el SCB porque, como es bien sabido, un supercondensador puede almacenar una gran cantidad de energía pero a un voltaje muy bajo.
- Corriente máxima promedio: Suponiendo que la microrred trabaja con todos los sistemas de generación a una potencia máxima promedio de 25 kW, una caída simultánea en todos ellos hará que el SCB soporte el transitorio. Con 25 kW de generación y 350 V, límite inferior de tensión, en el bus DC, el banco de supercondensadores debe suministrar al menos (1):

$$I_{\max avg} = \frac{P_{\max}}{V_{\min}} = \frac{25 \text{ kW}}{350 \text{ V}} = 71.42 \text{ A} \quad (1)$$

- Capacitancia: Debe calcularse en base a los requisitos impuestos a la estabilidad de tensión en el bus frente a transitorios. Suponiendo fluctuaciones máximas (1 segundo) de 4 V en el bus (1% de la tensión nominal, 400 V), con corriente máxima (71.42 A), la capacitancia esperada debe ser al menos (2):

$$C = \frac{Q}{V} = I_{\max avg} \frac{\Delta t}{\Delta V} = 71.42 \text{ A} \frac{1 \text{ s}}{4 \text{ V}} = 17.86 \text{ F} \quad (2)$$

- Energía: La tensión máxima de trabajo y la capacitancia, según la corriente máxima y la fluctuación máxima, determinan la energía según la expresión (3):

$$E = \frac{1}{2} \cdot C \cdot V^2 = \frac{1}{2} 17.86 \text{ F} \cdot (400 \text{ V})^2 = 1.43 \text{ MJ} = 397 \text{ Wh} \quad (3)$$

- Modularidad: Si el banco está configurado con supercondensadores iguales, su escalado es muy sencillo, así como la sustitución de unidades averiadas. En los dispositivos comerciales, los supercondensadores generalmente se agrupan como celdas en un módulo, que se pueden conectar entre sí, aumentando el tamaño del banco.
- Sistema compacto y fácil de montar: Solución que permite configurarse de forma compacta y segura en cuadros o armarios eléctricos.
- Equilibrio: Es necesario tener en cuenta que los supercondensadores siempre deben cargarse con circuitos de carga equilibrados, es decir, circuitos de conmutación que no permitan que la tensión de carga del condensador

supere el umbral permitido. Por tanto, esta característica debe tenerse en cuenta en la selección final.

- Sistema de monitorización: Esto es muy importante porque al igual que el resto de los dispositivos de la microrred que se muestra en la Figura 4. 1, el SCB debe integrarse al SCADA existente; para ello el protocolo de comunicación debe ser MODBUS.
- Seguridad: Es obligatorio que el SCB cuente con protecciones eléctricas, incluida la conexión remota.

Con base en los criterios de diseño previos expuestos y las opciones comerciales analizadas, se ha tomado la decisión de configurar el SCB basándose en el módulo BMOD0141 P064 B04 de Maxwell Technologies, Inc. En la Tabla 4. 3 se muestran sus especificaciones técnicas.

*Tabla 4. 3. Especificaciones del sistema de supercondensadores.*

| Capacidad nominal | Tensión nominal | Corriente máxima absoluta          | Energía almacenada         | Nº de celdas dentro del módulo |
|-------------------|-----------------|------------------------------------|----------------------------|--------------------------------|
| 141 F             | 64 V            | 2000 A                             | 80 Wh                      | 24                             |
| ESR <sub>DC</sub> | Tensión máxima  | Ciclo de vida                      | Corriente de cortocircuito | Temperatura                    |
| 7.1 mΩ            | 68.4 V          | 1000000 ciclos de descarga-recarga | 9000 A                     | -40 °C to +65 °C               |

Para verificar que este SCB cumple los criterios anteriores:

- Tensión máxima de trabajo: Considerando que el bus de la microrred está limitado a 435 V, límite superior, y que la tensión del módulo SC es de 64V, entonces, para cumplir con los requisitos de diseño, el SCB necesita al menos 7 módulos BMOD0141 P064 B04 integrados en un rack, consulte la Figura 4. 2. Según la Tabla 4. 3, los siete módulos conectados en serie proporcionan un voltaje máximo permitido de 478.8 V, por lo que hay suficiente margen de seguridad, (4).

$$\begin{aligned} V_{SCB_{max}} &= V_{module} \cdot n_{modules} > V_{DCbus_{max}} \\ V_{SCB_{max}} &= V_{module} \cdot n_{modules} = 64 \text{ V} \cdot 7 = 478.8 \text{ V} > 435 \text{ V} \end{aligned} \quad (4)$$

- Corriente máxima promedio: El modelo seleccionado permite corrientes de trabajo de hasta 2000 A. Considerando que el valor requerido calculado de la corriente máxima fue 71.42 A, ver expresión (1), se cumple este criterio.
- Capacitancia: La capacitancia equivalente de los 7 módulos conectados en serie se calcula a partir de (5):

$$\frac{1}{C_{SCB}} = \sum \frac{1}{C_{module}} = \frac{7}{C_{module}} \rightarrow C_{SCB} = \frac{C_{module}}{7} = \frac{141 \text{ F}}{7} = 20.14 \text{ F} \quad (5)$$

En consecuencia, la capacitancia del SCB es superior al umbral mínimo requerido de 17.86 F.



- Energía: La energía total almacenada se calcula de la siguiente manera:

$$E_{SCB} = E_{module} \cdot n_{modules} = 80 \cdot 7 = 560 \text{ Wh} \quad (6)$$

Este valor supera el valor mínimo previamente estimado de 397 Wh, expresión (3), proporcionando un aporte energético adicional a los ESS de la microrred.

- Sistema modular y compacto: Este criterio ha sido considerado en la etapa de diseño y construcción, como se muestra en la Figura 4. 2 (a) y (b).

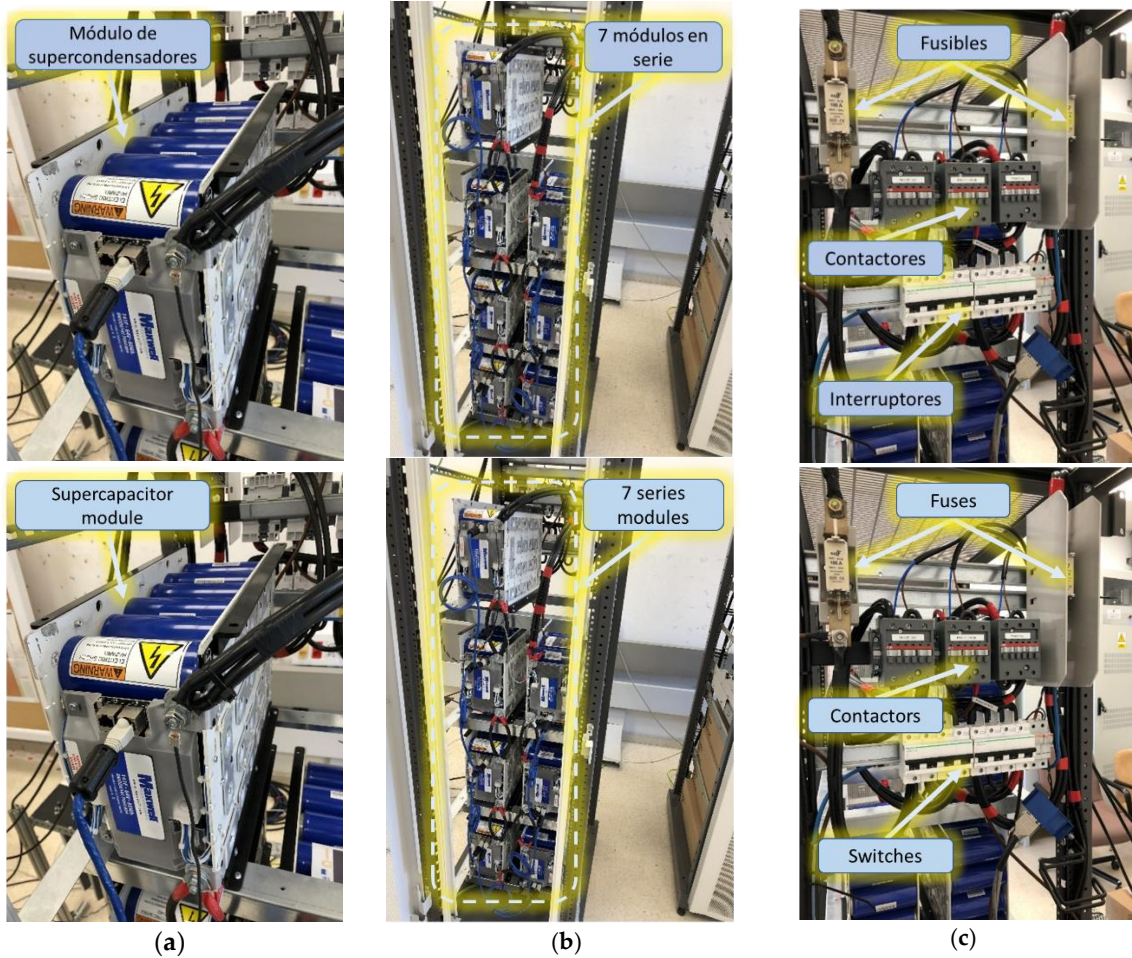


Figura 4. 2. (a) Módulo de supercondensador; (b) Banco de supercondensadores. (c) Protecciones eléctricas.

- Equilibrio: cada módulo integra un sistema de gestión de supercondensador y equilibrio de celda activo, que es responsable del equilibrio de celda a celda, el voltaje de celda y módulo y la monitorización de la temperatura del módulo para garantizar un funcionamiento seguro. Además, permite el apagado y aislamiento de módulos.
- Sistema de monitorización: El módulo admite interfaz de comunicación de datos vía CAN/MODBUS.
- Seguridad: Para la conexión directa del SCB al bus DC de la microrred se ha elegido una solución basada en elementos de protección y conmutación de sobrecorriente, Figura 4. 2 (c). Esto incluye fusibles tipo cuchilla que aislarán

el SCB de la microrred en caso de un fallo grave del sistema SCADA, evitando así su deterioro. También se han conectado interruptores manuales tanto en el punto de conexión al bus DC como en los terminales de entrada al SCB. Ambos interruptores manuales son el modelo C120NC100A, de Schneider Electric. A través de estos elementos de corte manual, el operador tiene control total sobre la conexión entre el SCB y el resto de la microrred, mejorando su seguridad durante las operaciones de mantenimiento y reparación.

#### *4.2.3 Descripción del método experimental*

Para el plan de pruebas, todas estas cuestiones se considerarán, de forma que sea posible identificar la verdadera utilidad de los SCB:

- (a) ¿Es posible dedicar el LABB solo a mantener estable el voltaje en el bus DC sin afectar su vida útil y la calidad de la energía eléctrica en el bus DC?
- (b) ¿Es posible evitar el alto nivel de ruido debido al convertidor bidireccional DC/AC cuando la microrred se alimenta desde la MEG?
- (c) ¿Cómo se pueden combinar de la manera más eficaz LABB y LIBB? Ahora, el trabajo conjunto está sujeto a pasos repentinos que afectan la estabilidad en el bus DC y la vida útil del LABB.
- (d) ¿Cómo puede el sistema de hidrógeno ayudar a mejorar el rendimiento general de la microrred y específicamente el del ESS?
- (e) Aunque el bus DC está protegido por una histéresis de voltaje para evitar que el LABB se descargue o se dañe por sobrevoltaje, idealmente la microrred siempre debería operar dentro de esta banda de histéresis, ante cualquier demanda instantánea o sobreproducción. ¿Es eso posible?

Para llevar a cabo este plan de pruebas, diferentes elementos de la microrred (Figura 4. 1) se conectaron y operaron de forma aislada (Figura 4. 3).

Como puede observarse se ha configurado un completo sistema de instrumentación en torno a un sistema de adquisición de datos (DAQ). Probablemente surja una pregunta, ¿por qué no utilizar el SCADA existente para realizar las mediciones de prueba? La respuesta es inmediata, pues para validar la precisión y fiabilidad de los resultados la mejor opción es utilizar equipos de medición (tanto software como hardware) de alta calidad específicamente diseñados y homologados para realizar este tipo de pruebas.

En la Tabla 4. 4 se especifica el fabricante, modelo y características de los elementos de la microrred incluidos en la Figura 4. 3. Mientras tanto, en la Tabla 4. 5 se especifica el fabricante, modelo y características del sistema de instrumentación y dispositivos de medición.



**Tabla 4. 4.** Especificaciones de los elementos de la microrred.

| Dispositivo                  | Fabricante | Modelo               | Potencia /Energía | Rango                                                                                                                                        | Especificaciones                                                                                                 |
|------------------------------|------------|----------------------|-------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| PV-1                         | BP         | BP60 1991            | 5.2 kWp           | $P_{\text{panel}}$ : 38.25 Wp<br>$V_{\text{oc}}$ : 21.5 V<br>$I_{\text{sc}}$ : 0.84 A                                                        | 136 paneles<br>Orientación sur, inclinación 33°                                                                  |
| PV-1<br>convertidor<br>DC/DC | INTA       | Fabricación propia   | 7.5 kW            | Min/max tensión: 150-450 V                                                                                                                   | Convertidor elevador<br>Modbus/TCP                                                                               |
| LABB                         | U-power    | UP-100               | 36 kWh            | Tensión <sub>batería</sub> : 12 V<br>Tensión <sub>batería_min</sub> : 11.6 V<br>Tensión <sub>batería_max</sub> : 14.5 V<br>Capacidad: 100 Ah | Tecnología VRLA-AGM<br>30 baterías                                                                               |
| LIBB                         | CEGASA     | ROOK3                | 43.2 kWh          | Tensión <sub>módulo</sub> : 48 V<br>Capacidad: 180 Ah<br>Energía <sub>módulo</sub> : 8.64 kWh                                                | Tecnología LiFePo4: 5 módulos<br>Rokk E48 (15 celdas cada uno) en serie. Sistema de gestión de batería incluido. |
| LIBB<br>convertidor<br>DC/DC | Zekalabs   | LB-1091-01-01        | 40 kW             | Max/min tensión: 450/200 V<br>Max corriente: 100 A (*)                                                                                       | Convertidor DC/DC bidireccional<br>elevador-reductor<br>Modbus/TCP                                               |
| Convertidor<br>DC/AC         | ZIGOR      | Storage BG3          | 50 kVA            | Tensión: 300-720 V <sub>dc</sub><br>Corriente (CC): 173 A<br>Corriente (CA): 73 A                                                            | Bidireccional<br>Modbus/TCP<br>Eficiencia: 96%<br>< 3% THD                                                       |
| SCB                          | Maxwell    | BMOD0141<br>P064 B04 | 560 Wh            | Tensión <sub>módulo</sub> : 64 V<br>Corriente <sub>max</sub> : 2000 A<br>Energía <sub>módulo</sub> : 80 Wh                                   | 7 módulos<br>Modbus-TCP/IP<br>C <sub>total</sub> = 14.28 F                                                       |

\* Protección contra sobrecorriente de disparo ultrarrápido para evitar el deterioro de sus semiconductores.

**Tabla 4. 5.** Especificaciones técnicas del sistema de instrumentación y dispositivos de medición utilizados para las pruebas.

| Dispositivo                                                             | Modelo                  | Especificaciones                                                                                                        |
|-------------------------------------------------------------------------|-------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| DAQ                                                                     | DEWESoft X1 DEWE 43 A   | 8 canales<br>Resolución de 24 bits<br>204.8 kS/s por canal<br>Sensibilidades: $\pm 1/\pm 1000$ mV/V<br>Precisión: 0.05% |
| V, medidor de voltaje (bus DC bus)                                      | DEWESoft DSI-V-200      | $\pm 200$ V<br>Precisión: 0.06%                                                                                         |
| I <sub>1</sub> , medidor de corriente (LABB)                            | LEMIT 60-S              | $\pm 200$ A<br>Precisión: 0.02725%                                                                                      |
| I <sub>2</sub> , medidor de corriente (LIBB y PV-1)                     | DEWESoft DS-CLAMP-200DC | $\pm 200$ A<br>Precisión: 0.3%                                                                                          |
| I <sub>3</sub> , medidor de corriente (Convertidor DC/AC bidireccional) | DEWESoft DS-CLAMP-200DC | $\pm 200$ A<br>Precisión: 0.3%                                                                                          |
| I <sub>4</sub> , medidor de corriente (SCB)                             | LEM IT 200-S            | $\pm 200$ A<br>Precisión: 0.0084%                                                                                       |

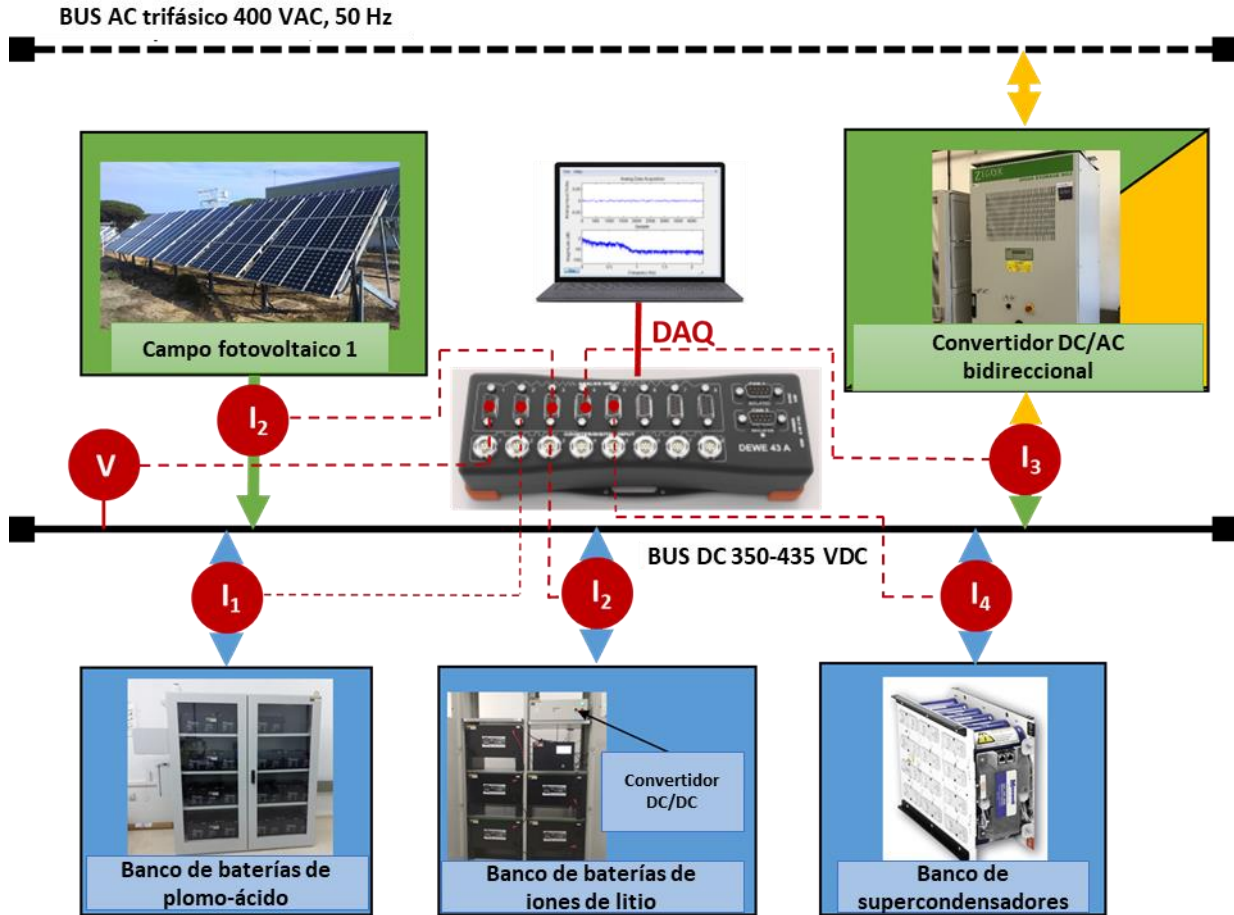


Figura 4. 3. Configuración de microrred aislada para realizar las pruebas experimentales.

La Figura 4. 3 muestra que el LABB y SCB están conectados directamente, a través de sus protecciones eléctricas, al bus DC, por lo que no existen acondicionadores de potencia para el control activo de estos componentes. En cuanto al campo fotovoltaico, su convertidor DC/DC está ejecutando una ley de control MPPT, y el DC/AC bidireccional será operado manualmente, en estas pruebas, para utilizar la MEG como carga o fuente. Respecto a la gestión operativa del LIBB, se ha diseñado una ley de control basada en histéresis [370]–[372]. La Figura 4. 4 muestra la ley de control de carga/descarga que ejecuta el convertidor DC/DC bidireccional que conecta el LIBB al bus DC (Figura 4. 3). Así, la conexión del LIBB al bus DC no es directa ni permanente, sino que tiene un estado de carga y descarga (obviamente dentro de los límites de tensión del bus DC, 350-435 V), en el que entrará y saldrá dependiendo de la tensión del bus DC. El papel del LIBB en la microrred es el soporte energético, no el mantenimiento de la tensión del bus DC, como es el caso del LABB.

Esta ley de control del LIBB muestra que existen dos ventanas de histéresis, una para el estado de carga y otra para el estado de descarga, y una zona no operativa (en negro). En ella el LIBB está desconectada del bus. Las rutas obligatorias de los estados de carga/descarga están en azul. Cuando la tensión del bus DC alcanza los 400 V, el LIBB comienza a cargarse (estado de carga). Una

vez en este estado, el voltaje del bus DC puede aumentar o disminuir, pero el estado de carga se mantiene hasta que el voltaje del bus DC cae a 380 V. En este voltaje, el LIBB se desconecta del bus DC (zona no operativa en negro). En él, la tensión del bus DC puede subir o bajar, pero la desconexión se mantiene hasta que la tensión sube a 400 V (iniciando un nuevo estado de carga) o baja a 370 V (iniciando un estado de descarga). A partir de este último, nuevamente, la tensión del bus DC puede subir o bajar, pero el estado de descarga se mantiene hasta que la tensión del bus DC sube a 390 V. En este valor, el LIBB se desconecta del bus DC (zona no operativa en negro). Allí nuevamente, la tensión del bus DC puede subir o bajar, pero la desconexión se mantiene hasta que la tensión sube a 400 V (iniciando un nuevo estado de carga) o baja a 370 V (iniciando un nuevo estado de descarga).

La ley de control definida evita que el LIBB esté continuamente entrando y saliendo del bus DC y, en consecuencia, genere fluctuaciones en su voltaje que afectarían a todos los elementos conectados a él. También permite definir diferentes leyes de control para gestionar la microrred de la mejor manera. Por supuesto, los márgenes de histéresis se pueden modificar en función de la estrategia de control elegida, por lo que este modelo de control se puede utilizar en otras microrredes diferentes.

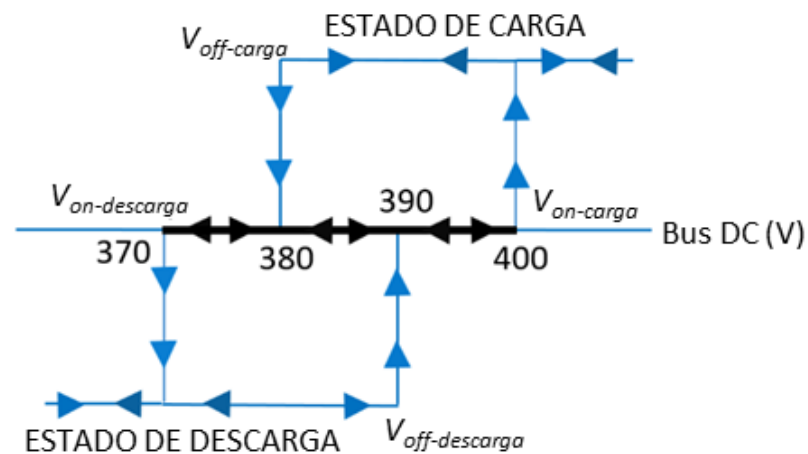


Figura 4. 4. Ley de control del LIBB.

En base a lo expuesto en este apartado se han definido las siguientes pruebas, Tabla 4. 6.

**Tabla 4. 6.** Definición de las pruebas y su metodología en este estudio.

| Test | Descripción                                                                                                                                              | Resultados      | Elementos |      |     |           |                   |      |
|------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|-----------|------|-----|-----------|-------------------|------|
|      |                                                                                                                                                          |                 | ESS       |      |     | Carga     | Fuente de energía |      |
|      |                                                                                                                                                          |                 | LABB      | LIBB | SCB | MEG DC/AC | MEG DC/AC         | PV-1 |
| 1    | Análisis de la dinámica de carga/descarga del ESS.                                                                                                       | Figura 4. 6 (a) | ✓         | ✓    |     | ✓         | ✓                 |      |
| 2    | Análisis de la dinámica de carga de ESS.                                                                                                                 | Figura 4. 6 (b) | ✓         | ✓    | ✓   |           | ✓                 |      |
| 3    | Análisis de la dinámica de descarga del ESS.                                                                                                             | Figura 4. 7     | ✓         | ✓    | ✓   | ✓         | ✓                 |      |
| 4    | Análisis de la dinámica del ESS con un solo grado de libertad.                                                                                           | Figura 4. 8 (a) | ✓         |      |     |           |                   | ✓    |
| 5    | Análisis del efecto del SCB en la dinámica del ESS                                                                                                       | Figura 4. 8 (b) | ✓         |      | ✓   |           |                   | ✓    |
| 6    | Análisis de la conexión del convertidor bidireccional DC/AC a la microrred y la influencia de picos de corriente transitorios cortos en el LABB.         | Figura 4. 9 (a) | ✓         |      |     | ✓         | ✓                 |      |
| 7    | Análisis de la conexión del convertidor bidireccional DC/AC a la microrred y la influencia de picos de corriente transitorios cortos en el LABB con SCB. | Figura 4. 9 (b) | ✓         |      | ✓   | ✓         | ✓                 |      |

Los pasos a seguir para realizar las pruebas definidas en la Tabla 4. 6 se muestran como un diagrama de flujo en la Figura 4. 5. Estos se analizan en detalle en la siguiente sección junto con los resultados de cada prueba. Cabe señalar que los diagramas se refieren al ESS<sub>BUS</sub> como el ESS que mantiene el voltaje en el bus DC. Así, para las pruebas 1, 4 y 6 se refiere al LABB, mientras que en las pruebas 2, 3, 5 y 7 el SCB está conectado directamente al bus.

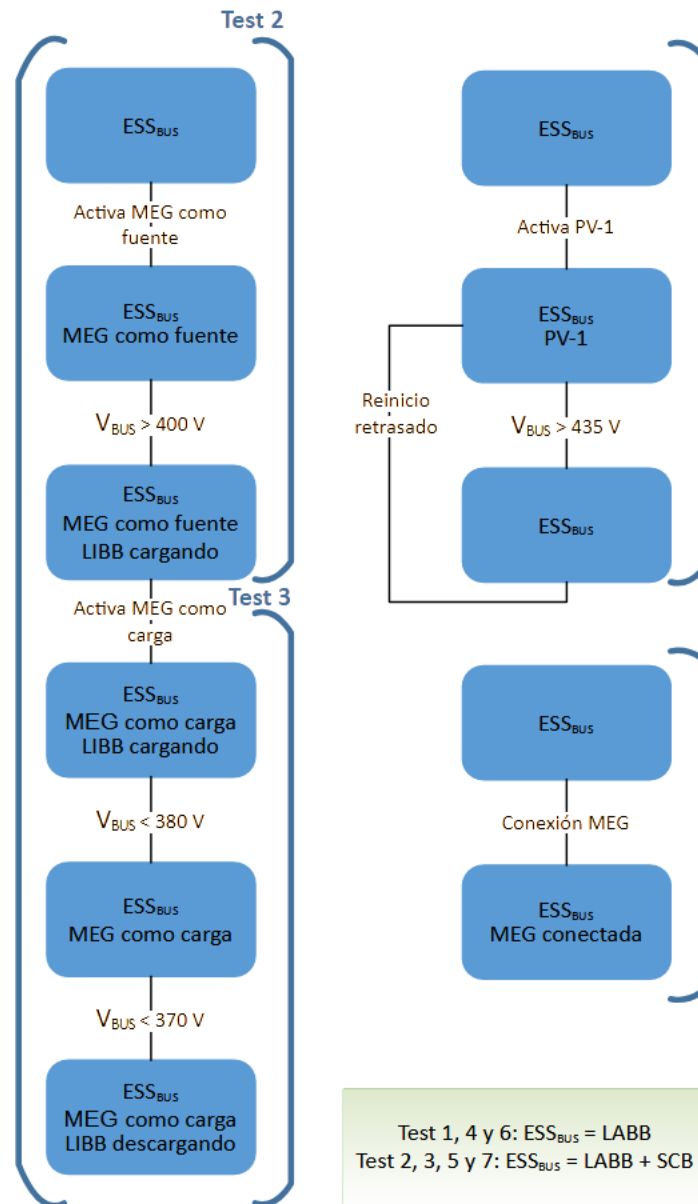


Figura 4. 5. Diagramas de flujo lógico de las pruebas realizadas.

### 4.3 Resultados experimentales

Para analizar el efecto del ESS, y en concreto del SCB, sobre el rendimiento de la microrred, se realizarán 7 pruebas diferentes. Las 5 primeras pruebas tienen como objetivo analizar la evolución de las variables de corriente y tensión, así como de la potencia, en función de los elementos intervinientes y su papel, como fuente o carga, por lo que la escala de tiempo utilizada es de minutos. Sin embargo, en las pruebas 6 y 7 se pretende analizar cuidadosamente los transitorios de conmutación en la microrred provocados por los acondicionadores de potencia, por lo que la escala de tiempo utilizada es de milisegundos.

En cuanto a los resultados experimentales, se deben considerar las siguientes cuestiones:

(1) Los valores de corriente positivos significan que la corriente ingresa al dispositivo, mientras que la corriente negativa significa que la corriente sale del dispositivo.

(2) En la práctica, la ley de control del convertidor DC/DC bidireccional que se muestra en la Figura 4. 4 no es exactamente cuadrada porque el convertidor DC/DC bidireccional tiene retrasos de conmutación inevitables (sumados a los de los sensores que entregan los valores de conmutación, mediciones tiempo de muestreo y procesamiento DAQ). Un efecto análogo ocurre con el inversor bidireccional DC/AC que conecta la MEG con el bus DC (Figura 4. 3). Estos retrasos en la conmutación deben tenerse en cuenta al interpretar los gráficos de resultados.

*Prueba 1: Análisis de la dinámica de carga/descarga del ESS.*

- Elementos del ESS: LABB y LIBB.
- Fuente de Energía: MEG a través del convertidor bidireccional DC/AC.
- Carga: MEG a través del convertidor bidireccional DC/AC.

Los resultados experimentales obtenidos de la Prueba 1 se muestran en la Figura 4. 6 (a). La prueba comienza con bajo voltaje en el bus DC (382 V), lo que significa que el LABB no está completamente cargado y que el LIBB está en su zona muerta (desconectado del bus DC), ver Figura 4. 4. A partir del minuto 0.6, la MEG suministra energía a través del convertidor bidireccional DC/AC. Esto provoca un pico de corriente de carga positivo (20.8 A) en LABB y el voltaje del bus DC alcanza rápidamente 405 V DC. La fase de carga del LIBB se activa casi de inmediato ya que está fijada en 400 V en el bus DC, por el sistema SCADA en el minuto 0.8, la mayor parte de la corriente proporcionada por el convertidor bidireccional DC/AC, 21.3 A, se utiliza para cargar el LIBB. (16.8 A), y el resto (4.5 A) para cargar el LABB. La tensión del bus DC permanece estabilizada entre 392 V (minuto 1) y 395 V (más allá del minuto 5) por lo que el LIBB continúa en fase de carga.

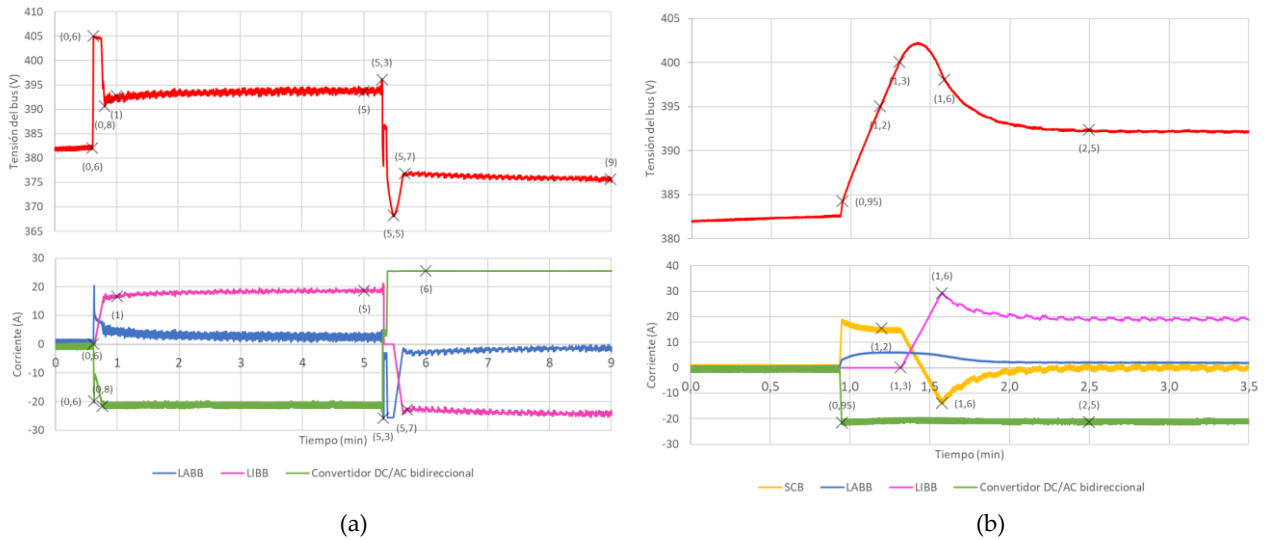
Una vez que la tensión del bus DC es de 395 V (Figura 4. 6 (a), minuto 5.3), se fuerza manualmente al convertidor DC/AC bidireccional a cambiar su modo de funcionamiento; ahora, la MEG actúa como una carga. Se observa que el voltaje del bus DC cae rápidamente de 395 V a 368 V (Figura 4. 6(a), minuto 5.5). La demanda de potencia instantánea solicitada al bus DC es soportada, en primera instancia, exclusivamente por el LABB, con un pico de corriente de 25.9 A hasta aproximadamente el minuto 5.5. Esto sucede porque a 380 V en el bus DC, valor alcanzado casi instantáneamente, el LIBB se desconecta y entra en la zona muerta. El LIBB permanece allí hasta que la tensión del bus DC cae a 370 V,

cerca del minuto 5.5. A partir de este momento, el LIBB se activa en fase de descarga, impidiendo la descarga completa del LABB. Desde el minuto 5.7 al 9, el LIBB soporta la mayor parte de la demanda de carga, estabilizando el bus alrededor de 375 V. Como la tensión del bus DC está por encima de 370 V, el LIBB continúa en estado de descarga.

El equilibrio de potencia en esta primera prueba viene dado por la ecuación (7), por supuesto con el signo respectivo en cada ciclo. Por ejemplo, en el minuto 0.8 la MEG entrega, con signo menos, 8389.6 W, distribuidos entre el LIBB (6585.6 W) y el LABB (1764 W), ambas con signo positivo.

$$P_{MEG} + P_{LABB} + P_{LIBB} = 0 \quad (7)$$

La Figura 4. 6(a) muestra el ruido introducido por los convertidores de potencia en el bus DC, el cual se debe a la conmutación de sus transistores. Como era de esperar, este ruido disminuye cuando la MEG actúa como carga.



**Figura 4. 6.** Prueba 1. ESS: LABB +LIBB. Dinámica de carga/descarga desde/hacia la MEG. (b) Prueba 2. ESS: LABB +LIBB +SCB. Dinámica de carga desde la MEG.

*Prueba 2: Análisis de la dinámica de carga del ESS.*

- Elementos del ESS: LABB, LIBB y SCB.
- Fuente de Energía: MEG a través del convertidor bidireccional DC/AC.

Los resultados experimentales obtenidos de la Prueba 2 se muestran en la Figura 4. 6 (b). Esta prueba tiene como objetivo mostrar la influencia fundamental del SCB en comparación con el experimento de la primera parte de la Prueba 1 (ESS en la carga). La prueba comienza con las mismas condiciones iniciales en el bus DC que en la prueba 1. Cuando se produce la activación del convertidor bidireccional DC/AC (Figura 4. 6 (b), minuto 0.95), se suministra una corriente casi instantánea de 21 A al bus de DC. Esta corriente es absorbida principalmente por el SCB, 18 A, mientras que el LABB se lleva el resto, 3 A. Desde el minuto 1 al

1.3, la corriente se reparte entre el SCB y LABB, creciendo en este último hasta alcanzar una corriente de carga prácticamente constante. En este rango, donde el bus DC está entre 382 V y 400 V, el LIBB se desconecta del bus DC (consulte las Figuras 4. 4 y 4. 5 (b)). Cuando el bus DC alcanza los 400 V (Figura 4. 6 (b), minuto 1.3), se activa el LIBB. El LIBB comienza a cargarse con una corriente que alcanza hasta 29.5 A en su pico máximo (Figura 4. 6(b), minuto 1.6). En este momento, 21 A de la MEG y 12.5 A del SCB se dividen entre 29.5 A para el LIBB y 4 A para el LABB. Una vez finalizado el transitorio, las corrientes de carga se estabilizan (Figura 4. 6 (b), minuto 2.5), al igual que el voltaje del bus, 392 V. Esto mantiene al LIBB en fase de carga (ver Figura 4. 4), y desde el LABB y el SCB están prácticamente cargados, la mayor parte de la corriente de la MEG está cargando el LIBB.

El equilibrio de potencia en esta prueba viene dado por la ecuación (8), con el signo respectivo en cada ciclo. Por ejemplo, en el minuto 1.6 (bus DC a 398 V) la MEG entrega, con signo menos, 8358 W, y el SCB, también con signo menos, 4975 W. Esta potencia se distribuye, con signo positivo, entre las LIBB (11.741 W) y el LABB (1592 W), ambos con signo positivo.

$$P_{MEG} + P_{SCB} + P_{LABB} + P_{LIBB} = 0 \quad (8)$$

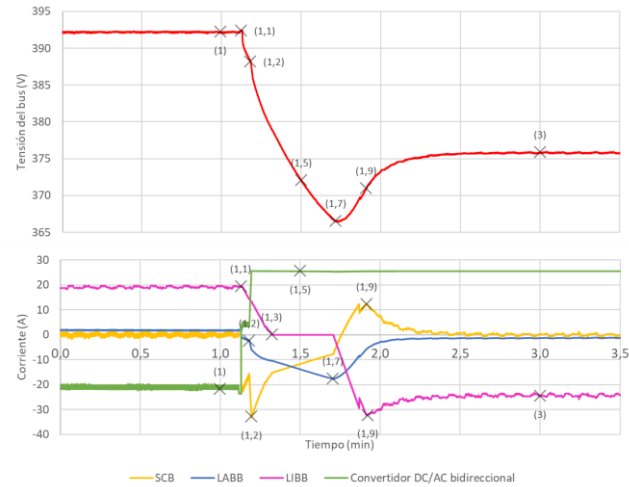
*Prueba 3: Análisis de la dinámica de descarga del ESS.*

- Elementos del ESS: LABB, LIBB y SCB.
- Fuente de Energía: MEG a través del convertidor bidireccional DC/AC.
- Carga: MEG a través del convertidor bidireccional DC/AC.

Los resultados experimentales obtenidos de la Prueba 3 se muestran en la Figura 4. 7. Esta prueba tiene como objetivo mostrar la influencia del SCB en la dinámica de descarga del LIBB y LABB, en comparación con el experimento realizado en la segunda parte de la Prueba 1 (ESS en fase de descarga). El estado de la microrred (Figura 4. 7, minuto 1) es una continuación del de la prueba anterior, es decir, SCB y LABB están cargados, la MEG está entregando al bus DC 21 A, su voltaje es 392 V y el LIBB está cargando desde allí. Cuando se produce la conmutación del convertidor DC/AC bidireccional (Figura 4. 7, minuto 1.1), la corriente de carga del LIBB comienza a bajar, y recibe la orden de desconectarse del bus DC cuando su tensión baja de 380 V (Figura 4. 7, minuto 1.3). El SCB, en primera instancia (minuto 1.1), suministra la corriente de carga del LIBB. En el minuto 1.2, las cargas del bus DC son MEG (26.5 A) y LIBB (12 A), y las fuentes son SCB (32.5 A) y LABB (6 A). En el minuto 1.7 los 26.5 A que demanda la MEG son soportados por el LABB (18.3 A) y el SCB (8.2 A). Cuando la tensión del bus DC cae por debajo de 370 V, el LIBB pasa al estado de descarga y recupera rápidamente la tensión del bus DC, cargando también el SCB (por favor, observe los picos en el minuto 1.9) y mitigando la descarga del LABB. Al igual que en la



Prueba 2, el equilibrio de potencia viene dado por la ecuación (8), por supuesto con el signo respectivo en cada ciclo.



**Figura 4. 7.** Prueba 3. ESS: LABB + LIBB + SCB. Dinámica de descarga hacia la MEG.

*Prueba 4: Análisis de la dinámica ESS con un solo grado de libertad.*

- Elementos del ESS: LABB.
- Fuente de Energía: Campo PV-1 a través de su convertidor DC/DC.

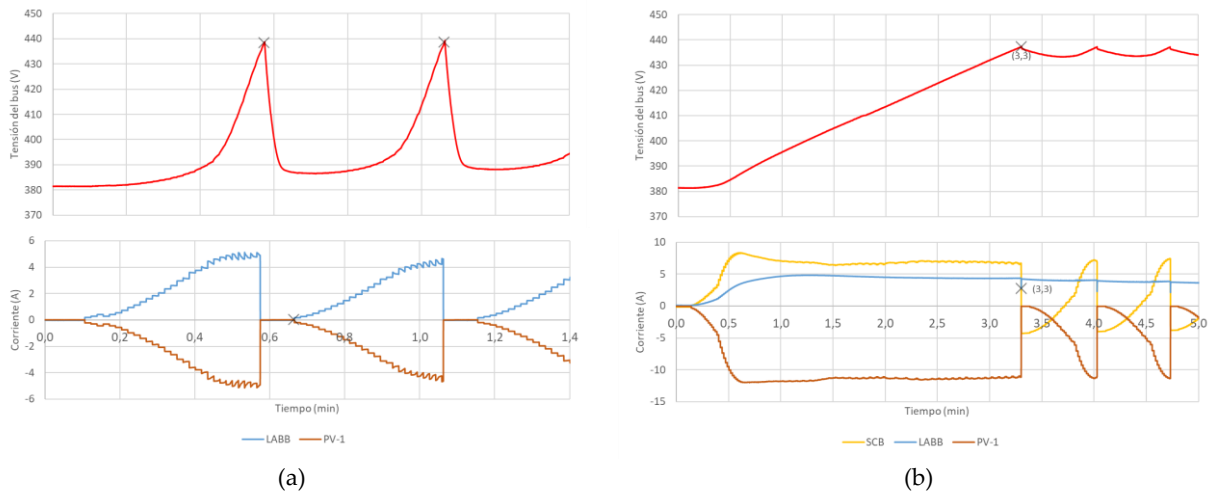
Esta prueba tiene como objetivo mostrar cómo en un montaje simple, la falta de regulación de carga en el LABB genera inestabilidades continuas en el bus DC. Para esta prueba, el campo PV-1 se conecta al bus DC junto con el LABB. No hay más elementos de la Figura 4. 3 conectados. Para evitar daños al LABB, el convertidor DC/DC que conecta el campo PV-1 al bus DC está programado para desconectarse del bus DC a 435 V; la reconexión se realiza de forma remota después de un retraso. La Figura 4. 8 (a) muestra cómo la tensión aumenta rápidamente hasta el valor máximo permitido (435 V), ligeramente superado debido a retrasos en el control, con un ciclo retardado de histéresis de reactivación automática del suministro PV-1. La corriente LABB corresponde directamente a la corriente generada por PV-1. El ruido lo introduce el convertidor de potencia del PV-1.

*Prueba 5: Análisis del efecto SCB en la dinámica del ESS*

- Elementos del ESS: LABB y SCB.
- Fuente de Energía: Campo PV-1 a través de su convertidor DC/DC.

La Prueba 5 es una continuación de la Prueba 4 y tiene como objetivo mostrar el efecto que produce el SCB en el comportamiento del bus DC así como en el del LABB. Para esta prueba, el campo PV-1 se conecta al bus DC junto con el LABB y SCB; el resto de elementos de la Figura 4. 3 están desconectados. Nuevamente, para evitar daños al LABB y SCB, el convertidor DC/DC que

conecta el PV-1 al bus DC está programado para desconectarse del bus a 435 V; la reconexión se realiza de forma remota después de un retraso. La Figura 4. 8 (b) muestra cómo el voltaje surge más lentamente que lo observado en la Prueba 4, Figura 4. 8 (a), debido a la influencia del SCB. Además, la corriente del LABB se reduce y estabiliza, incluso cuando el sistema desconecta el PV-1 en los puntos de máxima tensión. La caída de tensión, durante la reactivación, se reduce. El ruido introducido por el convertidor PV-1 se filtra del LABB por la influencia del SCB.



**Figura 4. 8.** (a) Prueba 4: ESS: LABB. Fuente: Campo PV-1. (b) Prueba 5: ESS: LABB + SCB. Fuente: Campo PV-1.

*Prueba 6: Análisis de la conexión del convertidor DC/AC bidireccional a la microrred y la influencia de picos de corriente transitorios cortos en el LABB.*

- Elementos del ESS: LABB.
- Fuente de Energía: MEG a través del convertidor bidireccional DC/AC.
- Carga: MEG a través del convertidor bidireccional DC/AC.

Cuando la MEG se conecta a la microrred, a través del convertidor bidireccional DC/AC (Figura 4. 3), los condensadores de precarga del convertidor deben aumentar su voltaje desde 0 V al voltaje que tiene el bus DC en ese momento, el cual es soportado por el LABB. Esta carga rápida provoca picos de corriente elevados en forma de transitorios cortos ( $< 2$  ms). Esta dinámica de precarga (sin conexión física entre bus DC y MEG) será analizada en esta prueba y en la siguiente.

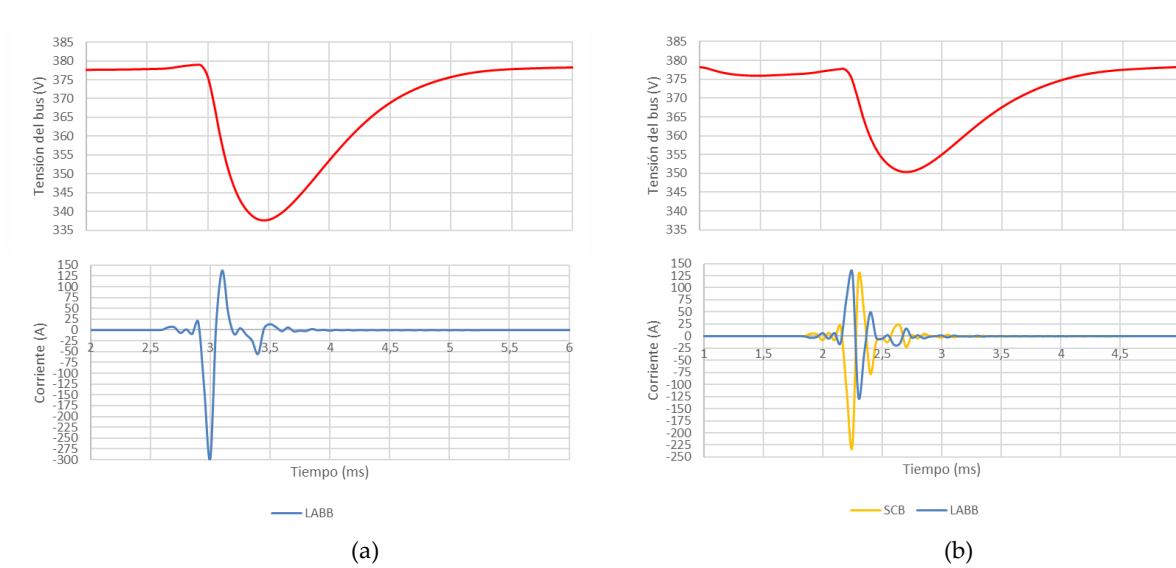
La Figura 4. 9 (a) muestra que cuando el convertidor bidireccional DC/AC se conecta al bus DC, el voltaje del bus DC cae repentinamente de 378.5 a 337.5 V y la corriente instantánea absorbida por el LABB supera los 300 A. En el siguiente

ciclo, el LABB actúa como carga para los condensadores de precarga del convertidor, por lo que el signo del pico se invierte. El proceso finaliza rápidamente cuando las cargas se equilibran.

*Prueba 7: Análisis de la conexión del convertidor bidireccional DC/AC a la microrred y la influencia de picos de corriente transitorios cortos en el LABB con SCB.*

- Elementos del ESS: LABB y SCB.
- Fuente de Energía: MEG a través del convertidor bidireccional DC/AC.
- Carga: MEG a través del convertidor bidireccional DC/AC.

Esta prueba es una continuación de la anterior y tiene como objetivo mostrar el efecto que ahora tiene el SCB en el comportamiento del bus DC así como en el del LABB. La Figura 4. 9 (b) muestra que ahora el voltaje en el bus cae de 377.5 V a 350 V. En cuanto al pico de la corriente transitoria en el LAAB, en este caso es 135 A. Nuevamente, las oscilaciones transitorias terminan rápidamente por el tiempo el equilibrio de cargas.



**Figura 4. 9.** Prueba 1. ESS: LABB + LIBB. Dinámica de carga/descarga desde/hacia la MEG. (b) Prueba 2. ESS: LABB + LIBB + SCB. Dinámica de carga desde la MEG.

La Tabla 4. 7 resume los resultados sobre los efectos de la integración del SCB en la microrred. Todos los valores presentados son absolutos.  $N = 1 \dots 7$  ( $T_N$ ), es el número de la prueba donde se ha medido el valor, y % significa el porcentaje aproximado de caída respecto al valor inicial (por ejemplo, en la Prueba 1, Figura 4. 6 (a), la tensión del bus DC cae en 5.3 s de 395 a 368 V). El LIBB no es aplicable para resultados transitorios cortos, ya que solo se consideraron ESS acoplados directamente durante las Pruebas 6 y 7.

**Tabla 4. 7.** Rendimiento de la microrred. Influencia de la integración SCB durante transitorios.

|                                  | Sin supercondensadores      |                               | Con supercondensadores       |                                |
|----------------------------------|-----------------------------|-------------------------------|------------------------------|--------------------------------|
|                                  | Transitorio largo (> 1 s)   | Transitorio corto (< 2 ms)    | Transitorio largo (> 1 s)    | Transitorio corto (< 2 ms)     |
| Bus DC máx. caída de voltaje (V) | 27 (6.8%) (T <sub>1</sub> ) | 41 (10.8 %) (T <sub>6</sub> ) | 25 (6.4 %) (T <sub>3</sub> ) | 27.5 (7.3 %) (T <sub>7</sub> ) |
| LABB máx. pico corriente (A)     | 25 (T <sub>1</sub> )        | 325 (T <sub>6</sub> )         | 4 (T <sub>2</sub> )          | 135 (T <sub>7</sub> )          |
| SCB máx. pico corriente (A)      | -                           | -                             | 32 (T <sub>3</sub> )         | 225 (T <sub>7</sub> )          |
| LIBB máx. pico corriente (A)     | 22 (T <sub>1</sub> )        | No aplicable                  | 2 (T <sub>3</sub> )          | No aplicable                   |

## 4.4 Discusión

Nótese en la Figura 4. 1 que el LABB está conectado directamente al bus DC sin restricciones, por lo tanto, su función es fijar la tensión en el bus DC, evitando así que los acondicionadores de potencia del resto de sistemas tengan que incorporar algoritmos de control para regular su voltaje de salida. Esto permite que los algoritmos de control de los acondicionadores de potencia de las fuentes renovables estén siempre buscando la máxima transferencia de potencia al bus DC. Sin embargo, tiene el inconveniente de que todos los transitorios en el bus DC deben ser absorbidos por el LABB, que no tiene protección contra ellos. Por tanto, una de las principales razones para justificar el uso de supercondensadores en microrredes es que eliminan este estrés para el LABB y otros dispositivos, evitando el sobredimensionamiento. Además, el ruido en el bus DC implica estrés para toda la microrred, no solo para LABB. Además, existen otros beneficios que se explicarán en esta sección.

La prueba 1 muestra que cuando el ESS está compuesto por LABB y LIBB, los picos de la conmutación con la MEG son absorbidos por el LABB y, en menor medida, por el LIBB, debido a que la ley de control que rige su DC/DC evita variaciones de señal de amplitud ilimitada. Así, la Prueba 2 muestra inmediatamente la primera influencia del SCB; cuando se produce la activación del convertidor bidireccional DC/AC (Figura 4. 6 (b), minuto 0.95), el LABB no recibe la corriente máxima de carga, ya que se redujo en casi un 85%. Nótese que al contrario de lo que sucedió en la primera prueba, ahora, por acción del SCB, el transitorio que provoca la conexión del LIBB al bus no afecta al LABB. Además, cuando se activa la fase de carga del LIBB (Figura 4. 6 (b), minuto 1.3), la corriente del LABB permanece prácticamente inalterada, disminuyendo suavemente hasta alcanzar el equilibrio en el bus DC. Cabe destacar la gran influencia del SCB, observándose cómo absorbe el rizado de la tensión del bus (Figura 4. 6(b)). Por supuesto, como el LABB está conectado directamente al bus, su corriente de carga

no tiene rizado. Por tanto, los únicos elementos con rizado son aquellos con acondicionadores de potencia trabajando en conmutación (LIBB y MEG).

La prueba 3 muestra nuevamente la influencia fundamental del SCB en la microrred; cuando se produce la conmutación del convertidor bidireccional DC/AC (Figura 4. 7, minuto 1.1), la demanda instantánea de la MEG es soportada principalmente por el SCB. La acción del SCB evita la caída instantánea de la tensión del bus DC como en la Prueba 1 (minutos 5.3 a 5.5 en la Figura 4. 6 (a)) y, a medida que el SCB se descarga y la demanda en el bus DC disminuye (porque a partir del minuto 1.7 el LIBB ya no se carga, ver Figura 4. 7), el LABB comienza a ser el principal soporte de voltaje en el bus. De nuevo, como en el ensayo anterior, cabe destacar cómo el SCB absorbe el rizado en la tensión del bus y, en consecuencia, también en la corriente del LABB. De hecho, es fácil ver que las ondas LIBB y SCB tienen amplitudes iguales y signos contrarios.

Respecto a la Prueba 4, observe en la Figura 4. 8 (a) que dado que el sistema de control del convertidor DC/DC PV-1 lleva a cabo la ley de control MPPT, el voltaje del bus DC no está regulado, por lo que el voltaje del bus DC sube incontrolablemente hasta que el voltaje máximo permitido se alcanza (minutos 0.57 y 1.07). Obviamente, el campo LABB y PV-1 tienen perfiles de corriente simétricos, con el correspondiente rizado debido a la conmutación del convertidor DC/DC.

En la Prueba 5, consulte la Figura 4. 8 (b), el SCB evita el rizado en el LABB y en el bus DC, así como la corriente máxima en el LABB. Nuevamente, dado que el sistema de control del convertidor DC/DC PV-1 lleva a cabo la ley de control MPPT, el voltaje del bus DC no se regula y aumenta hasta alcanzar el voltaje máximo permitido. La única diferencia, ciertamente destacable, respecto al ensayo anterior, es que la corriente de carga del LABB es prácticamente constante, independientemente de los picos de conexiones y desconexiones del campo PV-1 que son absorbidos por el SCB.

La prueba 6 intenta mostrar la influencia de los picos de corriente transitorios cortos en el LABB. Como se destacó en la introducción de este capítulo, los picos de corriente instantáneos tienen una influencia crítica en el rendimiento y la vida útil de las baterías de plomo-ácido. Finalmente, el Test 7, continuación del anterior, muestra la influencia del SCB. En este caso, Figura 4. 9 (b), el voltaje en el bus cae 13 V menos que en la Prueba 6. En cuanto al pico de la corriente transitoria, es absorbido por el SCB, generando a su vez un pico de carga de 135 A en el LABB. En esta prueba, la dinámica más rápida del SCB y los condensadores de precarga del convertidor hacen que ambos trabajen juntos, intercambiando energía entre ellos, de modo que la batería sea cargada o descargada por el propio SCB. Nuevamente, el proceso termina rápidamente (más rápido que en la prueba anterior debido a la dinámica más rápida del SCB) cuando la carga se equilibra.

La participación en las pruebas 6 y 7 del LIBB no es importante, porque no puede ayudar al LABB en función de sus demandas. La razón es obvia porque el funcionamiento del LIBB está limitado por la ley de control que lo conecta al bus DC (Figura 4. 5) a través de su convertidor DC/DC, y a su propia seguridad, que lo desconecta del bus DC cuando la corriente excede 100 A. En cualquier caso, la actuación del SCB también reduce los picos de corriente en el LIBB, que si bien no afectan a su seguridad por las medidas de protección ya mencionadas, sí afectan al funcionamiento de la microrred por la desconexión del LIBB que pueden producir.

La Tabla 4. 7 cuantifica los efectos de la integración del SCB en la microrred, suavizando la caída de voltaje en el bus DC y reduciendo el pico de corriente en los elementos del ESS. Esto supone no sólo alargar la vida útil del LABB, sino también mejorar considerablemente el funcionamiento general de la microrred, entre otras razones, porque evita caídas bruscas de tensión en el bus DC, así como la desconexión automática, por medidas de seguridad, del LIBB. Con base en los resultados obtenidos, la Tabla 4. 8 muestra la complementariedad entre las configuraciones LIBB y SCB, conversión y acoplamiento directo, lo que demuestra que la presencia de ambas mejora considerablemente el rendimiento de la microrred. El LIBB ayuda a LABB a hacer frente a las demandas continuas de energía en la microrred, lo que le permite hacerse cargo de asegurar la tensión del bus DC. Por otro lado, el SCB evita altos picos de corriente en la microrred, protegiendo a LABB y LIBB, además de eliminar el ruido en el bus DC.

**Tabla 4. 8.** Rendimiento de la microrred. Influencia de la integración SCB durante transitorios.

| <b>LIBB con convertidor DC/DC</b>                                                                        | <b>SCB con acoplamiento directo</b>                                                                   |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Alta energía específica contra transitorios prolongados                                                  | Alta potencia específica contra transitorios cortos                                                   |
| Respuesta retardada ( $> 1$ s)                                                                           | Respuesta rápida ( $< 1$ ms)                                                                          |
| Respuesta a caídas y aumentos de voltaje durante transitorios prolongados (la caída máxima es del 6.8 %) | Amortigua las caídas y aumentos de voltaje durante transitorios cortos (la caída máxima es del 7.3 %) |
| Sin respuesta a los picos de corriente (0 %)                                                             | Amortigua los picos de corriente (hasta un 58 % de reducción)                                         |
| Reduce la sobrecorriente en el LABB ( $< 25$ %)                                                          | Reduce la sobrecorriente en el LABB ( $< 10$ %)                                                       |
| Dirección de la corriente según el modo del convertidor.                                                 | Dirección de corriente libre                                                                          |
| Corriente fija en estado estable.                                                                        | Corriente casi nula en estado estable                                                                 |
| Genera rizado (2-10 %)                                                                                   | Mitiga rizado ( $< 1$ %)                                                                              |

## 4.5 Conclusiones

En este capítulo se ha llevado a cabo un análisis experimental exhaustivo de la influencia de un banco de supercondensadores en microrredes basadas en RES, diseñando un entorno de prueba real con equipos de medida de altas prestaciones. Así, a partir de la definición de las especificaciones y criterios de diseño de los SCB, y el dimensionamiento de dichos SCB, se ha sometido a una serie de pruebas experimentales para mostrar claramente cómo mejora el rendimiento de la microrred.

Analizando los resultados experimentales se ha observado cómo la conexión entre la microrred y la red eléctrica principal introduce inestabilidades en la microrred. Su conexión como fuente o carga de la microrred genera una gran tensión en el bus DC (transitorios largos y cortos) y una gran cantidad de rizado. Además del estrés del intercambio de energía con la MEG, los acondicionadores de energía y los dispositivos electrónicos que funcionan en conmutación, estos añaden ruido al rendimiento de la microrred. Esto puede afectar negativamente a cualquier dispositivo conectado a la microrred, hasta el punto de dañarlo irremediablemente o que sus protecciones, si las tiene, lo desconecten automáticamente de la microrred. Éste ha sido el caso del LIBB. Sin embargo, siendo perjudiciales los efectos antes mencionados, quien sale peor parado es el LABB. De hecho, como es habitual, cuando una microrred cuenta con bus DC, un banco de baterías garantiza la estabilidad de la tensión del bus; esto permite que el resto de acondicionadores de potencia que conectan todos los dispositivos al bus DC no tengan que preocuparse de regular su tensión de salida. Pero para ello, el LABB tiene que pagar un precio, y es que debe estar flotante respecto al bus DC, conectado directamente y, en consecuencia, indefenso frente a perturbaciones en el bus. Esto puede reducir drásticamente su vida útil. Para evitarlo, en este trabajo se ha demostrado experimentalmente que la integración del SCB reduce en gran medida la corriente aplicada al LABB, y especialmente los picos de corriente. Esto conlleva un aumento de la vida útil del LABB, compensando así el coste del SCB y amortizando aún más el resto de dispositivos. Como ha demostrado experimentalmente este trabajo, un SCB correctamente dimensionado junto con un sistema de control adecuado puede resolver o, al menos, mitigar considerablemente, todos los problemas mencionados.

## Capítulo 5. Conclusiones y desarrollos futuros

| Palabras clave                                                 | Resumen                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |
|----------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Conclusiones extraídas de trabajos anteriores de investigación | Este último capítulo que cierra esta memoria de Tesis está orientado a recoger todas las conclusiones derivadas de los trabajos de investigación realizados, lo cual conformará la primera sección del capítulo, así como las principales aportaciones y futuras líneas de trabajo que se prevé que puedan surgir de la Tesis, que serán objeto de la segunda sección.<br><br>Respecto a las conclusiones que se presentan a continuación, éstas tienen por objetivo mostrar los resultados teóricos y experimentales que contienen la mayoría de los capítulos de esta Tesis. |
| Desarrollos futuros                                            |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |

### 5.1 Conclusiones

Esta tesis ha desarrollado el análisis de las contribuciones de sistemas de generación de hidrógeno para la optimización de microrredes basadas en fuentes de energía renovables, integrando supercondensadores. Partiendo de los objetivos de la Tesis, desde el análisis las técnicas principales para la producción de hidrógeno a partir de fuentes de energía renovable, siguiendo por el diseño, desarrollo, implementación y caracterización experimental de un sistema de producción de hidrógeno mediante electrólisis PEM y finalizando con el análisis y demostración experimental de los efectos de los supercondensadores conectados a una microrred renovable, en las que se analizan modos de operación que afectan a la integración de electrolizadores, se llegan a una serie de conclusiones a destacar.

En el **Capítulo 2** de la Tesis se presenta un análisis cronológico y técnico detallado, así como una investigación de las soluciones existentes para producir hidrógeno a partir de la disociación del agua. No se han encontrado trabajos científicos previos en la literatura con este enfoque. A partir del análisis realizado, se proporciona información sobre los objetivos futuros de las diferentes tecnologías que existen hoy en día, además de revisar hasta dónde ha llegado la investigación desde el primer descubrimiento de la electrólisis en 1789.

En el caso de la fotólisis, la energía proviene de un recurso totalmente renovable como es el sol, y se utilizan técnicas de base orgánica aprovechando procesos como la fotosíntesis en el mundo vegetal. La energía directa a coste cero es la gran ventaja de esta tecnología, que aún necesita mejorar su eficiencia para



ser competitiva, centrándose las principales investigaciones en el cocatalizador in situ y diferentes variedades de algas.

Para la termólisis, el aporte térmico necesario puede proceder de fenómenos naturales, lo que la convierte en una tecnología renovable. También es una alternativa muy importante desde el punto de vista de la cogeneración energética, pudiendo aprovechar el calor generado, y en muchos casos no utilizado, en las grandes industrias, ayudando así a aprovechar mejor los recursos energéticos disponibles. Por tanto, sus principales retos, a lo largo de la historia y hasta la actualidad, se centran no sólo en los componentes de la celda como la membrana y los electrodos, sino especialmente en los ciclos térmicos, el almacenamiento térmico y los esquemas térmicos.

En la electrólisis, el suministro de electricidad puede proceder de fuentes de energía renovables, y esto ocurre cada vez en más casos prácticos, ya comercialmente desde hace años. Con eficiencias muy altas, aunque dependientes de la eficiencia de la fuente de energía, las principales investigaciones se centran en diferentes tipos de membranas y catalizadores, con alternativas a las de décadas anteriores. Así, la aportación de electricidad procedente de energías renovables como la solar o la eólica, no sólo convierte a la electrólisis en una forma de obtener hidrógeno como vector energético de cero emisiones, sino que también resulta clave en zonas remotas o de emergencia social, donde la electricidad procedente de la red eléctrica principal puede ser de baja disponibilidad, calidad o haber sido interrumpido por fenómenos naturales, pudiendo combinar la generación de hidrógeno y la producción de electricidad mediante pilas de combustible. Este hidrógeno de origen renovable es ya una apuesta importante de muchos países del mundo y, probablemente, será el medio más relevante para combatir el temido cambio climático.

Del estudio realizado en el Capítulo 2 se desprende que, en un futuro próximo, a nivel industrial, el hidrógeno de origen renovable se producirá mediante electrolizadores alimentados con energías renovables. En este sentido, hoy en día la tecnología más madura es la alcalina, lo que hace que, si bien ya existe una variada oferta comercial de electrolizadores PEM, todavía tienen un gran potencial de mejora y posibilidades de desarrollo. Por lo tanto, en los próximos años, debido a su compacidad, sostenibilidad y eficiencia, se espera que los electrolizadores PEM dominen el mercado portátil y de bajo consumo. Sin embargo, a la espera de que bajen de precio, los electrolizadores alcalinos dominarán el mercado de alta potencia, especialmente a partir de grandes cantidades de MW.

En el **Capítulo 3** se ha descrito el diseño, implementación y experimentación práctica de un electrolizador PEM de potencia nominal del orden de 10 kW, para la producción de hidrógeno presurizado, a partir de agua y electricidad (proveniente de renovables). Desde un stack comercial, la clave

para conseguir su mejor rendimiento ha sido el diseño óptimo del balance de planta, prestando especial atención a los subsistemas que lo componen: el subsistema de suministro de energía del stack, el subsistema de gestión del agua, el subsistema de producción de hidrógeno, el subsistema de refrigeración y el subsistema de control. En base a esto se ha desarrollado la lógica de control bajo el criterio de garantizar una operación eficiente y segura. Para ello, cada subsistema ha requerido su propia lógica de control según las especificaciones técnicas de la planta. Además, la lógica de control de los cuatro subsistemas se ha integrado en la secuencia de estados operativos que gobierna el electrolizador.

Los resultados experimentales obtenidos validan la lógica de control en varios casos operativos, incluidos casos de alarmas de advertencia y fallo. Además, los resultados experimentales muestran un correcto funcionamiento en todos los estados de la planta. Para comprobarlos se ha analizado la evolución de la presión y temperatura del flujo de hidrógeno, así como la temperatura del agua. Comparando el electrolizador desarrollado con los encontrados en la literatura científica, el primero se caracteriza por su alta eficiencia del stack ( $>77\%$ ), según el poder calorífico superior del hidrógeno, y bajo tiempo de presurización (10 min), siendo un prototipo que ofrece un tiempo de presurización comparable a sistemas disponibles comercialmente, sin necesidad de compresor externo. Esta característica aumenta la eficiencia global, reduciendo el consumo de auxiliares. Por otro lado, la densidad de corriente de  $3 \text{ A/cm}^2$  también diferencia el diseño propuesto, ya que la densidad de corriente típica revisada en la literatura oscila entre 1 y  $2 \text{ A/cm}^2$ ; esto permite alcanzar altas tasas de producción de hidrógeno con un voltaje de celda bajo. La última mejora del balance de planta propuesto con respecto a la revisión de la literatura es la refrigeración del hidrógeno, ubicado en la salida de hidrógeno del stack. Por tanto, la primera etapa del separador de gases (HPS) recibe más agua condensada, por lo que el secado del hidrógeno es más eficiente desde su primera fase.

En definitiva, en el Capítulo 3 se ha demostrado la capacidad de la planta de electrólisis PEM desarrollada en cuanto a su tasa de producción, amplio rango de potencia operativa, reducido tiempo de presurización y alta eficiencia. Así mismo se ha validado experimentalmente el desarrollo del sistema de control de este equipo.

Finalmente, en el **Capítulo 4** se ha llevado a cabo un análisis experimental exhaustivo de la influencia de los supercondensadores en microrredes basadas en fuentes de energías renovables, diseñando un entorno de prueba real con equipos de medida de altas prestaciones. Así, a partir de la definición de las especificaciones y criterios de diseño del banco de supercondensadores, y el dimensionamiento de dicho banco de supercondensadores, se ha sometido el sistema a una serie de pruebas experimentales para mostrar claramente cómo mejora el rendimiento de la microrred.

Analizando los resultados experimentales del Capítulo 4 se ha observado cómo la conexión entre la microrred y la red eléctrica principal, así como a diferentes elementos de generación (como los convertidores de los electrolizadores), almacenamiento y consumo, introduce inestabilidades en la microrred. La conexión de la red como fuente o carga de la microrred genera una gran tensión en el bus DC (transitorios largos y cortos) y una gran cantidad de rizado. Además del estrés del intercambio de energía con la red eléctrica principal, los acondicionadores de energía y los dispositivos electrónicos que funcionan en conmutación, estos añaden ruido al rendimiento de la microrred. Esto puede afectar negativamente a cualquier dispositivo conectado a la microrred, hasta el punto de dañarlo irremediablemente o que sus protecciones, si las tiene, lo desconecten automáticamente de la microrred. Éste ha sido el caso del banco de baterías de ion de litio. Sin embargo, siendo perjudiciales los efectos antes mencionados, el elemento más perjudicado es el banco de baterías de plomo ácido. De hecho, como es habitual, cuando una microrred cuenta con bus DC, un banco de baterías garantiza la estabilidad de la tensión del bus; esto permite que el resto de acondicionadores de potencia que conectan todos los dispositivos al bus no tengan que preocuparse de regular su tensión de salida. Pero para ello, el banco de baterías de plomo ácido debe estar flotante respecto al bus DC, conectado directamente y, en consecuencia, indefenso frente a perturbaciones en el bus. Esto puede reducir drásticamente su vida útil. Para evitarlo, en este capítulo se ha demostrado experimentalmente que la integración de un banco de supercondensadores reduce en gran medida la corriente aplicada al banco de baterías de plomo ácido, y especialmente los picos de corriente. Esto conlleva un aumento de la vida útil del banco de baterías de plomo ácido, compensando así el coste del banco de supercondensadores y amortizando aún más el resto de dispositivos. Así mismo, el impacto de integrar, supercondensadores en microrredes con convertidores de potencia para electrolizadores, conlleva una reducción en la amplitud de las inestabilidades propias de la generación renovable, así como las inducidas por el uso de convertidores, mejorando su operación. Como se ha demostrado experimentalmente, un banco de supercondensadores correctamente dimensionado junto con un sistema de control adecuado puede resolver o, al menos, mitigar considerablemente, todos los problemas mencionados.

## 5.2 Desarrollos futuros

Lejos de considerar esta Tesis como un trabajo cerrado, los capítulos que la conforman han terminado siendo puertas abiertas hacia trabajos de investigación futuros.

Así, a partir del estudio realizado en el **Capítulo 2**, se puede llevar a cabo por un lado una actualización progresiva a lo largo de los años de las técnicas

analizadas para la producción de hidrógeno verde. Además, se puede dar seguimiento al avance de la tecnología en sus diferentes tipos, atendiendo al nivel de implantación comercial e industrial, respecto a los modelos fabricados operativos, así como su nivel de disponibilidad. Es de gran interés analizar en este contexto los diferentes fabricantes en cada tecnología, así como la evolución de cada uno de ellos principalmente centrados en parámetros de tecnología, eficiencia y coste.

En diseño implementado en el **Capítulo 3** proporciona una plataforma escalable para una mayor implantación de la producción de hidrógeno mediante electrólisis PEM. En este contexto es de interés plantear nuevos diseños que se basen en esta propuesta, complementando y mejorando el balance de planta y las estrategias de control desarrolladas. Se propone a futuro abordar la implementación de electrolizadores de corriente pulsante, así como diseños multi-stack.

En el **Capítulo 4** se obtienen interesantes conclusiones respecto al uso de supercondensadores en microrredes, así como una metodología de ensayo y validación experimental de su integración. Con base a los resultados obtenidos en este estudio, el trabajo futuro considerará la reconfiguración de la microrred presentada en esta Tesis. Así, se considerará el uso de más sistemas de almacenamiento de energía, incluyendo tecnologías alternativas de baterías y supercondensadores híbridos, diferentes perfiles de consumo, diferentes acondicionadores de potencia, utilizando configuraciones secuenciales, así como diferentes técnicas de control alternativas adaptadas a las condiciones de operación en tiempo real y predictivas de la microrred.



## Referencias Bibliográficas

- [1] OFFICE of ENERGY EFFICIENCY & RENEWABLE ENERGY, "Hydrogen Resources | Department of Energy." Accessed: Oct. 14, 2020. [Online]. Available: <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-resources>
- [2] IEA – International Energy Agency, "Hydrogen – Analysis - IEA." Accessed: Oct. 14, 2020. [Online]. Available: <https://www.iea.org/reports/hydrogen>
- [3] Hydrogen Council, "Path to hydrogen competitiveness A cost perspective," 2020. Accessed: Oct. 14, 2020. [Online]. Available: [https://hydrogencouncil.com/wp-content/uploads/2020/01/Path-to-Hydrogen-Competitiveness\\_Full-Study-1.pdf](https://hydrogencouncil.com/wp-content/uploads/2020/01/Path-to-Hydrogen-Competitiveness_Full-Study-1.pdf)
- [4] S. Moon *et al.*, "Critical hydrogen concentration of hydrogen-natural gas blends in clathrate hydrates for blue hydrogen storage," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 141, p. 110789, May 2021, doi: 10.1016/j.rser.2021.110789.
- [5] J.-W. Zhang, X.-W. Lv, T.-Z. Ren, Z. Wang, T. J. Bandosz, and Z.-Y. Yuan, "Engineering heterostructured Ni@Ni(OH)<sub>2</sub> core-shell nanomaterials for synergistically enhanced water electrolysis," *Green Energy Environ.*, Dec. 2020, doi: 10.1016/j.gee.2020.12.009.
- [6] A. Fopah-Lele, A. Kabore-Kere, J. G. Tamba, and I. Yaya-Nadjo, "Solar electricity storage through green hydrogen production: A case study," *Int. J. Energy Res.*, vol. 45, no. 9, pp. 13007–13021, Jul. 2021, doi: 10.1002/er.6630.
- [7] R. d'Amore-Domenech, Ó. Santiago, and T. J. Leo, "Multicriteria analysis of seawater electrolysis technologies for green hydrogen production at sea," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 133, p. 110166, Nov. 2020, doi: 10.1016/j.rser.2020.110166.
- [8] A. Velazquez Abad and P. E. Dodds, "Green hydrogen characterisation initiatives: Definitions, standards, guarantees of origin, and challenges," *Energy Policy*, vol. 138, p. 111300, Mar. 2020, doi: 10.1016/j.enpol.2020.111300.
- [9] C. Bordons, F. García-Torres, and L. Valverde, "Gestión Óptima de la Energía en Microrredes con Generación Renovable," *Rev. Iberoam. Automática e Informática Ind. RIAI*, vol. 12, no. 2, pp. 117–132, Apr. 2015, doi: 10.1016/J.RIAI.2015.03.001.
- [10] H. Liu *et al.*, "Development of a gaseous and solid-state hybrid system for stationary hydrogen energy storage," *Green Energy Environ.*, vol. 6, no. 4, pp. 528–537, Aug. 2021, doi: 10.1016/j.gee.2020.06.006.
- [11] J. Loipersböck, M. Luisser, S. Müller, H. Hofbauer, and R. Rauch, "Experimental demonstration and validation of hydrogen production based on gasification of lignocellulosic feedstock," *ChemEngineering*, vol. 2, no. 4, pp. 1–13, 2018, doi: 10.3390/chemengineering2040061.
- [12] Office of Fossil Energy, "HYDROGEN STRATEGY Enabling A Low-Carbon Economy." Accessed: Oct. 14, 2020. [Online]. Available: [https://www.energy.gov/sites/prod/files/2020/07/f76/USDOE\\_FE\\_Hydrogen\\_Strategy\\_July2020.pdf](https://www.energy.gov/sites/prod/files/2020/07/f76/USDOE_FE_Hydrogen_Strategy_July2020.pdf)

- [13] IEA – International Energy Agency, “The Future of Hydrogen – Analysis - IEA.” Accessed: Oct. 14, 2020. [Online]. Available: <https://www.iea.org/reports/the-future-of-hydrogen>
- [14] F. J. Vivas, A. De las Heras, F. Segura, and J. M. Andújar, “H2RES2 simulator. A new solution for hydrogen hybridization with renewable energy sources-based systems,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 19, pp. 13510–13531, May 2017, doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.02.139.
- [15] F. J. V. Fernández, F. Segura Manzano, J. M. Andújar Márquez, and A. J. Calderón Godoy, “Extended Model Predictive Controller to Develop Energy Management Systems in Renewable Source-Based Smart Microgrids with Hydrogen as Backup. Theoretical Foundation and Case Study,” *Sustainability*, vol. 12, no. 21, p. 8969, 2020, doi: 10.3390/su12218969.
- [16] F. J. Vivas, A. De las Heras, F. Segura, and J. M. Andújar, “A review of energy management strategies for renewable hybrid energy systems with hydrogen backup,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 82, 2018, doi: 10.1016/j.rser.2017.09.014.
- [17] F. J. Vivas *et al.*, “Multi-Objective Fuzzy Logic-Based Energy Management System for Microgrids with Battery and Hydrogen Energy Storage System,” *Electronics*, vol. 9, no. 7, p. 1074, 2020, doi: 10.3390/electronics9071074.
- [18] F. J. V. Fernández, A. de las H. Jiménez, F. S. Manzano, and J. M. A. Márquez, “An Energy Management Strategy and Fuel Cell Configuration Proposal for a Hybrid Renewable System with Hydrogen Backup,” *Int. J. Energy Optim. Eng.*, vol. 6, no. 1, pp. 1–22, 2017, doi: 10.4018/ijeoe.2017010101.
- [19] F. J. Vivas, F. Segura, J. M. Andújar, and J. J. Caparrós, “A suitable state-space model for renewable source-based microgrids with hydrogen as backup for the design of energy management systems,” *Energy Convers. Manag.*, vol. 219, p. 113053, Sep. 2020, doi: 10.1016/j.enconman.2020.113053.
- [20] T. Gül, “The Future of Hydrogen,” Tokyo, 2019.
- [21] A. J. Calderón, F. J. Vivas, F. Segura, and J. M. Andújar, “Integration of a Multi-Stack Fuel Cell System in Microgrids: A Solution Based on Model Predictive Control,” *Energies*, vol. 13, no. 18, p. 4924, Sep. 2020, doi: 10.3390/en13184924.
- [22] A. J. Barragan, J. M. Enrique, F. Segura, and J. M. Andujar, “Iterative Fuzzy Modeling of Hydrogen Fuel Cells by the Extended Kalman Filter,” *IEEE Access*, vol. 8, pp. 180280–180294, 2020, doi: 10.1109/ACCESS.2020.3013690.
- [23] J.-L. Casteleiro-Roca, A. J. Barragán, F. S. Manzano, J. L. Calvo-Rolle, and J. M. Andújar, “Fuel Cell Hybrid Model for Predicting Hydrogen Inflow through Energy Demand,” *Electronics*, vol. 8, no. 11, p. 1325, Nov. 2019, doi: 10.3390/electronics8111325.
- [24] J.-L. Casteleiro-Roca, A. J. Barragán, F. Segura, J. L. Calvo-Rolle, and J. M. Andújar, “Fuel Cell Output Current Prediction with a Hybrid Intelligent System,” *Complexity*, vol. 2019, pp. 1–10, Feb. 2019, doi: 10.1155/2019/6317270.

- [25] T. L. Levalley, A. R. Richard, and M. Fan, "The progress in water gas shift and steam reforming hydrogen production technologies e A review," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, pp. 16983–17000, 2014, doi: 10.1016/j.ijhydene.2014.08.041.
- [26] M. Wang, Z. Wang, X. Gong, and Z. Guo, "The intensification technologies to water electrolysis for hydrogen production - A review," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 29, pp. 573–588, 2014, doi: 10.1016/j.rser.2013.08.090.
- [27] J. O. M. Bockris *et al.*, "On the splitting of water," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 10, no. 3, pp. 179–201, 1985, doi: 10.1016/0360-3199(85)90025-4.
- [28] A. Monforti Ferrario *et al.*, "Optimal sizing of Battery and Hydrogen Energy Storage Systems configurations in a Hybrid Renewable Microgrid," *E3S Web Conf.*, vol. 238, p. 09002, Feb. 2021, doi: 10.1051/e3sconf/202123809002.
- [29] M. Carmo, D. L. Fritz, J. Mergel, and D. Stolten, "A comprehensive review on PEM water electrolysis," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 38, no. 12. pp. 4901–4934, 2013. doi: 10.1016/j.ijhydene.2013.01.151.
- [30] R. Li, "Latest progress in hydrogen production from solar water splitting via photocatalysis, photoelectrochemical, and photovoltaic-photoelectrochemical solutions," *Chinese J. Catal.*, vol. 38, no. 1, pp. 5–12, 2017, doi: 10.1016/S1872-2067(16)62552-4.
- [31] F. J. Vivas *et al.*, "Hy2Green: Remote laboratory of hydrogen technologies as an e-learning tool for training new professionals adapted to the new European energy model," *IFAC-PapersOnLine*, vol. 53, no. 2, pp. 17556–17563, 2020, doi: 10.1016/j.ifacol.2020.12.2668.
- [32] "Clean Hydrogen Joint Undertaking." Accessed: Mar. 21, 2022. [Online]. Available: [https://www.clean-hydrogen.europa.eu/index\\_en](https://www.clean-hydrogen.europa.eu/index_en)
- [33] "A European Green Deal | European Commission." Accessed: Mar. 21, 2022. [Online]. Available: [https://ec.europa.eu/info/strategy/priorities-2019-2024/european-green-deal\\_en](https://ec.europa.eu/info/strategy/priorities-2019-2024/european-green-deal_en)
- [34] "Hydrogen." Accessed: Mar. 21, 2022. [Online]. Available: [https://energy.ec.europa.eu/topics/energy-system-integration/hydrogen\\_en](https://energy.ec.europa.eu/topics/energy-system-integration/hydrogen_en)
- [35] "Development of Water Electrolysis in the European Union Final Report Fuel cells and hydrogen," 2014.
- [36] F. Isorna Llerena, E. López González, J. J. Caparrós Mancera, F. Segura Manzano, and J. M. Andújar, "Hydrogen vs. Battery-Based Propulsion Systems in Unipersonal Vehicles—Developing Solutions to Improve the Sustainability of Urban Mobility," *Sustainability*, vol. 13, no. 10, p. 5721, May 2021, doi: 10.3390/su13105721.
- [37] J.-L. Casteleiro-Roca, F. J. Vivas, F. Segura, A. J. Barragán, J. L. Calvo-Rolle, and J. M. Andújar, "Hybrid Intelligent Modelling in Renewable Energy Sources-Based Microgrid. A Variable Estimation of the Hydrogen Subsystem Oriented to the Energy Management Strategy," *Sustainability*, vol. 12, no. 24, p. 10566, Dec. 2020,



- doi: 10.3390/su122410566.
- [38] A. Monforti Ferrario *et al.*, "A model-based parametric and optimal sizing of a battery/hydrogen storage of a real hybrid microgrid supplying a residential load: Towards island operation," *Adv. Appl. Energy*, vol. 3, p. 100048, Aug. 2021, doi: 10.1016/j.adapen.2021.100048.
  - [39] J. M. Andujar, F. Segura, and M. A. Martinez, "A renewable sources-based smart grid using hydrogen as backup. Optimization criteria for the energy management," in *2017 Saudi Arabia Smart Grid (SASG)*, IEEE, Dec. 2017, pp. 1–8. doi: 10.1109/SASG.2017.8356473.
  - [40] J. Sanz-Bermejo, V. Gallardo-Natividad, J. Gonzalez-Aguilar, and M. Romero, "Coupling of a Solid-oxide Cell Unit and a Linear Fresnel Reflector Field for Grid Management," *Energy Procedia*, vol. 57, pp. 706–715, Nov. 2014, doi: 10.1016/j.egypro.2014.10.226.
  - [41] H. Bergmann, *The history of water electrolysis - a spotlight on the beginnings*. 2016.
  - [42] H. Bergmann, "How it began: From the history of water electrolysis (Part 1). With a discussion of the perspectives," *Galvanotechnik*, vol. 108, pp. 44–49, Jan. 2017.
  - [43] L. Bertuccioli, A. Chan, D. Hart, F. Lehner, B. Madden, and E. Standen, "Study on development of water electrolysis in the EU," *Fuel Cells Hydrog. Jt. Undert.*, no. February, pp. 1–160, 2014.
  - [44] X. Liu *et al.*, "Research progress and surface/interfacial regulation methods for electrophotocatalytic hydrogen production from water splitting," *Mater. Today Energy*, vol. 18, p. 100524, Dec. 2020, doi: 10.1016/j.mtener.2020.100524.
  - [45] A. A. Basheer and I. Ali, "Water photo splitting for green hydrogen energy by green nanoparticles," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 23, pp. 11564–11573, May 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.03.040.
  - [46] D. D. Giri *et al.*, "Sustainable production of algae-bacteria granular consortia based biological hydrogen: New insights," *Bioresour. Technol.*, vol. 352, p. 127036, May 2022, doi: 10.1016/j.biortech.2022.127036.
  - [47] A. Al-Ahmed, "Photocatalytic properties of graphitic carbon nitrides (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) for sustainable green hydrogen production: Recent advancement," *Fuel*, vol. 316, p. 123381, May 2022, doi: 10.1016/j.fuel.2022.123381.
  - [48] T. Bak, J. Nowotny, M. Rekas, and C. . Sorrell, "Photo-electrochemical hydrogen generation from water using solar energy. Materials-related aspects," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 27, no. 10, pp. 991–1022, Oct. 2002, doi: 10.1016/S0360-3199(02)00022-8.
  - [49] K. Maeda, "Photocatalytic water splitting using semiconductor particles: History and recent developments," *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, vol. 12, no. 4, pp. 237–268, Dec. 2011, doi: 10.1016/J.JPHOTOCHEMREV.2011.07.001.
  - [50] Y. Mao *et al.*, "Hydrogen production via a two-step water splitting thermochemical cycle based on metal oxide – A review," *Appl. Energy*, vol. 267, p. 114860, Jun. 2020,

- doi: 10.1016/j.apenergy.2020.114860.
- [51] M. Mehrpooya and R. Habibi, "A review on hydrogen production thermochemical water-splitting cycles," *J. Clean. Prod.*, vol. 275, p. 123836, Dec. 2020, doi: 10.1016/j.jclepro.2020.123836.
  - [52] F. Safari and I. Dincer, "A review and comparative evaluation of thermochemical water splitting cycles for hydrogen production," *Energy Convers. Manag.*, vol. 205, p. 112182, Feb. 2020, doi: 10.1016/j.enconman.2019.112182.
  - [53] S. Shiva Kumar and V. Himabindu, "Hydrogen production by PEM water electrolysis – A review," *Mater. Sci. Energy Technol.*, vol. 2, no. 3, pp. 442–454, Dec. 2019, doi: 10.1016/J.MSET.2019.03.002.
  - [54] A. Ursua, L. M. Gandia, and P. Sanchis, "Hydrogen Production From Water Electrolysis: Current Status and Future Trends," *Proc. IEEE*, vol. 100, no. 2, pp. 410–426, Feb. 2012, doi: 10.1109/JPROC.2011.2156750.
  - [55] S. Wang, A. Lu, and C.-J. Zhong, "Hydrogen production from water electrolysis: role of catalysts," *Nano Converg.*, vol. 8, no. 1, p. 4, Dec. 2021, doi: 10.1186/s40580-021-00254-x.
  - [56] J. Chi and H. Yu, "Water electrolysis based on renewable energy for hydrogen production," *Chinese J. Catal.*, vol. 39, no. 3, pp. 390–394, Mar. 2018, doi: 10.1016/S1872-2067(17)62949-8.
  - [57] U. Babic, M. Suermann, F. N. Büchi, L. Gubler, and T. J. Schmidt, "Critical Review—Identifying Critical Gaps for Polymer Electrolyte Water Electrolysis Development," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 164, no. 4, pp. F387–F399, 2017, doi: 10.1149/2.1441704jes.
  - [58] D. Hyung Kweon, I.-Y. Jeon, and J.-B. Baek, "Electrochemical Catalysts for Green Hydrogen Energy," *Adv. Energy Sustain. Res.*, vol. 2, no. 7, p. 2100019, Jul. 2021, doi: 10.1002/aesr.202100019.
  - [59] F. Liu *et al.*, "Rational Design of Better Hydrogen Evolution Electrocatalysts for Water Splitting: A Review," *Adv. Sci.*, vol. 9, no. 18, p. 2200307, Jun. 2022, doi: 10.1002/advs.202200307.
  - [60] R. Xiang and X. Wang, "Advanced Self-Standing Electrodes for Water Electrolysis: A Review on Strategies for Further Performance Enhancement," *ChemElectroChem*, vol. 9, no. 9, May 2022, doi: 10.1002/celc.202200029.
  - [61] E. Cossar, F. Murphy, and E. A. Baranova, "Nickel-based anodes in anion exchange membrane water electrolysis: a review," *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 97, no. 7, pp. 1611–1624, Jul. 2022, doi: 10.1002/jctb.7094.
  - [62] B. Zhou, R. Gao, J. Zou, and H. Yang, "Surface Design Strategy of Catalysts for Water Electrolysis," *Small*, p. 2202336, Jun. 2022, doi: 10.1002/smll.202202336.
  - [63] M. Paidar, V. Fateev, and K. Bouzek, "Membrane electrolysis—History, current status and perspective," *Electrochim. Acta*, vol. 209, pp. 737–756, Aug. 2016, doi: 10.1016/j.electacta.2016.05.209.

- [64] K. Zeng and D. Zhang, "Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications," *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 36, no. 3, pp. 307–326, Jun. 2010, doi: 10.1016/j.pecs.2009.11.002.
- [65] A. Pietro Reverberi and B. Fabiano, "A review on hydrogen production from hydrogen sulphide by chemical and photochemical methods," *J. Clean. Prod.*, vol. 136, pp. 72–80, Nov. 2016, doi: 10.1016/J.JCLEPRO.2016.04.139.
- [66] H. Idriss, "Hydrogen production from water: past and present," *Curr. Opin. Chem. Eng.*, vol. 29, pp. 74–82, Sep. 2020, doi: 10.1016/j.coche.2020.05.009.
- [67] S. Dutta, "A review on production, storage of hydrogen and its utilization as an energy resource," *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 20, no. 4, pp. 1148–1156, Jul. 2014, doi: 10.1016/J.JIEC.2013.07.037.
- [68] S. Singla, N. P. Shetti, S. Basu, K. Mondal, and T. M. Aminabhavi, "Hydrogen production technologies - Membrane based separation, storage and challenges," *J. Environ. Manage.*, vol. 302, p. 113963, Jan. 2022, doi: 10.1016/j.jenvman.2021.113963.
- [69] E. I. Epelle *et al.*, "A comprehensive review of hydrogen production and storage: A focus on the role of nanomaterials," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 47, no. 47, pp. 20398–20431, Jun. 2022, doi: 10.1016/j.ijhydene.2022.04.227.
- [70] O. Faye, J. Szpunar, and U. Eduok, "A critical review on the current technologies for the generation, storage, and transportation of hydrogen," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 47, no. 29, pp. 13771–13802, Apr. 2022, doi: 10.1016/j.ijhydene.2022.02.112.
- [71] S. G. Nnabuiife, J. Ugbeh-Johnson, N. E. Okeke, and C. Ogbonnaya, "Present and Projected Developments in Hydrogen Production: A Technological Review\*," *Carbon Capture Sci. Technol.*, vol. 3, p. 100042, Jun. 2022, doi: 10.1016/j.ccst.2022.100042.
- [72] M. Hermesmann and T. E. Müller, "Green, Turquoise, Blue, or Grey? Environmentally friendly Hydrogen Production in Transforming Energy Systems," *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 90, p. 100996, May 2022, doi: 10.1016/j.pecs.2022.100996.
- [73] Y. Zhou, R. Li, Z. Lv, J. Liu, H. Zhou, and C. Xu, "Green hydrogen: A promising way to the carbon-free society," *Chinese J. Chem. Eng.*, vol. 43, pp. 2–13, Mar. 2022, doi: 10.1016/j.cjche.2022.02.001.
- [74] M. Younas, S. Shafique, A. Hafeez, F. Javed, and F. Rehman, "An Overview of Hydrogen Production: Current Status, Potential, and Challenges," *Fuel*, vol. 316, p. 123317, May 2022, doi: 10.1016/j.fuel.2022.123317.
- [75] H. A. M. Snelders, "The Amsterdam Experiment on the Analysis and Synthesis of Water (1789)," *Ambix*, vol. 26, no. 2, pp. 116–133, Jul. 1979, doi: 10.1179/amb.1979.26.2.116.
- [76] R. De Levie, "The electrolysis of water," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 476, pp. 92–93,

1999.

- [77] S. Trasatti, "Water electrolysis: who first?," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 476, no. 1, pp. 90–91, 1999, doi: 10.1016/S0022-0728(99)00364-2.
- [78] D. M. F. Santos, C. A. C. Sequeira, and J. L. Figueiredo, "Hydrogen production by alkaline water electrolysis," *Quim. Nova*, vol. 36, no. 8, pp. 1176–1193, 2013, doi: 10.1590/S0100-40422013000800017.
- [79] S. E. Hosseini and M. A. Wahid, "Hydrogen from solar energy, a clean energy carrier from a sustainable source of energy," *Int. J. Energy Res.*, vol. 44, no. 6, pp. 4110–4131, May 2020, doi: 10.1002/er.4930.
- [80] E. Kabir, P. Kumar, S. Kumar, A. A. Adelodun, and K.-H. Kim, "Solar energy: Potential and future prospects," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 82, pp. 894–900, Feb. 2018, doi: 10.1016/J.RSER.2017.09.094.
- [81] S. Fan, "Thermal Photonics and Energy Applications," *Joule*, vol. 1, no. 2, pp. 264–273, Oct. 2017, doi: 10.1016/J.JOULE.2017.07.012.
- [82] N. J. Jeon, J. Lee, J. H. Noh, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, and S. Il Seok, "Efficient inorganic-organic hybrid perovskite solar cells based on pyrene arylamine derivatives as hole-transporting materials," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 135, no. 51, pp. 19087–19090, 2013, doi: 10.1021/ja410659k.
- [83] E. Borgarello, N. Serpone, M. Gratzel, and E. Pelizzeth, "HYDROGEN PRODUCTION THROUGH MICROHETEROGENEOUS PHOTOCATALYSIS OF HYDROGEN SULFIDE CLEAVAGE. THE THIOSULFATE CYCLE," *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 10, no. 11, pp. 737–741, 1985.
- [84] H. A. F. Werner and R. Bauer, "Hydrogen production by water photolysis using nitrilotriacetic acid as electron donor," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 97, no. 3, pp. 171–173, 1996, doi: 10.1016/1010-6030(95)04282-2.
- [85] K. Tennakone and U. S. Ketippearachchi, "Hydrogen production in the photolysis of tetrahydroxostannate(II) ions in an aqueous medium," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 55, no. 3, pp. 297–300, 1991, doi: 10.1016/1010-6030(91)87031-P.
- [86] M. Matsuoka, M. Kitano, M. Takeuchi, K. Tsujimaru, M. Anpo, and J. M. Thomas, "Photocatalysis for new energy production: Recent advances in photocatalytic water splitting reactions for hydrogen production," *Catal. Today*, vol. 122, no. 1, pp. 51–61, 2007, doi: 10.1016/j.cattod.2007.01.042.
- [87] J. R. Bolton, "Solar photoproduction of hydrogen: A review," *Sol. Energy*, vol. 57, no. 1, pp. 37–50, 1996, doi: 10.1016/0038-092X(96)00032-1.
- [88] P. Wongwanwattana, P. Krongkitsiri, P. Limswan, and U. Tipparach, "Fabrication and photocatalysis of nanostructured TiO<sub>2</sub> for solar hydrogen production," *Ceram. Int.*, vol. 38, pp. S517–S519, 2012, doi: 10.1016/j.ceramint.2011.05.066.
- [89] L. M. Torres-Martínez, M. A. Ruíz-Gómez, and E. Moctezuma, "Features of crystalline and electronic structures of Sm<sub>2</sub>MTaO<sub>7</sub> (M=Y, In, Fe) and their

- hydrogen production via photocatalysis," *Ceram. Int.*, vol. 43, no. 5, pp. 3981–3992, 2017, doi: 10.1016/j.ceramint.2016.11.098.
- [90] K. Maeda and K. Domen, "Photocatalytic Water Splitting: Recent Progress and Future Challenges," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 1, no. 18, pp. 2655–2661, Sep. 2010, doi: 10.1021/jz1007966.
- [91] W. Gao *et al.*, "One-pot synthesis of Ag/r-GO/TiO<sub>2</sub> nanocomposites with high solar absorption and enhanced anti-recombination in photocatalytic applications," *Nanoscale*, vol. 6, no. 10, p. 5498, 2014, doi: 10.1039/c3nr05466g.
- [92] Q. Yan *et al.*, "Solar fuels photoanode materials discovery by integrating high-throughput theory and experiment", doi: 10.1073/pnas.1619940114.
- [93] Z. Jin, Q. Jian, and Q. Guo, "Enhanced photocatalytic hydrogen evolution over semi-crystalline tungsten phosphide," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 49, pp. 26848–26862, Oct. 2019, doi: 10.1016/J.IJHYDENE.2019.08.080.
- [94] J. Wu, S. Lu, D. Ge, L. Zhang, W. Chen, and H. Gu, "Photocatalytic properties of Pd/TiO<sub>2</sub> nanosheets for hydrogen evolution from water splitting," *RSC Adv.*, vol. 6, no. 72, pp. 67502–67508, 2016, doi: 10.1039/C6RA10408H.
- [95] L. Yuan, C. Han, M.-Q. Yang, and Y.-J. Xu, "Photocatalytic water splitting for solar hydrogen generation: fundamentals and recent advancements," *Int. Rev. Phys. Chem.*, vol. 35, no. 1, pp. 1–36, Jan. 2016, doi: 10.1080/0144235X.2015.1127027.
- [96] X. Ning, W. Zhen, X. Zhang, and G. Lu, "Assembly of Ultra-Thin NiO Layer Over Zn 1– x Cd x S for Stable Visible-Light Photocatalytic Overall Water Splitting," *ChemSusChem*, vol. 12, no. 7, pp. 1410–1420, Apr. 2019, doi: 10.1002/cssc.201802926.
- [97] P. Ravi, V. Navakoteswara Rao, M. V. Shankar, and M. Sathish, "CuO@NiO core-shell nanoparticles decorated anatase TiO<sub>2</sub> nanospheres for enhanced photocatalytic hydrogen production," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 45, no. 13, pp. 7517–7529, Mar. 2020, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.05.020.
- [98] J.-Y. He *et al.*, "Phosphorylation of NiAl-layered double hydroxide nanosheets as a novel cocatalyst for photocatalytic hydrogen evolution," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 46, no. 36, pp. 18977–18987, May 2021, doi: 10.1016/j.ijhydene.2021.03.064.
- [99] X. Zhang, T. Liu, F. Zhao, N. Zhang, and Y. Wang, "In-situ-formed Cd and Ag<sub>2</sub>S decorated CdS photocatalyst with boosted charge carrier spatial separation for enhancing UV-vis-NIR photocatalytic hydrogen evolution," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 298, p. 120620, Dec. 2021, doi: 10.1016/j.apcatb.2021.120620.
- [100] C. Shi, J. Chen, K. Li, and Y. Ao, "In-situ growth of NiS co-catalyst on MnS/Mn<sub>0.3</sub>Cd<sub>0.7</sub>S heterojunction for boosting photocatalytic hydrogen evolution under visible light irradiation," *Surfaces and Interfaces*, p. 101401, Aug. 2021, doi: 10.1016/j.surfin.2021.101401.
- [101] Y. Li *et al.*, "In situ photodeposition of platinum clusters on a covalent organic framework for photocatalytic hydrogen production," *Nat. Commun.*, vol. 13, no. 1,

- p. 1355, Dec. 2022, doi: 10.1038/s41467-022-29076-z.
- [102] W. Zhong, J. Xu, P. Wang, B. Zhu, J. Fan, and H. Yu, "Novel core-shell Ag@AgSe nanoparticle co-catalyst: In situ surface selenization for efficient photocatalytic H<sub>2</sub> production of TiO<sub>2</sub>," *Chinese J. Catal.*, vol. 43, no. 4, pp. 1074–1083, Apr. 2022, doi: 10.1016/S1872-2067(21)63969-4.
- [103] M. Radecka, M. Rekas, A. Trenczek-Zajac, and K. Zakrzewska, "Importance of the band gap energy and flat band potential for application of modified TiO<sub>2</sub> photoanodes in water photolysis," *J. Power Sources*, vol. 181, pp. 46–55, 2008, doi: 10.1016/j.jpowsour.2007.10.082.
- [104] R. B. Gupta, *Hydrogen fuel : production, transport, and storage*. CRC Press, 2009.
- [105] A. Fujishima, "TiO<sub>2</sub> photoelectrochemistry and photocatalysis".
- [106] J. O. B. O.J. Murphy, B. J. P. electrolysis: H<sub>2</sub> and electricity from water and light. I. J. H. E. 1984;9(7):557-561. doi:10. 1016/036.-3199(84)90234-9. Murphy, O.J.1. O.J. Murphy JOB, Murphy OJ, and J. O. Bockris, "Photovoltaic electrolysis: Hydrogen and electricity from water and light," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 9, no. 7, pp. 557–561, 1984, doi: 10.1016/0360-3199(84)90234-9.
- [107] S. U. M. Khan and J. O. Bockris, "A model for photon-induced evolution of hydrogen at p-type semiconductor electrodes," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 11, no. 6, pp. 373–379, 1986, doi: 10.1016/0360-3199(86)90026-1.
- [108] K. S. C. Babu, R. N. Pandey, and O. N. Srivastava, "Photoelectrochemical semiconductor septum (CdSeTi and TiO<sub>2</sub>Ti) solar cells in relation to hydrogen production," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 20, no. 10, pp. 771–775, 1995, doi: 10.1016/0360-3199(95)94481-8.
- [109] L. Borrell, S. Cervera-March, J. Giménez, R. Simarro, and J. M. Andújar, "A comparative study of CdS-based semiconductor photocatalysts for solar hydrogen production from sulphide + sulphite substrates," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 25, no. 1, pp. 25–39, 1992, doi: 10.1016/0927-0248(92)90014-G.
- [110] A. K. Gupta, R. Z. Parker, and R. J. Hanrahan, "Solar-assisted production of hydrogen and chlorine from hydrochloric acid using hexachloroiridate (III) and (IV)," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 18, no. 9, pp. 713–718, 1993, doi: 10.1016/0360-3199(93)90149-5.
- [111] C. A. Linkous, N. Z. Muradov, and S. N. Ramser, "Consideration of reactor design for solar hydrogen production from hydrogen sulfide using semiconductor particulates," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 20, no. 9, pp. 701–709, 1995, doi: 10.1016/0360-3199(94)00127-L.
- [112] C. A. Linkous, T. E. Mingo, and N. Z. Muradov, "Aspects of solar hydrogen production from hydrogen sulfide using semiconductor particulates," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 19, no. 3, pp. 203–208, 1994, doi: 10.1016/0360-3199(94)90085-X.
- [113] T. W. Kim and K.-S. Choi, "Nanoporous BiVO<sub>4</sub> Photoanodes with Dual-Layer

- Oxygen Evolution Catalysts for Solar Water Splitting," *Science* (80-. ), vol. 343, no. 6174, 2014.
- [114] Y. Li *et al.*, "Photoelectrodes: Vertically Aligned Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> Nanorod Arrays for Solar-Driven Photoelectrochemical Water Splitting," *Adv. Mater.*, vol. 25, no. 1, pp. 152–152, Jan. 2013, doi: 10.1002/adma.201370003.
- [115] G. Liu *et al.*, "A Tantalum Nitride Photoanode Modified with a Hole-Storage Layer for Highly Stable Solar Water Splitting," *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 53, no. 28, pp. 7295–7299, Jul. 2014, doi: 10.1002/anie.201404697.
- [116] G. Liu *et al.*, "Efficient Hole Extraction from a Hole-Storage-Layer-Stabilized Tantalum Nitride Photoanode for Solar Water Splitting," *Chem. - A Eur. J.*, vol. 21, no. 27, pp. 9624–9628, Jun. 2015, doi: 10.1002/chem.201500745.
- [117] M. G. & E. T. Adriana Paracchino, Vincent Laporte, Kevin Sivula, "Highly active oxide photocathode for photoelectrochemical water reduction," *Nat. Mater.*, vol. 10, pp. 456–461, 2011.
- [118] J. Luo, L. Steier, M.-K. Son, M. Schreier, M. T. Mayer, and M. Gratzel, "Cu<sub>2</sub>O Nanowire Photocathodes for Efficient and Durable Solar Water Splitting," *Nano Lett.*, vol. 16, no. 3, pp. 1848–1857, Mar. 2016, doi: 10.1021/acs.nanolett.5b04929.
- [119] J. Hou *et al.*, "A solar-driven photoelectrochemical platform based on Ag-sensitized TiO<sub>2</sub> NTAs for pollutant treatment and hydrogen generation," *Ceram. Int.*, vol. 47, no. 19, pp. 27759–27769, Oct. 2021, doi: 10.1016/j.ceramint.2021.06.202.
- [120] K. Atacan, N. Güy, B. Boutra, and M. Özacar, "Enhancement of photoelectrochemical hydrogen production by using a novel ternary Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>/GO/MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> photocatalyst," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 45, no. 35, pp. 17453–17467, Jul. 2020, doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.04.268.
- [121] D. A. P. Velásquez *et al.*, "Boosting the performance of TiO<sub>2</sub> nanotubes with ecofriendly AgIn<sub>5</sub>Se<sub>8</sub> quantum dots for photoelectrochemical hydrogen generation," *J. Power Sources*, vol. 506, p. 230165, Sep. 2021, doi: 10.1016/j.jpowsour.2021.230165.
- [122] M. Sanna, S. Ng, and M. Pumera, "Layered transition metal selenophosphites for visible light photoelectrochemical production of hydrogen," *Electrochem. commun.*, vol. 129, p. 107077, Aug. 2021, doi: 10.1016/j.elecom.2021.107077.
- [123] P. Jin, Z.-C. Guan, H.-P. Wang, X. Wang, G.-L. Song, and R.-G. Du, "Fabrication of CdSe/ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> modified TiO<sub>2</sub> nanotube composite and its application in photoelectrochemical cathodic protection," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 904, p. 115884, Jan. 2022, doi: 10.1016/j.jelechem.2021.115884.
- [124] M. Sanna, S. Ng, J. V. Vaghasiya, and M. Pumera, "Fluorinated MAX Phases for Photoelectrochemical Hydrogen Evolution," *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 10, no. 8, pp. 2793–2801, Feb. 2022, doi: 10.1021/acssuschemeng.1c08133.
- [125] H. Wang, H. Zhou, L. Hu, and Y. Zhang, "Photo enhanced electrocatalytic hydrogen evolution based on multiwalled carbon nanotubes modified MoS<sub>2</sub>-

- MoO<sub>3</sub> heterostructure," *J. Alloys Compd.*, vol. 891, p. 161875, Jan. 2022, doi: 10.1016/j.jallcom.2021.161875.
- [126] R. Li and C. Li, "Photocatalytic Water Splitting on Semiconductor-Based Photocatalysts," 2017, pp. 1–57. doi: 10.1016/bs.acat.2017.09.001.
- [127] W. Chen *et al.*, "Recent advances in photoelectrocatalysis for environmental applications: Sensing, pollutants removal and microbial inactivation," *Coord. Chem. Rev.*, vol. 454, p. 214341, Mar. 2022, doi: 10.1016/j.ccr.2021.214341.
- [128] "Sunrgyze – Fotoelectrocatalisis." Accessed: Mar. 22, 2022. [Online]. Available: <https://sunrgyze.com/>
- [129] P. F. Weaver, S. Lien, and M. Seibert, "Photobiological production of hydrogen," *Sol. Energy*, vol. 24, no. 1, pp. 3–45, 1980, doi: 10.1016/0038-092X(80)90018-3.
- [130] H. Gaffron, "Carbon Dioxide Reduction with Molecular Hydrogen in Green Algae," *Am. J. Bot.*, vol. 27, no. 5, p. 273, May 1940, doi: 10.2307/2436697.
- [131] R. S. Poudyal *et al.*, "10 - Hydrogen production using photobiological methods," *Compend. Hydrog. Energy*, pp. 289–317, 2015, doi: 10.1016/B978-1-78242-361-4.00010-8.
- [132] E. Eroglu and A. Melis, "Photobiological hydrogen production: Recent advances and state of the art," *Bioresour. Technol.*, vol. 102, no. 18, pp. 8403–8413, 2011, doi: 10.1016/j.biortech.2011.03.026.
- [133] A. W. Frenkel and C. Rieger, "Photoreduction in Algae," *Nature*, vol. 167, no. 4260, pp. 1030–1030, Jun. 1951, doi: 10.1038/1671030a0.
- [134] N. I. Bishop, M. Frick, and L. W. Jones, "Photohydrogen production in green algae: water serves as the primary substrate for hydrogen and oxygen production," in *Biological Solar Energy Conversion*, 1977, pp. 3–22. doi: 10.1016/B978-0-12-500650-7.50006-4.
- [135] W. Zhang and Z. Chen, "Photobiological hydrogen production from seawater by marine green algae," *J. Biotechnol.*, vol. 131, no. 2, 2007, doi: 10.1016/j.jbiotec.2007.07.219.
- [136] A. Dadak, M. Aghbashlo, M. Tabatabaei, H. Younesi, and G. Najafpour, "Exergy-based sustainability assessment of continuous photobiological hydrogen production using anaerobic bacterium *Rhodospirillum rubrum*," *J. Clean. Prod.*, vol. 139, pp. 157–166, 2016, doi: 10.1016/j.jclepro.2016.08.020.
- [137] M. Lakshmikanandan and A. G. Murugesan, "Chlorella vulgaris MSU-AGM 14, a fresh water microalgal strain - growth and photobiological hydrogen production in acid hydrolysate of seaweed *Valoniopsis pachynema*," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 32, pp. 13986–13992, 2016, doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.06.237.
- [138] E. Greenbaum, J. W. Lee, C. V. Tevault, S. L. Blankinship, and L. J. Mets, "CO<sub>2</sub> fixation and photoevolution of H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> in a mutant of *Chlamydomonas* lacking photosystem I," *Nature*, vol. 376, no. 6539, pp. 438–441, Aug. 1995, doi: 10.1038/376438a0.



- [139] A. Beliaev, "Making a Better Hydrogen Producing Bacterium," *US Dept. Energy*, 2012.
- [140] Q. Yu *et al.*, "Regulation of nitrogen source for enhanced photobiological H<sub>2</sub> production by co-culture of *Chlamydomonas reinhardtii* and *Mesorhizobium sangaii*," *Algal Res.*, vol. 58, p. 102422, Oct. 2021, doi: 10.1016/j.algal.2021.102422.
- [141] V. Nagy *et al.*, "Thin cell layer cultures of *Chlamydomonas reinhardtii* L159I-N230Y, pgrl1 and pgr5 mutants perform enhanced hydrogen production at sunlight intensity," *Bioresour. Technol.*, vol. 333, p. 125217, Aug. 2021, doi: 10.1016/j.biortech.2021.125217.
- [142] E. Touloupakis, C. Faraloni, A. M. Silva Benavides, J. Masojídek, and G. Torzillo, "Sustained photobiological hydrogen production by *Chlorella vulgaris* without nutrient starvation," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 46, no. 5, pp. 3684–3694, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.10.257.
- [143] K. Paramesh and T. Chandrasekhar, "Improvement of photobiological hydrogen production in *Chlorococcum minutum* using various oxygen scavengers," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 45, no. 13, pp. 7641–7646, Mar. 2020, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.05.216.
- [144] J. Chen *et al.*, "Chemical Flocculation-Based Green Algae Materials for Photobiological Hydrogen Production," *ACS Appl. Bio Mater.*, vol. 5, no. 2, pp. 897–903, Feb. 2022, doi: 10.1021/acsabm.1c01281.
- [145] M. A. Javed, A. M. Zafar, and A. Aly Hassan, "Regulate oxygen concentration using a co-culture of activated sludge bacteria and *Chlorella vulgaris* to maximize biophotolytic hydrogen production," *Algal Res.*, vol. 63, p. 102649, Apr. 2022, doi: 10.1016/j.algal.2022.102649.
- [146] Y. Guan, M. Deng, X. Yu, and W. Zhang, "Two-stage photo-biological production of hydrogen by marine green alga *Platymonas subcordiformis*," *Biochem. Eng. J.*, vol. 19, no. 1, pp. 69–73, 2004, doi: 10.1016/j.bej.2003.10.006.
- [147] I. Willner and B. Steinberger-Willner, "Solar hydrogen production through photobiological, photochemical and photoelectrochemical assemblies," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 13, no. 10, pp. 593–604, 1988, doi: 10.1016/0360-3199(88)90008-0.
- [148] J. C. Ogbonna and H. Tanaka, "Photobioreactor design for photobiological production of hydrogen," in *Biohydrogen II*, 2001, pp. 245–261. doi: 10.1016/B978-008043947-1/50019-3.
- [149] I. Akkerman, M. Janssen, J. Rocha, and R. H. Wijffels, "Photobiological hydrogen production: photochemical efficiency and bioreactor design," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 27, no. 11, pp. 1195–1208, 2002, doi: 10.1016/S0360-3199(02)00071-X.
- [150] A. Steinfeld, "Solar thermochemical production of hydrogen—a review," *Sol. Energy*, vol. 78, no. 5, pp. 603–615, May 2005, doi: 10.1016/j.solener.2003.12.012.
- [151] S. Abanades, "Metal oxides applied to thermochemical water-splitting for

- hydrogen production using concentrated solar energy," *ChemEngineering*, vol. 3, no. 3, pp. 1–28, 2019, doi: 10.3390/chemengineering3030063.
- [152] P. Charvin, A. Stéphane, L. Florent, and F. Gilles, "Analysis of solar chemical processes for hydrogen production from water splitting thermochemical cycles," *Energy Convers. Manag.*, vol. 49, no. 6, pp. 1547–1556, Jun. 2008, doi: 10.1016/j.enconman.2007.12.011.
- [153] I. Dincer, "Green methods for hydrogen production," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 2, pp. 1954–1971, 2012, doi: 10.1016/j.ijhydene.2011.03.173.
- [154] S. BAYKARA, "Experimental solar water thermolysis," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 29, no. 14, pp. 1459–1469, Nov. 2004, doi: 10.1016/j.ijhydene.2004.02.011.
- [155] S. Z. Baykara, "Hydrogen: A brief overview on its sources, production and environmental impact," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 43, no. 23, pp. 10605–10614, 2018, doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.02.022.
- [156] F. Razi, I. Dincer, and K. Gabriel, "Energy and exergy analyses of a new integrated thermochemical copper-chlorine cycle for hydrogen production," *Energy*, vol. 205, p. 117985, Aug. 2020, doi: 10.1016/j.energy.2020.117985.
- [157] F. Razi, I. Dincer, and K. Gabriel, "Exergoenvironmental analysis of the integrated copper-chlorine cycle for hydrogen production," *Energy*, vol. 226, p. 120426, Jul. 2021, doi: 10.1016/j.energy.2021.120426.
- [158] D. Thomas, N. A. Baveja, K. T. Shenoy, and J. B. Joshi, "Mechanistic and kinetic study of thermolysis reaction with hydrolysis step products in Cu–Cl thermochemical cycle," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 46, no. 24, pp. 12672–12681, Apr. 2021, doi: 10.1016/j.ijhydene.2021.01.118.
- [159] S. Sadeghi and S. Ghandehariun, "A standalone solar thermochemical water splitting hydrogen plant with high-temperature molten salt: Thermodynamic and economic analyses and multi-objective optimization," *Energy*, vol. 240, p. 122723, Feb. 2022, doi: 10.1016/j.energy.2021.122723.
- [160] Y. Gevez and I. Dincer, "Investigation of a new integrated energy system with thermochemical hydrogen production cycle and desalination," *Appl. Therm. Eng.*, vol. 203, p. 117842, Feb. 2022, doi: 10.1016/j.applthermaleng.2021.117842.
- [161] M. Paidar, V. Fateev, and K. Bouzek, "Membrane electrolysis - History, current status and perspective," *Electrochim. Acta*, vol. 209, pp. 737–756, 2016, doi: 10.1016/j.electacta.2016.05.209.
- [162] S. P. S. Badwal, S. Giddey, and C. Munnings, "Hydrogen production via solid electrolytic routes," *Wiley Interdiscip. Rev. Energy Environ.*, vol. 2, no. 5, pp. 473–487, Sep. 2013, doi: 10.1002/wene.50.
- [163] J. Kim, S. Lee, K.-H. Kang, and H. S. Hong, "Preparation and characterization of Cu/YSZ cathode for high-temperature electrolysis," *Int. J. Energy Res.*, vol. 34, no. 5, pp. 438–444, Apr. 2010, doi: 10.1002/er.1646.
- [164] R. Phillips *et al.*, "Zero gap alkaline electrolysis cell design for renewable energy

- storage as hydrogen gas," *RSC Adv.*, vol. 6, no. 102, pp. 100643–100651, 2016, doi: 10.1039/C6RA22242K.
- [165] T. Nakamura, "Hydrogen production from water utilizing solar heat at high temperatures," *Sol. Energy*, vol. 19, no. 5, pp. 467–475, 1977, doi: 10.1016/0038-092X(77)90102-5.
- [166] S. Ihara, "Feasibility of hydrogen production by direct water splitting at high temperature," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 3, no. 3, pp. 287–296, 1978, doi: 10.1016/0360-3199(78)90033-2.
- [167] E. Bilgen and J. Galindo, "High temperature solar reactors for hydrogen production," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 6, no. 2, pp. 139–152, 1981, doi: 10.1016/0360-3199(81)90002-1.
- [168] H. S. Gurev, R. E. Hahn, and K. D. Masterson, "High temperature; stable, spectrally selective solar absorbers for thermochemical hydrogen production," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 2, no. 3, pp. 259–267, 1977, doi: 10.1016/0360-3199(77)90022-2.
- [169] I. Abe, T. Fujimaki, and M. Matsubara, "Hydrogen production by high temperature, high pressure water electrolysis, results of test plant operation," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 9, no. 9, pp. 753–758, 1984, doi: 10.1016/0360-3199(84)90278-7.
- [170] M. Schreiber, G. Lucier, J. A. Ferrante, and R. A. Huggins, "Intermediate temperature water vapor electrolysis," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 16, no. 6, pp. 373–378, 1991, doi: 10.1016/0360-3199(91)90134-5.
- [171] J. Divisek, J. Mergel, and H. Schmitz, "Improvements of water electrolysis in alkaline media at intermediate temperatures," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 7, no. 9, pp. 695–701, 1982, doi: 10.1016/0360-3199(82)90017-9.
- [172] W. Doenitz, R. Schmidberger, E. Steinheil, and R. Streicher, "Hydrogen Production by High Temperature Electrolysis of Water Vapor," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 5, no. 1, pp. 55–63, 1980.
- [173] V. Karakoussis, N. . Brandon, M. Leach, and R. van der Vorst, "The environmental impact of manufacturing planar and tubular solid oxide fuel cells," *J. Power Sources*, vol. 101, no. 1, pp. 10–26, 2001, doi: 10.1016/S0378-7753(01)00482-7.
- [174] M. Fischer, "Review of hydrogen production with photovoltaic electrolysis systems," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 11, no. 8, pp. 495–501, Jan. 1986, doi: 10.1016/0360-3199(86)90015-7.
- [175] H. Arashi, H. Naito, and H. Miura, "Hydrogen production from high-temperature steam electrolysis using solar energy," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 16, no. 9, pp. 603–608, Jan. 1991, doi: 10.1016/0360-3199(91)90083-U.
- [176] J. M. Ogden and R. H. Williams, "Electrolytic hydrogen from thin-film solar cells," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 15, no. 3, pp. 155–169, Jan. 1990, doi: 10.1016/0360-3199(90)90086-E.

- [177] H. Naito and H. Arashi, "Hydrogen production from direct water splitting at high temperatures using a ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> membrane," *Solid State Ionics*, vol. 79, pp. 366–370, Jul. 1995, doi: 10.1016/0167-2738(95)00089-O.
- [178] H. Naito and H. Arashi, "Electrical properties of ZrO<sub>2</sub> TiO<sub>2</sub> Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system," *Solid State Ionics*, vol. 53–56, pp. 436–441, Jul. 1992, doi: 10.1016/0167-2738(92)90412-I.
- [179] Y. Tamaura *et al.*, "Solar hydrogen production by using ferrites," *Sol. Energy*, vol. 65, no. 1, pp. 55–57, Jan. 1999, doi: 10.1016/S0038-092X(98)00087-5.
- [180] M. Momirlan and T. Veziroğlu, "Recent directions of world hydrogen production," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 3, no. 2–3, pp. 219–231, Jun. 1999, doi: 10.1016/S1364-0321(98)00017-3.
- [181] S. Y. Gomez and D. Hotza, "Current developments in reversible solid oxide fuel cell," *Renew. {&} Sustain. ENERGY Rev.*, vol. 61, pp. 155–174, 1997.
- [182] P. Colomban, O. Zaafrani, and A. Slodczyk, "Proton content and nature in perovskite ceramic membranes for medium temperature fuel cells and Electrolysers," *Membranes (Basel)*, vol. 2, no. 3, pp. 493–509, 2012, doi: 10.3390/membranes2030493.
- [183] M. Conte, F. Di Mario, A. Iacobazzi, A. Mattucci, A. Moreno, and M. Ronchetti, "Hydrogen as future energy carrier: The ENEA point of view on technology and application prospects," *Energies*, vol. 2, no. 1, pp. 150–179, 2009, doi: 10.3390/en20100150.
- [184] M. Ni, M. K. H. Leung, and D. Y. C. Leung, "Technological development of hydrogen production by solid oxide electrolyzer cell (SOEC)," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 33, no. 9, pp. 2337–2354, May 2008, doi: 10.1016/J.IJHYDENE.2008.02.048.
- [185] F. Petipas, A. Brisse, and C. Bouallou, "Benefits of external heat sources for high temperature electrolyser systems," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 11, pp. 5505–5513, Apr. 2014, doi: 10.1016/j.ijhydene.2014.01.179.
- [186] O. P. International Energy Agency, "Prospects for Hydrogen and Fuel Cells," Paris, France, 2005.
- [187] X. Wang, B. Yu, W. Zhang, J. Chen, X. Luo, and K. Stephan, "Microstructural modification of the anode/electrolyte interface of SOEC for hydrogen production," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 17, pp. 12833–12838, Sep. 2012, doi: 10.1016/J.IJHYDENE.2012.05.093.
- [188] Y. Yan, Q. Fang, L. Blum, and W. Lehnert, "Performance and degradation of an SOEC stack with different cell components," *Electrochim. Acta*, vol. 258, pp. 1254–1261, Dec. 2017, doi: 10.1016/J.ELECTACTA.2017.11.180.
- [189] E. Ioannidou, C. Neofytidis, L. Sygellou, and D. K. Niakolas, "Au-doped Ni/GDC as an Improved Cathode Electrocatalyst for H<sub>2</sub>O Electrolysis in SOECs," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 236, pp. 253–264, Nov. 2018, doi: 10.1016/J.APCATB.2018.05.017.

- [190] M. F. A. Kamaroddin *et al.*, "Phosphoric acid doped composite proton exchange membrane for hydrogen production in medium-temperature copper chloride electrolysis," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 45, no. 42, pp. 22209–22222, Aug. 2020, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.10.030.
- [191] M. B. Gorenssek, C. Corgnale, J. A. Staser, and J. W. Weidner, "Thermochemical hydrogen processes," in *Electrochemical Power Sources: Fundamentals, Systems, and Applications*, Elsevier, 2022, pp. 63–82. doi: 10.1016/B978-0-12-819424-9.00001-X.
- [192] C. Chen, Q. Xia, S. Feng, and Q. Liu, "A novel solar hydrogen production system integrating high temperature electrolysis with ammonia based thermochemical energy storage," *Energy Convers. Manag.*, vol. 237, p. 114143, Jun. 2021, doi: 10.1016/j.enconman.2021.114143.
- [193] D. Pashchenko and R. Mustafin, "Ammonia decomposition in the thermochemical waste-heat recuperation systems: A view from low and high heating value," *Energy Convers. Manag.*, vol. 251, p. 114959, Jan. 2022, doi: 10.1016/j.enconman.2021.114959.
- [194] X. Sun *et al.*, "Layered-perovskite oxides with in situ exsolved Co-Fe alloy nanoparticles as highly efficient electrodes for high-temperature carbon dioxide electrolysis," *J. Mater. Chem. A*, vol. 10, no. 5, pp. 2327–2335, 2022, doi: 10.1039/D1TA07251J.
- [195] N. Müller, G. Herz, E. Reichelt, M. Jahn, and A. Michaelis, "Assessment of fossil-free steelmaking based on direct reduction applying high-temperature electrolysis," *Clean. Eng. Technol.*, vol. 4, p. 100158, Oct. 2021, doi: 10.1016/j.clet.2021.100158.
- [196] M. Yue, H. Lambert, E. Pahon, R. Roche, S. Jemei, and D. Hissel, "Hydrogen energy systems: A critical review of technologies, applications, trends and challenges," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 146, p. 111180, Aug. 2021, doi: 10.1016/j.rser.2021.111180.
- [197] W. Kreuter and H. Hofmann, "Electrolysis: The important energy transformer in a world of sustainable energy," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 23, no. 8, pp. 661–666, Aug. 1998, doi: 10.1016/S0360-3199(97)00109-2.
- [198] Y. Chen, F. Mojica, G. Li, and P.-Y. A. Chuang, "Experimental study and analytical modeling of an alkaline water electrolysis cell," *Int. J. Energy Res.*, vol. 41, no. 14, pp. 2365–2373, Nov. 2017, doi: 10.1002/er.3806.
- [199] A. Manabe *et al.*, "Basic study of alkaline water electrolysis," *Electrochim. Acta*, vol. 100, pp. 249–256, 2013, doi: 10.1016/j.electacta.2012.12.105.
- [200] G. Liu, Y. Wu, R. Yao, F. Zhao, Q. Zhao, and J. Li, "Amorphous iron-nickel phosphide nanocone arrays as efficient bifunctional electrodes for overall water splitting," *Green Energy Environ.*, vol. 6, no. 4, pp. 496–505, Aug. 2021, doi: 10.1016/j.gee.2020.05.009.
- [201] Y. Wu *et al.*, "Hierarchical and self-supporting honeycomb LaNi<sub>5</sub> alloy on nickel foam for overall water splitting in alkaline media," *Green Energy Environ.*, Sep.

- 2021, doi: 10.1016/j.gee.2021.09.005.
- [202] C. Bailleux, A. Damien, and A. Montet, "Alkaline electrolysis of water-EGF activity in electrochemical engineering from 1975 to 1982," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 8, no. 7, pp. 529–538, 1983, doi: 10.1016/0360-3199(83)90005-8.
- [203] A. J. Appleby, G. Crepy, and J. Jacquelin, "High efficiency water electrolysis in alkaline solution," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 3, no. 1, pp. 21–37, 1978, doi: 10.1016/0360-3199(78)90054-X.
- [204] M. H. dos Santos Andrade, M. L. Acioli, J. G. da Silva Júnior, J. C. P. Silva, E. O. Vilar, and J. Tonholo, "Preliminary investigation of some commercial alloys for hydrogen evolution in alkaline water electrolysis," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 29, no. 3, pp. 235–241, 2004, doi: 10.1016/S0360-3199(03)00132-0.
- [205] R. Renaud and R. L. LeRoy, "Separator materials for use in alkaline water electrolyzers," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 7, no. 2, pp. 155–166, Jan. 1982, doi: 10.1016/0360-3199(82)90142-2.
- [206] H. Vandenborre, R. Leysen, and H. Nackaerts, "Developments on IME-alkaline water electrolysis," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 8, no. 2, pp. 81–83, Jan. 1983, doi: 10.1016/0360-3199(83)90089-7.
- [207] C. T. Bowen, H. J. Davis, B. F. Henshaw, R. Lachance, R. L. LeRoy, and R. Renaud, "Developments in advanced alkaline water electrolysis," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 9, no. 1–2, pp. 59–66, Jan. 1984, doi: 10.1016/0360-3199(84)90032-6.
- [208] J. Divisek, P. Malinowski, J. Mergel, and H. Schmitz, "Improved components for advanced alkaline water electrolysis," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 13, no. 3, pp. 141–150, Jan. 1988, doi: 10.1016/0360-3199(88)90014-6.
- [209] J. Balajka, "The testing of electrodes for alkaline solution water electrolysis," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 8, no. 10, pp. 755–762, Jan. 1983, doi: 10.1016/0360-3199(83)90204-5.
- [210] B. Yazici, G. Tatli, H. Galip, and M. Erbil, "Investigation of suitable cathodes for the production of hydrogen gas by electrolysis," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 20, no. 12, pp. 957–965, Dec. 1995, doi: 10.1016/0360-3199(95)00032-9.
- [211] W. Hu, X. Cao, F. Wang, and Y. Zhang, "A novel cathode for alkaline water electrolysis," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 22, no. 4, pp. 441–443, Apr. 1997, doi: 10.1016/S0360-3199(96)00086-9.
- [212] P. Vermeiren, W. Adrianeens, J. P. Moreels, and R. Leysen, "Evaluation of the Zirfon® separator for use in alkaline water electrolysis and Ni-H<sub>2</sub> batteries," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 23, no. 5, pp. 321–324, May 1998, doi: 10.1016/S0360-3199(97)00069-4.
- [213] W. Hu, "Electrocatalytic properties of new electrocatalysts for hydrogen evolution in alkaline water electrolysis," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 25, no. 2, pp. 111–118, Feb. 2000, doi: 10.1016/S0360-3199(99)00024-5.
- [214] L. Zhou and Y. F. Cheng, "Catalytic electrolysis of ammonia on platinum in

- alkaline solution for hydrogen generation," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 33, no. 21, pp. 5897–5904, Nov. 2008, doi: 10.1016/J.IJHYDENE.2008.08.009.
- [215] R. Solmaz *et al.*, "The stability of NiCoZn electrocatalyst for hydrogen evolution activity in alkaline solution during long-term electrolysis," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 34, no. 19, pp. 7910–7918, Oct. 2009, doi: 10.1016/J.IJHYDENE.2009.07.086.
- [216] P. K. Dubey, A. S. K. Sinha, S. Talapatra, N. Koratkar, P. M. Ajayan, and O. N. Srivastava, "Hydrogen generation by water electrolysis using carbon nanotube anode," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 9, pp. 3945–3950, May 2010, doi: 10.1016/J.IJHYDENE.2010.01.139.
- [217] D. Aili *et al.*, "Porous poly(perfluorosulfonic acid) membranes for alkaline water electrolysis," *J. Memb. Sci.*, vol. 493, pp. 589–598, Nov. 2015, doi: 10.1016/J.MEMSCI.2015.06.057.
- [218] S. Shiva Kumar, S. U. B. Ramakrishna, S. V. Krishna, K. Srilatha, B. R. Devi, and V. Himabindu, "Synthesis of titanium (IV) oxide composite membrane for hydrogen production through alkaline water electrolysis," *South African J. Chem. Eng.*, vol. 25, pp. 54–61, Jun. 2018, doi: 10.1016/J.SAJCE.2017.12.004.
- [219] C. R. P. Patel *et al.*, "Enhanced hydrogen generation by water electrolysis employing carbon nano-structure composites," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 43, no. 6, pp. 3180–3189, Feb. 2018, doi: 10.1016/J.IJHYDENE.2017.12.142.
- [220] S. Marini *et al.*, "Advanced alkaline water electrolysis," *Electrochim. Acta*, vol. 82, no. SI, pp. 384–391, Nov. 2012, doi: 10.1016/j.electacta.2012.05.011.
- [221] I. Vincent, E. C. Lee, and H. M. Kim, "Comprehensive impedance investigation of low-cost anion exchange membrane electrolysis for large-scale hydrogen production," *Sci. Rep.*, vol. 11, no. 1, pp. 1–12, 2021, doi: 10.1038/s41598-020-80683-6.
- [222] Z. Zakaria and S. K. Kamarudin, "A review of alkaline solid polymer membrane in the application of AEM electrolyzer: Materials and characterization," *Int. J. Energy Res.*, vol. 45, no. 13, pp. 18337–18354, Oct. 2021, doi: 10.1002/er.6983.
- [223] H. A. Miller *et al.*, "Green hydrogen from anion exchange membrane water electrolysis: a review of recent developments in critical materials and operating conditions," *Sustain. Energy Fuels*, vol. 4, no. 5, pp. 2114–2133, 2020, doi: 10.1039/C9SE01240K.
- [224] I. V. Pushkareva, A. S. Pushkarev, S. A. Grigoriev, P. Modisha, and D. G. Bessarabov, "Comparative study of anion exchange membranes for low-cost water electrolysis," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 45, no. 49, pp. 26070–26079, Oct. 2020, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.11.011.
- [225] A. Y. Faid, L. Xie, A. O. Barnett, F. Seland, D. Kirk, and S. Sunde, "Effect of anion exchange ionomer content on electrode performance in AEM water electrolysis," *Int. J. Hydrogen Energy*, Aug. 2020, doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.07.202.
- [226] A. Loh *et al.*, "Development of Ni-Fe based ternary metal hydroxides as highly

- efficient oxygen evolution catalysts in AEM water electrolysis for hydrogen production," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 45, no. 46, pp. 24232–24247, Sep. 2020, doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.06.253.
- [227] A. Manzotti, E. Quattrocchi, A. Curcio, S. C. T. Kwok, M. Santarelli, and F. Ciucci, "Membraneless electrolyzers for the production of low-cost, high-purity green hydrogen: A techno-economic analysis," *Energy Convers. Manag.*, vol. 254, no. July 2021, p. 115156, 2022, doi: 10.1016/j.enconman.2021.115156.
- [228] G. F. Swiegers *et al.*, "Current status of membraneless water electrolysis cells," *Curr. Opin. Electrochem.*, vol. 32, p. 100881, 2022, doi: 10.1016/j.coelec.2021.100881.
- [229] D. V. Esposito, "Membraneless Electrolyzers for Low-Cost Hydrogen Production in a Renewable Energy Future," *Joule*, vol. 1, no. 4, pp. 651–658, 2017, doi: 10.1016/j.joule.2017.07.003.
- [230] V. V. Solovey *et al.*, "Development of high pressure membraneless alkaline electrolyzer," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 47, no. 11, pp. 6975–6985, 2022, doi: 10.1016/j.ijhydene.2021.01.209.
- [231] B. Lv *et al.*, "Novel polybenzimidazole/graphitic carbon nitride nanosheets composite membrane for the application of acid-alkaline amphoteric water electrolysis," *J. Energy Chem.*, vol. 64, pp. 607–614, Jan. 2022, doi: 10.1016/j.jechem.2021.05.009.
- [232] L. Wan, Z. Xu, and B. Wang, "Green preparation of highly alkali-resistant PTFE composite membranes for advanced alkaline water electrolysis," *Chem. Eng. J.*, vol. 426, p. 131340, Dec. 2021, doi: 10.1016/j.cej.2021.131340.
- [233] A. Das, B. Sana, R. Bhattacharyya, P. Chandra Ghosh, and T. Jana, "Cross-Linked Alkaline Anion Exchange Membrane from N-Spirocyclic Quaternary Ammonium and Polybenzimidazole," *ACS Appl. Polym. Mater.*, vol. 4, no. 2, pp. 1523–1534, Feb. 2022, doi: 10.1021/acsapm.1c01926.
- [234] Y. Hu, Y. Xu, M. Xie, M. Huang, and G. Chen, "Characterization of scalants and strategies for scaling mitigation in membrane distillation of alkaline concentrated circulating cooling water," *Desalination*, vol. 527, p. 115534, Apr. 2022, doi: 10.1016/j.desal.2021.115534.
- [235] Y. Shi *et al.*, "Mixture Phases Engineering of PtFe Nanofoams for Efficient Hydrogen Evolution," *Small*, vol. 18, no. 11, p. 2106947, Mar. 2022, doi: 10.1002/smll.202106947.
- [236] Y. Li *et al.*, "Implanting Ru nanoclusters into N-doped graphene for efficient alkaline hydrogen evolution," *Carbon N. Y.*, vol. 183, pp. 362–367, Oct. 2021, doi: 10.1016/j.carbon.2021.07.039.
- [237] C. Li and J.-B. Baek, "The promise of hydrogen production from alkaline anion exchange membrane electrolyzers," *Nano Energy*, vol. 87, p. 106162, Sep. 2021, doi: 10.1016/j.nanoen.2021.106162.
- [238] J. W. Lee *et al.*, "Cellulose nanocrystals-blended zirconia/polysulfone composite



- separator for alkaline electrolyzer at low electrolyte contents," *Chem. Eng. J.*, vol. 428, p. 131149, Jan. 2022, doi: 10.1016/j.cej.2021.131149.
- [239] S. Y. Kang *et al.*, "High-performance and durable water electrolysis using a highly conductive and stable anion-exchange membrane," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 47, no. 15, pp. 9115–9126, Feb. 2022, doi: 10.1016/j.ijhydene.2022.01.002.
- [240] M. Liu, X. Hu, B. Hu, L. Liu, and N. Li, "Soluble poly(aryl piperidinium) with extended aromatic segments as anion exchange membranes for alkaline fuel cells and water electrolysis," *J. Memb. Sci.*, vol. 642, p. 119966, Feb. 2022, doi: 10.1016/j.memsci.2021.119966.
- [241] T. L. Doan *et al.*, "A review of the porous transport layer in polymer electrolyte membrane water electrolysis," *Int. J. Energy Res.*, vol. 45, no. 10, pp. 14207–14220, Aug. 2021, doi: 10.1002/er.6739.
- [242] S. Zhang, X. Zhang, Y. Rui, R. Wang, and X. Li, "Recent advances in non-precious metal electrocatalysts for pH-universal hydrogen evolution reaction," *Green Energy Environ.*, vol. 6, no. 4, pp. 458–478, Aug. 2021, doi: 10.1016/j.gee.2020.10.013.
- [243] J. J. Caparrós, F. J. Vivas, F. Segura, and J. M. Andújar, "Optimized Balance of Plant for a Medium-size PEM electrolyzer. Design, Modelling and Control," *SNE Simul. Notes Eur.*, vol. 31, no. 3, pp. 133–141, 2021, doi: 10.11128/sne.31.tn.10574.
- [244] J. J. Caparrós Mancera, F. Segura Manzano, J. M. Andújar, F. J. Vivas, and A. J. Calderón, "An Optimized Balance of Plant for a Medium-Size PEM Electrolyzer. Design, Control and Physical Implementation," *Electronics*, vol. 9, no. 5, p. 871, May 2020, doi: 10.3390/electronics9050871.
- [245] W. T. Grubb, "Ionic Migration in Ion-exchange Membranes," *J. Phys. Chem.*, vol. 63, no. 1, pp. 55–58, Jan. 1959, doi: 10.1021/j150571a015.
- [246] A. F. J. Russell, L. Nuttall, "Hydrogen generation by solid polymer electrolyte water electrolysis," *Am Chem Soc Div Fuel Chem. Prepr.*, vol. 18, no. 3, pp. 24–40, 1973, doi: [https://doi.org/10.1007/978-1-4684-2607-6\\_31](https://doi.org/10.1007/978-1-4684-2607-6_31).
- [247] P. W. T. Lu and S. Srinivasan, "Advances in water electrolysis technology with emphasis on use of the solid polymer electrolyte," *J. Appl. Electrochem.*, vol. 9, no. 3, pp. 269–283, 1979.
- [248] L. J. Nuttall, A. P. Fickett, and W. A. Titterington, "Hydrogen Generation by Solid Polymer Electrolyte Water Electrolysis," in *Hydrogen Energy*, Boston, MA: Springer US, 1975, pp. 441–455. doi: 10.1007/978-1-4684-2607-6\_31.
- [249] L. J. Nuttall, "Conceptual design of large scale water electrolysis plant using solid polymer electrolyte technology," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 2, no. 4, pp. 395–403, Jan. 1977, doi: 10.1016/0360-3199(77)90046-5.
- [250] G. Imarisio, "R&D programmes in the field of hydrogen economy," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 4, no. 3, pp. 179–186, Jan. 1979, doi: 10.1016/0360-3199(79)90022-3.

- [251] L. J. Nuttall and J. H. Russell, "Solid polymer electrolyte water electrolysis—development status," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 5, no. 1, pp. 75–84, Jan. 1980, doi: 10.1016/0360-3199(80)90116-0.
- [252] J. P. Masson, R. Molina, E. Roth, G. Gaussens, and F. Lemaire, "Obtention and evaluation of polyethylene-based solid polymer electrolyte membranes for hydrogen production," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 7, no. 2, pp. 167–171, Jan. 1982, doi: 10.1016/0360-3199(82)90143-4.
- [253] R. L. LeRoy, "Industrial water electrolysis: Present and future," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 8, no. 6, pp. 401–417, Jan. 1983, doi: 10.1016/0360-3199(83)90162-3.
- [254] P. Millet, R. Durand, and M. Pineri, "Preparation of new solid polymer electrolyte composites for water electrolysis," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 15, no. 4, pp. 245–253, Jan. 1990, doi: 10.1016/0360-3199(90)90043-X.
- [255] A. R. S. Srinivasan, E. A. Ticianelli, C. R. Derouin, "Proceedings of the Space Electrochemical Research and Technology Conference," in *Journal of Power Sources*, NASA Lewis Research Center, Cleveland: Journal of Power Sources, 1987.
- [256] C. A. Linkous, "Development of solid polymer electrolytes for water electrolysis at intermediate temperatures," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 18, no. 8, pp. 641–646, Aug. 1993, doi: 10.1016/0360-3199(93)90116-R.
- [257] F. Andolfatto, R. Durand, A. Michas, P. Millet, and P. Stevens, "Solid polymer electrolyte water electrolysis: electrocatalysis and long-term stability," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 19, no. 5, pp. 421–427, May 1994, doi: 10.1016/0360-3199(94)90018-3.
- [258] C. A. Linkous, H. R. Anderson, R. W. Kopitzke, and G. L. Nelson, "Development of new proton exchange membrane electrolytes for water electrolysis at higher temperatures," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 23, no. 7, pp. 525–529, Jul. 1998, doi: 10.1016/S0360-3199(97)00113-4.
- [259] M. Kato, S. Maezawa, K. Sato, and K. Oguro, "Polymer-electrolyte water electrolysis," *Appl. Energy*, vol. 59, no. 4, pp. 261–271, Apr. 1998, doi: 10.1016/S0306-2619(98)00014-2.
- [260] F. Barbir, "PEM electrolysis for production of hydrogen from renewable energy sources," *Sol. Energy*, vol. 78, no. 5, pp. 661–669, May 2005, doi: 10.1016/J.SOLENER.2004.09.003.
- [261] P. Choi, D. G. Bessarabov, and R. Datta, "A simple model for solid polymer electrolyte (SPE) water electrolysis," *Solid State Ionics*, vol. 175, no. 1–4, pp. 535–539, Nov. 2004, doi: 10.1016/J.SSI.2004.01.076.
- [262] A. Marshall, B. Børresen, G. Hagen, M. Tsypkin, and R. Tunold, "Hydrogen production by advanced proton exchange membrane (PEM) water electrolyzers—Reduced energy consumption by improved electrocatalysis," *Energy*, vol. 32, no. 4, pp. 431–436, Apr. 2007, doi: 10.1016/J.ENERGY.2006.07.014.
- [263] Y. Zhang, C. Wang, N. Wan, Z. Liu, and Z. Mao, "Study on a novel manufacturing

- process of membrane electrode assemblies for solid polymer electrolyte water electrolysis," *Electrochem. commun.*, vol. 9, no. 4, pp. 667–670, Apr. 2007, doi: 10.1016/J.ELECOM.2006.10.048.
- [264] S. Sawada *et al.*, "Solid polymer electrolyte water electrolysis systems for hydrogen production based on our newly developed membranes, Part I: Analysis of voltage–current characteristics," *Prog. Nucl. Energy*, vol. 50, no. 2–6, pp. 443–448, Mar. 2008, doi: 10.1016/J.PNUCENE.2007.11.029.
- [265] L. Shao, B. T. Low, T.-S. Chung, and A. R. Greenberg, "Polymeric membranes for the hydrogen economy: Contemporary approaches and prospects for the future," *J. Memb. Sci.*, vol. 327, no. 1–2, pp. 18–31, Feb. 2009, doi: 10.1016/J.MEMSCI.2008.11.019.
- [266] P. Millet, D. Dragoie, S. Grigoriev, V. Fateev, and C. Etievant, "GenHyPEM: A research program on PEM water electrolysis supported by the European Commission," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 34, no. 11, pp. 4974–4982, Jun. 2009, doi: 10.1016/J.IJHYDENE.2008.11.114.
- [267] M. Carmo *et al.*, "PEM water electrolysis: Innovative approaches towards catalyst separation, recovery and recycling," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 7, pp. 3450–3455, Feb. 2019, doi: 10.1016/J.IJHYDENE.2018.12.030.
- [268] S. Siracusano, N. Van Dijk, R. Backhouse, L. Merlo, V. Baglio, and A. S. Aricò, "Degradation issues of PEM electrolysis MEAs," *Renew. Energy*, vol. 123, pp. 52–57, Aug. 2018, doi: 10.1016/J.RENENE.2018.02.024.
- [269] A. Villagra and P. Millet, "An analysis of PEM water electrolysis cells operating at elevated current densities," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 20, pp. 9708–9717, Apr. 2019, doi: 10.1016/J.IJHYDENE.2018.11.179.
- [270] A. Fallisch *et al.*, "Investigation on PEM water electrolysis cell design and components for a HyCon solar hydrogen generator," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 19, pp. 13544–13553, May 2017, doi: 10.1016/J.IJHYDENE.2017.01.166.
- [271] M. F. Kaya and N. Demir, "Numerical Investigation of PEM Water Electrolysis Performance for Different Oxygen Evolution Electrocatalysts," *Fuel Cells*, vol. 17, no. 1, pp. 37–47, 2017, doi: 10.1002/fuce.201600216.
- [272] S. Lædre, O. E. Kongstein, A. Oedegaard, H. Karoliussen, and F. Seland, "Materials for Proton Exchange Membrane water electrolyzer bipolar plates," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 2, 2017, doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.11.106.
- [273] R. E. Clarke, S. Giddey, and S. P. S. Badwal, "Stand-alone PEM water electrolysis system for fail safe operation with a renewable energy source," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 3, pp. 928–935, 2010, doi: 10.1016/j.ijhydene.2009.11.100.
- [274] T. Audichon, E. Mayousse, T. W. Napporn, C. Morais, C. Comminges, and K. B. Kokoh, "Elaboration and characterization of ruthenium nano-oxides for the oxygen evolution reaction in a Proton Exchange Membrane Water Electrolyzer supplied by a solar profile," *Electrochim. Acta*, vol. 132, pp. 284–291, 2014, doi: 10.1016/j.electacta.2014.03.141.

- [275] C. Rakousky *et al.*, "Polymer electrolyte membrane water electrolysis : Restraining degradation in the presence of fluctuating power," *J. Power Sources*, vol. 342, pp. 38–47, 2017, doi: 10.1016/j.jpowsour.2016.11.118.
- [276] M. Schalenbach, G. Tjarks, M. Carmo, W. Lueke, M. Mueller, and D. Stolten, "Acidic or alkaline? Towards a new perspective on the efficiency of water electrolysis," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 163, no. 11, pp. F1–F12, 2016, doi: 10.1149/2.0271611jes.
- [277] C. Lamy, "From hydrogen production by water electrolysis to its utilization in a PEM fuel cell or in a SO fuel cell: Some considerations on the energy efficiencies," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 34, pp. 15415–15425, Sep. 2016, doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.04.173.
- [278] F. N. Khatib *et al.*, "Material degradation of components in polymer electrolyte membrane (PEM) electrolytic cell and mitigation mechanisms: A review," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 111, pp. 1–14, Sep. 2019, doi: 10.1016/J.RSER.2019.05.007.
- [279] S. H. Frensch *et al.*, "Impact of iron and hydrogen peroxide on membrane degradation for polymer electrolyte membrane water electrolysis: Computational and experimental investigation on fluoride emission," *J. Power Sources*, vol. 420, pp. 54–62, Apr. 2019, doi: 10.1016/J.JPOWSOUR.2019.02.076.
- [280] S. Yamazaki, "Metalloporphyrins and related metallomacrocycles as electrocatalysts for use in polymer electrolyte fuel cells and water electrolyzers," *Coord. Chem. Rev.*, vol. 373, pp. 148–166, Oct. 2018, doi: 10.1016/J.CCR.2017.09.016.
- [281] S. Toghyani, S. Fakhradini, E. Afshari, E. Baniyadi, M. Y. Abdollahzadeh Jamalabadi, and M. Safdari Shadloo, "Optimization of operating parameters of a polymer exchange membrane electrolyzer," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 13, pp. 6403–6414, Mar. 2019, doi: 10.1016/J.IJHYDENE.2019.01.186.
- [282] A. Ueno, T. Takane, and F. Ueno, "Study on degradation of electrolyte membrane for PEFC," *Procedia Struct. Integr.*, vol. 2, pp. 2323–2329, Jan. 2016, doi: 10.1016/J.PROSTR.2016.06.291.
- [283] T. Haneda and A. Akisawa, "Technological assessment of PEFC power generation system using by-product hydrogen produced from a caustic soda plant," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 5, pp. 3240–3249, Feb. 2017, doi: 10.1016/J.IJHYDENE.2016.10.142.
- [284] H. Matsushima, R. Ogawa, and M. Ueda, "Deuterium isotope separation by polymer electrolyte fuel cells connected in series," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 29, pp. 15436–15440, Jun. 2019, doi: 10.1016/J.IJHYDENE.2019.04.074.
- [285] A. Nishimura, S. Kamiya, T. Okado, Y. Sato, M. Hirota, and M. L. Kolhe, "Heat and mass transfer analysis in single cell of PEFC using different PEM and GDL at higher temperature," *Int. J. Hydrogen Energy*, Jun. 2019, doi: 10.1016/J.IJHYDENE.2019.05.192.
- [286] K. Ayers, "High efficiency PEM water electrolysis: enabled by advanced catalysts, membranes, and processes," *Curr. Opin. Chem. Eng.*, vol. 33, p. 100719, Sep. 2021,

- doi: 10.1016/j.coche.2021.100719.
- [287] C. Minke, M. Suermann, B. Bensmann, and R. Hanke-Rauschenbach, "Is iridium demand a potential bottleneck in the realization of large-scale PEM water electrolysis?," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 46, no. 46, pp. 23581–23590, Jul. 2021, doi: 10.1016/j.ijhydene.2021.04.174.
  - [288] D. Böhm *et al.*, "Highly conductive titania supported iridium oxide nanoparticles with low overall iridium density as OER catalyst for large-scale PEM electrolysis," *Appl. Mater. Today*, vol. 24, p. 101134, Sep. 2021, doi: 10.1016/j.apmt.2021.101134.
  - [289] S. Choi *et al.*, "Enhancing the durability of hydrocarbon-membrane-based polymer electrolyte water electrolysis using a radical scavenger-embedded interlocking interfacial layer," *J. Mater. Chem. A*, vol. 10, no. 2, pp. 789–798, 2022, doi: 10.1039/D1TA08222A.
  - [290] A. Kellenberger *et al.*, "Towards Replacing Titanium with Copper in the Bipolar Plates for Proton Exchange Membrane Water Electrolysis," *Materials (Basel)*, vol. 15, no. 5, p. 1628, Feb. 2022, doi: 10.3390/ma15051628.
  - [291] M. Bellini *et al.*, "Remarkable stability of a molecular ruthenium complex in PEM water electrolysis," *Chem. Sci.*, 2022, doi: 10.1039/D1SC07234J.
  - [292] T. V. Laurinavichene, S. N. Kosourov, M. L. Ghirardi, M. Seibert, and A. A. Tsygankov, "Prolongation of H<sub>2</sub> photoproduction by immobilized, sulfur-limited *Chlamydomonas reinhardtii* cultures," *J. Biotechnol.*, vol. 134, no. 3–4, pp. 275–277, 2008.
  - [293] R. S. El-Emam and H. Özcan, "Comprehensive review on the techno-economics of sustainable large-scale clean hydrogen production," *J. Clean. Prod.*, vol. 220, pp. 593–609, May 2019, doi: 10.1016/j.jclepro.2019.01.309.
  - [294] J. D. Holladay, J. Hu, D. L. King, and Y. Wang, "An overview of hydrogen production technologies," *Catal. Today*, vol. 139, no. 4, pp. 244–260, Jan. 2009, doi: 10.1016/J.CATTOD.2008.08.039.
  - [295] S. Licht, B. Wang, S. Mukerji, T. Soga, M. Umeno, and H. Tributsch, "Over 18% solar energy conversion to generation of hydrogen fuel; theory and experiment for efficient solar water splitting," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 26, no. 7, pp. 653–659, Jul. 2001, doi: 10.1016/S0360-3199(00)00133-6.
  - [296] B. Sørensen and G. Spazzafumo, *Hydrogen and fuel cells: emerging technologies and applications*. Academic Press, 2018.
  - [297] S. Kosourov, G. Murukesan, M. Seibert, and Y. Allahverdiyeva, "Evaluation of light energy to H<sub>2</sub> energy conversion efficiency in thin films of cyanobacteria and green alga under photoautotrophic conditions," *Algal Res.*, vol. 28, pp. 253–263, Dec. 2017, doi: 10.1016/j.algal.2017.09.027.
  - [298] P. Nikolaidis and A. Poullikkas, "A comparative overview of hydrogen production processes," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 67, pp. 597–611, 2017, doi: 10.1016/j.rser.2016.09.044.

- [299] F. Dawood, M. Anda, and G. M. Shafiullah, "Hydrogen production for energy: An overview," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 45, no. 7, pp. 3847–3869, 2020, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.12.059.
- [300] M. A. Laguna-Bercero, "Recent advances in high temperature electrolysis using solid oxide fuel cells: A review," *J. Power Sources*, vol. 203, pp. 4–16, Apr. 2012, doi: 10.1016/j.jpowsour.2011.12.019.
- [301] M. David, C. Ocampo-Martínez, and R. Sánchez-Peña, "Advances in alkaline water electrolyzers: A review," *J. Energy Storage*, vol. 23, pp. 392–403, Jun. 2019, doi: 10.1016/j.est.2019.03.001.
- [302] J. Turner *et al.*, "Renewable hydrogen production," *Int. J. Energy Res.*, vol. 32, no. 5, pp. 379–407, Apr. 2008, doi: 10.1002/er.1372.
- [303] M. E. Şahin and F. Blaabjerg, "A Hybrid PV-Battery/Supercapacitor System and a Basic Active Power Control Proposal in MATLAB/Simulink," *Electronics*, vol. 9, no. 1, p. 129, Jan. 2020, doi: 10.3390/electronics9010129.
- [304] T. Ogawa, M. Takeuchi, and Y. Kajikawa, "Analysis of Trends and Emerging Technologies in Water Electrolysis Research Based on a Computational Method: A Comparison with Fuel Cell Research," *Sustainability*, vol. 10, no. 2, p. 478, Feb. 2018, doi: 10.3390/su10020478.
- [305] S. Goel and R. Sharma, "Performance evaluation of stand alone, grid connected and hybrid renewable energy systems for rural application: A comparative review," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 78, pp. 1378–1389, Oct. 2017, doi: 10.1016/j.rser.2017.05.200.
- [306] R. Balaji *et al.*, "Development and performance evaluation of Proton Exchange Membrane (PEM) based hydrogen generator for portable applications," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 36, no. 2, pp. 1399–1403, Jan. 2011, doi: 10.1016/j.ijhydene.2010.10.072.
- [307] N. Briguglio *et al.*, "Design and testing of a compact PEM electrolyzer system," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 38, no. 26, pp. 11519–11529, Aug. 2013, doi: 10.1016/j.ijhydene.2013.04.091.
- [308] T. Maeda, H. Ito, Y. Hasegawa, Z. Zhou, and M. Ishida, "Study on control method of the stand-alone direct-coupling photovoltaic – Water electrolyzer," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 6, pp. 4819–4828, Mar. 2012, doi: 10.1016/j.ijhydene.2011.12.013.
- [309] J. Koponen, A. Kosonen, V. Ruuskanen, K. Huoman, M. Niemelä, and J. Ahola, "Control and energy efficiency of PEM water electrolyzers in renewable energy systems," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 50, pp. 29648–29660, Dec. 2017, doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.10.056.
- [310] P. Olivier, C. Bourasseau, and B. Bouamama, "Dynamic and multiphysic PEM electrolysis system modelling: A bond graph approach," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 22, pp. 14872–14904, Jun. 2017, doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.03.002.

- [311] M. Espinosa-López *et al.*, “Modelling and experimental validation of a 46 kW PEM high pressure water electrolyzer,” *Renew. Energy*, vol. 119, pp. 160–173, Apr. 2018, doi: 10.1016/J.RENENE.2017.11.081.
- [312] J. M. Stansberry and J. Brouwer, “Experimental dynamic dispatch of a 60 kW proton exchange membrane electrolyzer in power-to-gas application,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 45, no. 16, pp. 9305–9316, Mar. 2020, doi: 10.1016/J.IJHYDENE.2020.01.228.
- [313] T. Oi and Y. Sakaki, “Optimum hydrogen generation capacity and current density of the PEM-type water electrolyzer operated only during the off-peak period of electricity demand,” *J. Power Sources*, vol. 129, no. 2, pp. 229–237, Apr. 2004, doi: 10.1016/J.JPOWSOUR.2003.11.050.
- [314] J. J. Caparrós Mancera, F. J. Vivas Fernández, F. Segura Manzano, and J. M. Andujar Marquez, “Optimized Balance of Plant for a medium-size PEM electrolyzer. Design, Modelling and Control,” in *Proceedings of the 10th Eurosims 2019, Logroño, Spain, 1-5 July*, Logroño, Spain, 2019. doi: <https://doi.org/10.11128/arep.58>.
- [315] V. Ruuskanen *et al.*, “Design and implementation of a power-hardware-in-loop simulator for water electrolysis emulation,” *Renew. Energy*, vol. 119, pp. 106–115, Apr. 2018, doi: 10.1016/J.RENENE.2017.11.088.
- [316] V. M. Sanchez, R. Barbosa, L. G. Arriaga, and J. M. Ramirez, “Real time control of air feed system in a PEM fuel cell by means of an adaptive neural-network,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 29, pp. 16750–16762, Oct. 2014, doi: 10.1016/J.IJHYDENE.2014.05.153.
- [317] K. S. Agbli, M. C. Péra, D. Hissel, O. Rallières, C. Turpin, and I. Doumbia, “Multiphysics simulation of a PEM electrolyser: Energetic Macroscopic Representation approach,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 36, no. 2, pp. 1382–1398, Jan. 2011, doi: 10.1016/J.IJHYDENE.2010.10.069.
- [318] A. Awasthi, K. Scott, and S. Basu, “Dynamic modeling and simulation of a proton exchange membrane electrolyzer for hydrogen production,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 36, no. 22, pp. 14779–14786, Nov. 2011, doi: 10.1016/J.IJHYDENE.2011.03.045.
- [319] T. Yigit and O. F. Selamet, “Mathematical modeling and dynamic Simulink simulation of high-pressure PEM electrolyzer system,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 32, pp. 13901–13914, Aug. 2016, doi: 10.1016/J.IJHYDENE.2016.06.022.
- [320] B. Yodwong, D. Guilbert, W. Kaewmanee, and M. Phattanasak, “Energy Efficiency Based Control Strategy of a Three-Level Interleaved DC-DC Buck Converter Supplying a Proton Exchange Membrane Electrolyzer,” *Electronics*, vol. 8, no. 9, p. 933, Aug. 2019, doi: 10.3390/electronics8090933.
- [321] K. E. Ayers *et al.*, “Research Advances towards Low Cost, High Efficiency PEM Electrolysis,” in *ECS Transactions*, 2010, pp. 3–15. doi: 10.1149/1.3484496.
- [322] P. Medina and M. Santarelli, “Analysis of water transport in a high pressure PEM

- electrolyzer," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 11, pp. 5173–5186, Jun. 2010, doi: 10.1016/j.ijhydene.2010.02.130.
- [323] A. de las Heras, F. J. Vivas, F. Segura, and J. M. Andújar, "How the BoP configuration affects the performance in an air-cooled polymer electrolyte fuel cell. Keys to design the best configuration," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 17, pp. 12841–12855, Apr. 2017, doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.11.051.
- [324] J. Brodny and M. Tutak, "Analyzing similarities between the european union countries in terms of the structure and volume of energy production from renewable energy sources," *Energies*, vol. 13, no. 4, 2020, doi: 10.3390/en13040913.
- [325] M. Z. Jacobson *et al.*, "Impacts of Green New Deal Energy Plans on Grid Stability, Costs, Jobs, Health, and Climate in 143 Countries," *One Earth*, vol. 1, no. 4, pp. 449–463, 2019, doi: 10.1016/j.oneear.2019.12.003.
- [326] W. Liu, W. J. McKibbin, A. C. Morris, and P. J. Wilcoxon, "Global economic and environmental outcomes of the Paris Agreement," *Energy Econ.*, vol. 90, p. 104838, Aug. 2020, doi: 10.1016/j.eneco.2020.104838.
- [327] M. D. A. Al-falahi, S. D. G. Jayasinghe, and H. Enshaei, "A review on recent size optimization methodologies for standalone solar and wind hybrid renewable energy system," *Energy Convers. Manag.*, vol. 143, pp. 252–274, Jul. 2017, doi: 10.1016/j.ENCONMAN.2017.04.019.
- [328] X. Luo, Y. Liu, P. Feng, Y. Gao, and Z. Guo, "Optimization of a solar-based integrated energy system considering interaction between generation, network, and demand side," *Appl. Energy*, vol. 294, p. 116931, Jul. 2021, doi: 10.1016/j.apenergy.2021.116931.
- [329] M. M. Frysztański, J. Hörsch, V. Hagenmeyer, and T. Brown, "The strong effect of network resolution on electricity system models with high shares of wind and solar," *Appl. Energy*, vol. 291, p. 116726, Jun. 2021, doi: 10.1016/j.apenergy.2021.116726.
- [330] F. J. Vivas, A. De las Heras, F. Segura, and J. M. Andújar, "A review of energy management strategies for renewable hybrid energy systems with hydrogen backup," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 82, no. April 2016, pp. 126–155, Feb. 2018, doi: 10.1016/j.rser.2017.09.014.
- [331] A. Monforti Ferrario, F. Vivas, F. Segura Manzano, J. Andújar, E. Bocci, and L. Martirano, "Hydrogen vs. Battery in the Long-term Operation. A Comparative Between Energy Management Strategies for Hybrid Renewable Microgrids," *Electronics*, vol. 9, no. 4, p. 698, 2020, doi: 10.3390/electronics9040698.
- [332] M. Jaszczur and Q. Hassan, "An optimisation and sizing of photovoltaic system with supercapacitor for improving self-consumption," *Appl. Energy*, vol. 279, p. 115776, Dec. 2020, doi: 10.1016/j.apenergy.2020.115776.
- [333] C. Bordons, F. García-Torres, and L. Valverde, "Gestión Óptima de la Energía en Microrredes con Generación Renovable," *Rev. Iberoam. Automática e Informática Ind. RIAI*, vol. 12, no. 2, pp. 117–132, Apr. 2015, doi: 10.1016/j.riai.2015.03.001.



- [334] M. Farrokhabadi *et al.*, "Microgrid Stability Definitions, Analysis, and Examples," *IEEE Trans. Power Syst.*, vol. 35, no. 1, pp. 13–29, 2020, doi: 10.1109/TPWRS.2019.2925703.
- [335] F. J. Vivas, F. Segura, J. M. Andújar, and J. J. Caparrós, "A suitable state-space model for renewable source-based microgrids with hydrogen as backup for the design of energy management systems," *Energy Convers. Manag.*, vol. 219, no. May, p. 113053, 2020, doi: 10.1016/j.enconman.2020.113053.
- [336] A. R. Dehghani-Sani, E. Tharumalingam, M. B. Dusseault, and R. Fraser, "Study of energy storage systems and environmental challenges of batteries," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 104, pp. 192–208, 2019, doi: 10.1016/j.rser.2019.01.023.
- [337] H. Xiao, W. Pei, W. Deng, T. Ma, S. Zhang, and L. Kong, "Enhancing risk control ability of distribution network for improved renewable energy integration through flexible DC interconnection," *Appl. Energy*, vol. 284, no. November 2020, p. 116387, 2021, doi: 10.1016/j.apenergy.2020.116387.
- [338] S. Xie *et al.*, "Multi-objective active distribution networks expansion planning by scenario-based stochastic programming considering uncertain and random weight of network," *Appl. Energy*, vol. 219, no. December 2017, pp. 207–225, 2018, doi: 10.1016/j.apenergy.2018.03.023.
- [339] S. Xie, Z. Hu, and J. Wang, "Two-stage robust optimization for expansion planning of active distribution systems coupled with urban transportation networks," *Appl. Energy*, vol. 261, no. December 2019, p. 114412, 2020, doi: 10.1016/j.apenergy.2019.114412.
- [340] F. J. Vivas *et al.*, "Multi-Objective Fuzzy Logic-Based Energy Management System for Microgrids with Battery and Hydrogen Energy Storage System," *Electronics*, vol. 9, no. 7, p. 1074, 2020, doi: 10.3390/electronics9071074.
- [341] K. Nikhil and M. K. Mishra, "Battery/supercapacitor based grid integrated microgrid with improved power quality features," in *2015 Annual IEEE India Conference (INDICON)*, 2015, pp. 1–6. doi: 10.1109/INDICON.2015.7443834.
- [342] M. M. Bijaie, W. W. Weaver, and R. D. Robinett, "Energy Storage Power and Energy Sizing and Specification Using HSSPFC," *Electronics*, vol. 9, no. 4, p. 638, Apr. 2020, doi: 10.3390/electronics9040638.
- [343] L. Kouchachvili, W. Yaici, and E. Entchev, "Hybrid battery/supercapacitor energy storage system for the electric vehicles," *J. Power Sources*, vol. 374, pp. 237–248, Jan. 2018, doi: 10.1016/j.jpowsour.2017.11.040.
- [344] D. U. Sauer and H. Wenzl, "Comparison of different approaches for lifetime prediction of electrochemical systems{ \textendash}Using lead-acid batteries as example," *J. Power Sources*, vol. 176, no. 2, pp. 534–546, Feb. 2008, doi: 10.1016/j.jpowsour.2007.08.057.
- [345] J. Garche, A. Jossen, and H. Döring, "The influence of different operating conditions, especially over-discharge, on the lifetime and performance of lead/acid batteries for photovoltaic systems," *J. Power Sources*, vol. 67, no. 1–2, pp.

- 201–212, Jul. 1997, doi: 10.1016/S0378-7753(97)02601-3.
- [346] S. G. Tesfahunegn, Ø. Ulleberg, P. J. S. Vie, and T. M. Undeland, “Optimal shifting of Photovoltaic and load fluctuations from fuel cell and electrolyzer to lead acid battery in a Photovoltaic/hydrogen standalone power system for improved performance and life time,” *J. Power Sources*, vol. 196, no. 23, pp. 10401–10414, Dec. 2011, doi: 10.1016/J.JPOWSOUR.2011.06.037.
- [347] T. Tsujikawa, T. Matsushima, K. Yabuta, and T. Matsushita, “Estimation of the lifetimes of valve-regulated lead-acid batteries,” *J. Power Sources*, vol. 187, no. 2, pp. 613–619, Feb. 2009, doi: 10.1016/J.JPOWSOUR.2008.11.034.
- [348] H. Bindner, T. Cronin, P. Lundsager, J. F. Manwell, U. Abdulwahid, and I. Baring-gould, *Lifetime Modelling of Lead Acid Batteries*, vol. 1515, no. April. 2005. [Online]. Available: <http://130.226.56.153/rispubl/VEA/veapdf/ris-r-1515.pdf>
- [349] T. M. Layadi, G. Champenois, M. Mostefai, and D. Abbes, “Lifetime estimation tool of lead–acid batteries for hybrid power sources design,” *Simul. Model. Pract. Theory*, vol. 54, pp. 36–48, May 2015, doi: 10.1016/J.SIMPAT.2015.03.001.
- [350] S. P. Perone, P.-H. Chen, and W. Spindler, “Prediction of individual cell performance in a large lead/acid peak-shaving battery,” *J. Power Sources*, vol. 45, no. 1, pp. 73–92, May 1993, doi: 10.1016/0378-7753(93)80010-M.
- [351] S. Liu, L. Wei, and H. Wang, “Review on reliability of supercapacitors in energy storage applications,” *Appl. Energy*, vol. 278, p. 115436, Nov. 2020, doi: 10.1016/j.apenergy.2020.115436.
- [352] D. Kumar, R. K. Nema, and S. Gupta, “A comparative review on power conversion topologies and energy storage system for electric vehicles,” *Int. J. Energy Res.*, vol. 44, no. 10, pp. 7863–7885, 2020, doi: 10.1002/er.5353.
- [353] Z. H. Jian, Z. Y. He, J. Jia, and Y. Xie, “A review of control strategies for DC micro-grid,” in *2013 Fourth International Conference on Intelligent Control and Information Processing (ICICIP)*, IEEE, 2013, pp. 666–671.
- [354] D. Roch-Dupré, Á. J. López-López, R. R. Pecharromán, A. P. Cucala, and A. Fernández-Cardador, “Analysis of the demand charge in DC railway systems and reduction of its economic impact with Energy Storage Systems,” *Int. J. Electr. Power Energy Syst.*, vol. 93, pp. 459–467, 2017.
- [355] W. Jing, C. H. Lai, S. H. W. Wong, and M. L. D. Wong, “Battery-supercapacitor hybrid energy storage system in standalone DC microgrids: a review,” *IET Renew. Power Gener.*, vol. 11, no. 4, pp. 461–469, 2016.
- [356] X. Zhao, Y. W. Li, H. Tian, and X. Wu, “Energy Management Strategy of Multiple Supercapacitors in a DC Microgrid Using Adaptive Virtual Impedance,” *IEEE J. Emerg. Sel. Top. Power Electron.*, vol. 4, no. 4, pp. 1174–1185, Dec. 2016, doi: 10.1109/JESTPE.2016.2601097.
- [357] J. Kumar, A. Agarwal, and V. Agarwal, “A review on overall control of DC microgrids,” *J. Energy Storage*, vol. 21, pp. 113–138, Feb. 2019, doi:

- 10.1016/J.EST.2018.11.013.
- [358] A. González-Gil, R. Palacin, and P. Batty, "Sustainable urban rail systems: Strategies and technologies for optimal management of regenerative braking energy," *Energy Convers. Manag.*, vol. 75, pp. 374–388, 2013, doi: 10.1016/j.enconman.2013.06.039.
  - [359] S. Vazquez, S. M. Lukic, E. Galvan, L. G. Franquelo, and J. M. Carrasco, "Energy storage systems for transport and grid applications," *IEEE Trans. Ind. Electron.*, vol. 57, no. 12, pp. 3881–3895, 2010, doi: 10.1109/TIE.2010.2076414.
  - [360] J. Li, B. Cornelusse, P. Vanderbemden, and D. Ernst, "A SC/battery Hybrid Energy Storage System in the Microgrid," *Energy Procedia*, vol. 142, pp. 3697–3702, 2017, doi: 10.1016/j.egypro.2017.12.264.
  - [361] W. Issa, F. Al-naemi, G. Konstantopoulos, S. Sharkh, and M. Abusara, "Stability Analysis and Control of a Microgrid against Circulating Power between Parallel Inverters," *Energy Procedia*, vol. 157, pp. 1061–1070, 2019, doi: 10.1016/j.egypro.2018.11.273.
  - [362] L. Yang, Z. Hu, S. Xie, S. Kong, and W. Lin, "Adjustable virtual inertia control of supercapacitors in PV-based AC microgrid cluster," *Electr. Power Syst. Res.*, vol. 173, pp. 71–85, 2019, doi: 10.1016/j.epsr.2019.04.011.
  - [363] X. Tang, W. Deng, and Z. Qi, "Research on Micro-grid voltage stability control based on supercapacitor energy storage," *2009 International Conference on Electrical Machines and Systems*. IEEE, 2009. doi: 10.1109/icems.2009.5382740.
  - [364] D. K. Dheer, S. Doolla, and A. K. Rathore, "Small signal modeling and stability analysis of a droop based hybrid AC/DC microgrid," *IECON 2016 - 42nd Annual Conference of the IEEE Industrial Electronics Society*. IEEE, 2016. doi: 10.1109/iecon.2016.7792974.
  - [365] C. Dong, F. Guo, H. Jia, Y. Xu, X. Li, and P. Wang, "DC Microgrid Stability Analysis Considering Time Delay in the Distributed Control," *Energy Procedia*, vol. 142, pp. 2126–2131, 2017, doi: 10.1016/j.egypro.2017.12.616.
  - [366] C. Dong, Q. Gao, H. Jia, G. Wu, X. Li, and Z. Zhang, "Stability Analysis for the DC Microgrid of Chained Communication Network with Cluster Treatment of Characteristic Roots Paradigm," *Energy Procedia*, vol. 145, pp. 394–399, 2018, doi: 10.1016/j.egypro.2018.04.045.
  - [367] J. Khan and U. Nasir, "Voltage Stabilization of Hybrid Micro-Grid Using Super Capacitors," *Journal of Power and Energy Engineering*, vol. 03, no. 06, pp. 1–9, 2015. doi: 10.4236/jpee.2015.36001.
  - [368] S. Kotra and M. K. Mishra, "Design and stability analysis of DC microgrid with hybrid energy storage system," *IEEE Trans. Sustain. Energy*, vol. 10, no. 3, pp. 1603–1612, 2019, doi: 10.1109/TSTE.2019.2891255.
  - [369] E. Lopez, J. Monteiro, P. Carrasco, J. Saenz, N. Pinto, and G. Blazquez, "Development, implementation and evaluation of a wireless sensor network and

- a web-based platform for the monitoring and management of a microgrid with renewable energy sources,” in *2019 International Conference on Smart Energy Systems and Technologies (SEST)*, IEEE, Sep. 2019, pp. 1–6. doi: 10.1109/SEST.2019.8849016.
- [370] C. Bordons, F. Garcia-Torres, and M. A. Ridao, *Model Predictive Control of Microgrids*. in *Advances in Industrial Control*. Cham: Springer International Publishing, 2020. doi: 10.1007/978-3-030-24570-2.
- [371] F. J. V. Fernández, A. de las H. Jiménez, F. S. Manzano, and J. M. A. Márquez, “An Energy Management Strategy and Fuel Cell Configuration Proposal for a Hybrid Renewable System with Hydrogen Backup,” *Int. J. Energy Optim. Eng.*, vol. 6, no. 1, pp. 1–22, 2017, doi: 10.4018/ijeoe.2017010101.
- [372] F. J. Vivas, A. De las Heras, F. Segura, and J. M. Andújar, “H2RES2 simulator. A new solution for hydrogen hybridization with renewable energy sources-based systems,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 19, pp. 13510–13531, 2017, doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.02.139.



## ANEXOS

Los trabajos científicos que forman parte del Anexo II.B y Anexo III.A, debido a restricciones relativas a derechos de autor, han sido retirado de la tesis. En sustitución de los documentos ofrecemos la siguiente información: referencia bibliográfica, enlace al texto completo y resumen.

- Caparrós Mancera, J. J., Vivas, F. J., Segura Manzano, F., & Andújar, J. M. (2021). Optimized Balance of Plant for a Medium-size PEM electrolyzer. Design, Modelling and Control. In SNE Simulation Notes Europe (Vol. 31, Issue 3, pp. 133–141). ARGESIM Arbeitsgemeinschaft Simulation News. <https://doi.org/10.11128/sne.31.tn.10574>

Enlace al texto completo: <https://doi.org/10.11128/sne.31.tn.10574>

### RESUMEN:

This paper presents the design, modelling and control simulation of the Balance of Plant (BoP) for a medium-size PEM (Proton Exchange Membrane) electrolyzer. Taking into consideration the main chemical process that occurs in the electrolysis of a PEM electrolyzer, the BoP must be clearly divided into two main parts: water management and hydrogen production. An exhaustive control system is developed to test the working conditions that will allow the PEM electrolyzer to generate hydrogen in a safe and efficient way. The aim of this study is to find an equilibrated solution between minimal BoP and a correct performance, always into safety conditions of hydrogen generation. Automation software is used to model the system and perform a control logic, according to the desirable operation of the PEM electrolyzer. The BoP developed, along with the electrolyzer model and the control logic proposed contribute the PEM electrolysis technology to be expanded in the industrial market and the hydrogen to be widely used as energy carrier, as part of the renewable energy systems.

- Caparrós Mancera, J. J., Saenz, J. L., López, E., Andújar, J. M., Segura Manzano, F., Vivas, F. J., & Isorna, F. (2022). Experimental analysis of the effects of supercapacitor banks in a renewable DC microgrid. In *Applied Energy* (Vol. 308, p. 118355). Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2021.118355>

Enlace al texto completo: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2021.118355>

## **RESUMEN:**

This paper presents a comprehensive experimental analysis about the influence of supercapacitor banks as energy storage system (ESS) in renewable energy sources-based (RES-based) microgrids with high voltage DC bus. The analysis includes a comparison between the microgrid performance supported by conventional ESS such as batteries (lead-acid and lithium-ion) and in hybridization with supercapacitors. For this purpose, the design, development, integration and testing of a supercapacitor bank connected to an existing RES-based microgrid is carried out. The results of the study demonstrate a smoothed dynamic response of the microgrid, more efficient and flexible power management, greater voltage stability, longer battery bank lifespan, and operational protection of equipment affected by current peaks. Of course, this is achieved if the microgrid control system is capable of optimize the operation of each element that makes up the ESS. The availability of more degrees of freedom in the ESS allows different control strategies to be configured in the microgrid, which, as will be seen, are completely conditioned according to the elements of the ESS that come into play.

## ANEXO I. Resultados de investigación derivados del objetivo 1

### ANEXO I.A

#### Sun, heat and electricity. A comprehensive study of non-pollutant alternatives to produce green hydrogen

Caparros Mancera, J. J., Segura Manzano, F., Andújar, J. M., Lopez, E., & Isorna, F.

#### Publicado en:



Revista: International Journal of Energy Research

Editorial: Wiley

Editor Jefe: Akshay Kumar Saha

Referencia: Volumen 46

Año: 2022

DOI: <https://doi.org/10.1002/er.8505>

| Categoría                    | Ranking de revistas / Total de revistas |     | Cuartil |
|------------------------------|-----------------------------------------|-----|---------|
| Nuclear Science & Technology | 1/34                                    |     | Q1      |
| Energy & Fuels               | 61/119                                  |     | Q3      |
| Índice de Impacto (2022)     |                                         | 4.6 |         |
| Citas                        |                                         | 6   |         |





Received: 24 March 2022 | Revised: 21 July 2022 | Accepted: 26 July 2022

DOI: 10.1002/er.8505

## REVIEW PAPER

INTERNATIONAL JOURNAL OF  
ENERGY RESEARCH WILEY

# Sun, heat and electricity. A comprehensive study of non-pollutant alternatives to produce green hydrogen

Julio José Caparrós Mancera<sup>1,2</sup> | Francisca Segura Manzano<sup>2</sup> |  
José Manuel Andújar<sup>2</sup> | Eduardo López<sup>1</sup> | Fernando Isorna<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial, INTA (Spanish National Institute of Aerospace Technology), Mazagón, Spain

<sup>2</sup>Centro de Investigación en Tecnología, Energía y Sostenibilidad (CITES), University of Huelva, Huelva, Spain

**Correspondence**

Julio José Caparrós Mancera, Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial, INTA (Spanish National Institute of Aerospace Technology); Ctra. San Juan del Puerto, Km. 33, Mazagón 21130, Spain.  
Email: jcapman@inta.es, julio.caparros@dieia.uhu.es

**Funding information**

European Union Regional Development Fund, Grant/Award Number: P20\_00730; European Union Regional Development Fund 2014/2020, Grant/Award Number: UHU-1259316; Spanish State Program of R + D + I Oriented to the Challenges of Society, Grant/Award Number: PID2020-116616RB-C31; Funding for Open Access charge, Grant/Award Number: University of Huelva (UHU)/CUBA

**Summary**

Water-based hydrogen production is currently an attractive research field, as it provides a greener method to produce hydrogen than existing alternatives. Green hydrogen is expected to progressively replace fossil fuels, which are highly harmful environmentally. This paper presents a critical analysis over time of the main water splitting technologies currently in use for sustainable hydrogen production. As a result of the critical analysis, all the studied techniques have been ordered chronologically in the way that it is possible to understand how new materials have driven to new techniques, more efficient and less expensive. This allows having a complete vision of these technologies. A high level of maturity has been reached in electrolysis, while other techniques still have a long way to go, although many improvements and relevant advancements have been made over the years. The paper offers a global and comparative vision of each technology. From this, it is possible to identify the different paths where efforts are needed to make water-based hydrogen production a mature, stable and efficient technology.

**KEYWORDS**

chronological review, electrolysis, green hydrogen production, photolysis, technical study, thermolysis, water splitting techniques

**Abbreviations:** AEM, Anion Exchange Membrane; CCM, Catalyst Coated Membrane; CNT, Carbon Nanotubes; FC, Fuel Cell; FCH JU, Fuel Cell and Hydrogen Joint Undertaking; GDL, Gas Diffusion Layer; GHG, Green Houses Gases; HER, Hydrogen Evolution Reaction; HyCon, Hydrogen Concentrator; LHD, Layered Double Hydroxide; LSF, Lanthanum Strontium Ferrite; LSGM, Strontium and Magnesium Co-Doped Lanthanum Gallate; LSM, Lanthanum Strontium Manganite; MEA, Membrane Electrode Assemblies; MFC, Multilayer Flow Channel Inserts; MWNT, Multiwalled Carbon Nanotubes; NSTF, Nanostructured Thin Film Electrodes; OER, Oxygen Evolution Reaction; PBI, Polybenzimidazole; PE, Polymer Electrolyte; PEFC, Polymer Electrolyte Fuel Cell; PEM, Proton Exchange Membrane / Polymer Electrolyte Membrane; PFSA, Poly Perfluorosulfonic Acid; PS, Polystyrene; PSF, Polysulfone; PTFE, Polytetrafluoroethylene; RAFC, Reduced Activation Ferritic/Martensitic; SMR, Steam Methane Reforming; SOEC, Solid Oxide Electrolytic Cell; SOFC, Solid Oxide Fuel Cell; SPE, Solid Polymer Electrolyte; SPEEK, Sulfonated Polyetheretherketone; URFC, Unitized Regenerative Fuel Cell; WGS, Water-Gas Shift; YSZ, Yttria-Stabilized Zirconia.

This is an open access article under the terms of the [Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivs](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/) License, which permits use and distribution in any medium, provided the original work is properly cited, the use is non-commercial and no modifications or adaptations are made.

© 2022 The Authors. *International Journal of Energy Research* published by John Wiley & Sons Ltd.

## 1 | INTRODUCTION

Currently, several alternatives can be selected to produce hydrogen according to the raw material used in production.<sup>1</sup> From an annual global production of 70 Mt,<sup>2</sup> most hydrogen today is produced from fossil fuels and emits CO<sub>2</sub> (grey hydrogen)<sup>3-5</sup> while sustainable hydrogen production, generally from renewable energy, without pollutant (green hydrogen),<sup>6,7</sup> is still in the process of growth.<sup>8-10</sup> Figure 1, shows that 76% of the current world's hydrogen production is derived from natural gas, via steam methane reforming (SMR), gaining much prominence in the last decade, as it corresponded to 48% in 2010.<sup>11</sup> Other processes for hydrogen production are from coal gasification (22%), and water electrolysis only contributes with 2%.<sup>12,13</sup>

Interest in hydrogen production methods arises in view of the fact that hydrogen plays a very important role in industrial processes.<sup>14-19</sup> Figure 2 shows that 42% of the pure hydrogen produced is used to manufacture ammonia (NH<sub>3</sub>). This has been the main pure hydrogen demand for decades. However, from 2010 more than half demand is employed in hydrotreating processes in refineries. The remaining 6% is divided between other uses,

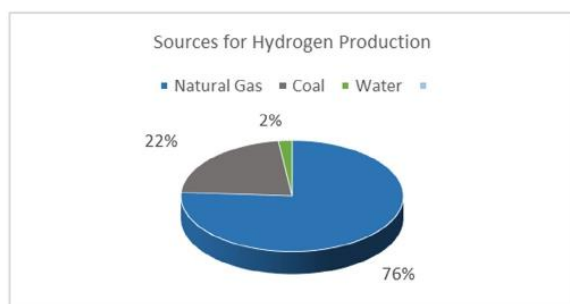


FIGURE 1 World's hydrogen production classified by raw material<sup>12,13</sup>

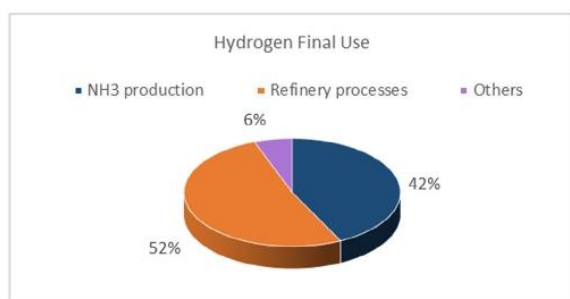


FIGURE 2 Hydrogen uses classification<sup>12,13,20-24</sup>

including methanol production, hydrogenation of fats, synfuel production and, of course, fuel cells feeding for both stationary and transport applications.<sup>12,13,20-24</sup>

The direct consequences of hydrogen production methods based on conventional fossil fuels are: greenhouse gases production,<sup>25</sup> inherent dependence of fossil fuels,<sup>26</sup> and the requirement of hydrogen purification stages to guarantee hydrogen purity degrees about 98% (depending on the hydrogen application).<sup>27,28</sup>

Based on the above, the hydrogen production from water is becoming increasingly important<sup>29-31</sup>; to the point that, following European directives and reports of the Clean Hydrogen Joint Undertaking, framed in EU Green Deal and Hydrogen Strategy,<sup>32-34</sup> research on the production of hydrogen from water becomes a priority, among other alternatives such as biomass, within the technologies proposed to make a transition to more sustainable energy systems.<sup>35-39</sup>

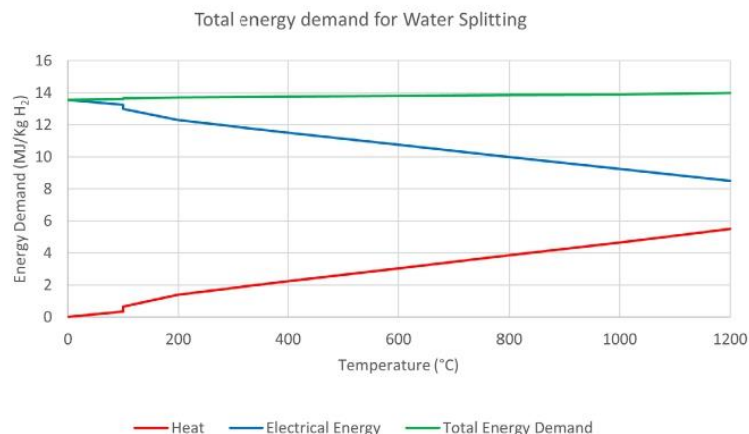
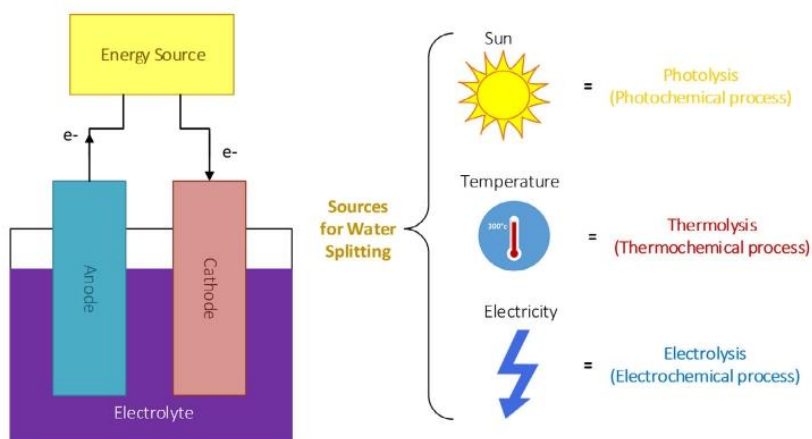
Then, according to Figure 3, the amount of energy required for the water splitting depends on the temperature in the sense that below 100°C (water in liquid state), the energy supply must be mostly in the form of electric power. Above this point, as the temperature increases, the water turns into steam and the contribution of energy in the form of heat counteracts the amount of electrical energy necessary for water splitting.<sup>40</sup> Therefore, for the hydrogen production from water, the required energy can be supplied in different ways like solar radiation, thermal energy or electric energy.

Consequently, water-based hydrogen production processes can be classified according to the nature of the energy being used, Figure 4: *photolysis*, when energy comes from solar radiation; *thermolysis*, when the source is the applied temperature; and *electrolysis*, when the division of water is done by electrical energy.

Several methods have been studied to generate hydrogen using water splitting techniques.<sup>29</sup> Although electrolysis has been used for industrial applications from the XIX century,<sup>41,42</sup> most water splitting techniques have been out of scientific and industrial priority attention until practically the beginning of the nineties of the last century. Consequently, many of these techniques still have little production efficiency, so there is much room for improvement.<sup>43</sup>

After carrying out a previous analysis of the main review articles, which are developed in the state of the art of hydrogen production techniques from water, Table 1 is presented, highlighting their contributions and motivating the completion of this review. Some are reviews of photolysis, including works focused on technology,<sup>44-47</sup> and those that also include the chronology of the advances.<sup>48,49</sup> The literature on relevant thermolysis reviews is limited as well, with some work



**FIGURE 3** Energy demand for water splitting**FIGURE 4** Sources for hydrogen production based on water splitting

focused on the technical field.<sup>50-52</sup> The reviews regarding electrolysis are numerous, mainly technical,<sup>53-62</sup> but also historical.<sup>29,63,64</sup> As for works that consider various technologies, there is a relevant review on thermolysis and photolysis,<sup>65</sup> as well as few relevant reviews that also include electrolysis,<sup>66,67</sup> most of them from a broader view that includes polluting hydrogen production methods without analysing water splitting in such detail,<sup>68-74</sup> all of them focused on technical analysis.

The novelty of the authors' proposal is visualized through Table 1, since it carries out an important chronological analysis of all the main technologies, as well as updates previous works. This is of great relevance due to the strong impulse that is being given to research for the production of large quantities of green hydrogen.

Compared to previous publications, in main water splitting technologies currently in use for sustainable hydrogen production, no previous works have been found than include the analysis of the three renewable sources (sun, heat and electricity), from a chronological

and technical perspective, being the main novelty of this review. For this reason, this paper analyses the three main techniques for green hydrogen production, comparing their advantages and disadvantages from a qualitative and quantitative point of view. As a result, the studied techniques have been ordered over the time with the aim to understand how new techniques arise from the development of new materials and the commitment to overcome the drawbacks of the earlier techniques. In chronological order, the main drawbacks that each technology have presented, and the challenges overcome today will be revealed. This analysis, compared to the previous literature, provides a comprehensive view of the three main technologies, so that the advances, challenges, and how they have been reached can be visualized graphically and specifically. In this way, the main objective is to establish a source of extensive information, correspondingly classified and ordered in time, which serves as a basis for the improvements of the technologies analysed here. This entails taking not only the references

| Ref.              | Author           | Sun <sup>a</sup> | Heat <sup>b</sup> | Electricity <sup>c</sup> | Chronology | Technical |
|-------------------|------------------|------------------|-------------------|--------------------------|------------|-----------|
| 44                | Liu et al        | ✓                | -                 | -                        | -          | ✓         |
| 45                | Basheer et al    | ✓                | -                 | -                        | -          | ✓         |
| 46                | Giri et al       | ✓                | -                 | -                        | -          | ✓         |
| 47                | Al-Ahmed et al   | ✓                | -                 | -                        | -          | ✓         |
| 48                | Bak et al        | ✓                | -                 | -                        | ✓          | ✓         |
| 49                | Maeda            | ✓                | -                 | -                        | ✓          | ✓         |
| 50                | Mao et al        | -                | ✓                 | -                        | -          | ✓         |
| 51                | Mehrpooya et al  | -                | ✓                 | -                        | -          | ✓         |
| 52                | Safari et al     | -                | ✓                 | -                        | -          | ✓         |
| 53                | Shiva et al      | -                | -                 | ✓                        | -          | ✓         |
| 54                | Ursua et al      | -                | -                 | ✓                        | -          | ✓         |
| 55                | Wang et al       | -                | -                 | ✓                        | -          | ✓         |
| 56                | Chi et al        | -                | -                 | ✓                        | -          | ✓         |
| 57                | Babic et al      | -                | -                 | ✓                        | -          | ✓         |
| 58                | Hyung et al      | -                | -                 | ✓                        | -          | ✓         |
| 59                | Liu et al        | -                | -                 | ✓                        | -          | ✓         |
| 60                | Xiang et al      | -                | -                 | ✓                        | -          | ✓         |
| 61                | Cossar et al     | -                | -                 | ✓                        | -          | ✓         |
| 62                | Zhou et al       | -                | -                 | ✓                        | -          | ✓         |
| 29                | Carmo et al      | -                | -                 | ✓                        | ✓          | ✓         |
| 63                | Paidar et al     | -                | -                 | ✓                        | ✓          | ✓         |
| 64                | Zeng et al       | -                | -                 | ✓                        | ✓          | ✓         |
| 65                | Pietro et al     | ✓                | ✓                 | -                        | -          | ✓         |
| 66                | Idriss et al     | ✓                | ✓                 | ✓                        | -          | ✓         |
| 67                | Dutta et al      | ✓                | ✓                 | ✓                        | -          | ✓         |
| 68                | Singla et al     | ✓                | ✓                 | ✓                        | -          | ✓         |
| 69                | Epelle et al     | ✓                | ✓                 | ✓                        | -          | ✓         |
| 70                | Faye et al       | ✓                | ✓                 | ✓                        | -          | ✓         |
| 71                | Nnabuike et al   | ✓                | ✓                 | ✓                        | -          | ✓         |
| 72                | Hermesmann et al | ✓                | ✓                 | ✓                        | -          | ✓         |
| 73                | Zhou et al       | ✓                | ✓                 | ✓                        | -          | ✓         |
| 74                | Younas et al     | ✓                | ✓                 | ✓                        | -          | ✓         |
| Author's proposal |                  | ✓                | ✓                 | ✓                        | ✓          | ✓         |

<sup>a</sup>Photolysis.<sup>b</sup>Thermolysis.<sup>c</sup>Electrolysis.

TABLE 1 Author's contributions regarding literature review

of the same technology, but of the advances in all of them, which can well be extrapolated between them, as it has happened historically and is reflected in this review. The main scientific databases used in this review have been Wiley Online Library, Elsevier ScienceDirect and Scopus, Google Scholar and ResearchGate.

In Section 2, a chronological review of the main water splitting techniques for hydrogen production is

made, starting with the techniques based on photolysis, continuing with the techniques that use the heat for decomposition and ending with the electrolysis processes. In Section 3, the different techniques studied are discussed and they are compared from the point of view of efficiency and the amount of hydrogen production. Finally, the conclusions are compiled in Section 4.

## 2 | SUN, HEAT AND ELECTRICITY FOR WATER SPLITTING-BASED HYDROGEN PRODUCTION. UNDERSTANDING THE TIMELINE

The first source used for water splitting was electricity; in 1789, Adriaan Paets van Troostwijk and Jan Rudolph Deiman published the results of their experiments on the decomposition of water by static electricity.<sup>75</sup> They used an electrostatic machine to generate electricity that was discharged by golden electrodes in a Leyden jar (a primitive capacitor manufactured using a glass jar with layers of metal foil on the outside and inside) filled with water. This experiment could be considered the first in demonstrating the water electrolysis process, however, traditionally the authorship of water electrolysis has been given to William Nicholson and Anthony Carlisle in 1800, but it seems that their only discovery was the used electricity source, the voltaic pile invented by Alessandro Volta that same year. The controversial fact of who first discovered water electrolysis has been discussed over years. Finally, the van Troostwijk and Deiman authorship has been agreed by de Levie<sup>76</sup> and Trasatti.<sup>77</sup> One century later, in 1888, the first industrial water electrolysis process was developed by Santos et al.<sup>78</sup> Since then and until now, new water splitting techniques have emerged to reach a solution for hydrogen production without harmful emissions, reduced energy consumption, cost, and maintenance and, all this, with high efficiency, durability and safety.

### 2.1 | The Sun: Inexhaustible resource

There is an important research line focused on trying to take advantage of the solar radiation to produce hydrogen.<sup>79</sup> Thermal and photonic processes are the most promising.<sup>80</sup> Thermal processes imply solar energy being converted to heat, which can either be used directly, stored or converted to another energy type. By contrast, in solar photonic processes, photons are absorbed directly by a photo-sensible material, without complete conversion to heat.<sup>81</sup> There are four basic subcategories: (1) sunlight is absorbed by isolated molecules in a solution (photocatalysis); (2) sunlight is absorbed by photoelectrochemical cells based on semiconductors, usually shaped like photovoltaic cell; (3) sunlight is absorbed by a biological system sensitive to light (photobiological system), usually algae and (4) a combination of all or some of the above processes.

Unfortunately, none of these processes/technologies currently have high efficiency, being around 18%.<sup>82</sup> It seems clear that these technologies

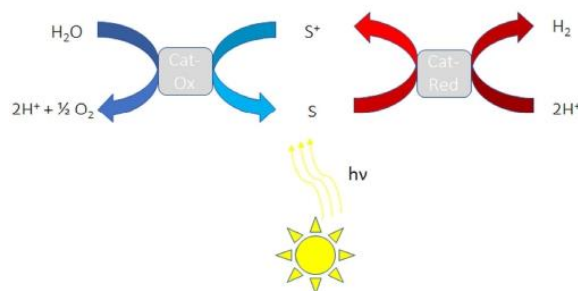


FIGURE 5 Scheme of photocatalytic system for hydrogen production

still have a long way to go to be competitive commercially speaking.

#### 2.1.1 | Photocatalytic systems

From the point of view of hydrogen production, a photocatalyst system collects sunlight radiation to activate specific molecules that assist in the reactions for hydrogen production, Figure 5.

The first papers found in the scientific literature related to hydrogen production based on photocatalyst technique date from 1970s, when several works attempts to undertake direct photolysis for the hydrogen production as Bockris compile in Ref. 27 One decade later, Borgabello et al<sup>83</sup> demonstrate that depositing particles of CdS (Cadmium Sulphide) onto the catalyst, the hydrogen production is improved. In this sense, the search of new materials for softening water and for accelerating the redox reaction has predominated the working lines during the 90s and the beginning of the XXI century.<sup>84-86</sup>

Concerned by the efficiency of this technology, Bolton noted in<sup>87</sup> that almost all of the previous studies calculated efficiency using the half reactions separately rather than combining the two. There had only been one study of the entire process, which recorded a 7% efficiency. More recent works go over the improvement of existing methods,<sup>88,89</sup> with the aim to increase the process efficiency. In this sense, Li<sup>30</sup> proposes to use a technique called *junction*: construction of a hetero-junction at a photocatalyst interface, with the purpose of including a built-in electrical field that aides with charge separation and increases efficiency. Also, zeolite membranes were introduced for improved gas separation.

About the undesirable electron-hole recombination, what could also lead to low efficiency of photocatalysis, Ag/reduced graphene oxide/TiO<sub>2</sub> nanocomposites are proposed along with LaTiO<sub>2</sub>N, Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> and Sm<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub> as relevant candidates for this issue during last decade.<sup>90,91</sup>



More recently, 2019, the Lawrence Berkeley National Lab has been working on a photocatalyst research. They claim to have found 12 new materials that will be useful for the photoanode of an electrolytic cell.<sup>92</sup> Different metal oxides were used during the experiments. They explored 174 different compounds, and the result was that structures composed of vanadium, oxygen and a third element were the most useful because of their tuneable results. In addition, the use of co-catalysts, along with CdS, has been shown to achieve system efficiencies of up to 12.8%,<sup>93</sup> depending on the production under different wavelength irradiation.

In this context, precious metals such as Rh, Pd, Ru, Pt nanoparticles have been widely utilized as co-catalysts, with several tests developed to find the suitable co-catalyst to improve the charge carriers separation in semiconductors.<sup>90,94,95</sup> However, the semiconductor modified with noble metals is not viable due to limited availability. Recently, it has been reported that the photocatalytic performance of semiconductors ( $\text{Ta}_2\text{O}_5$  and  $\text{TiO}_2$ ) was prominently influenced by the non-noble metal NiO core-shell structured co-catalyst. The reason is that the NiO inhibition nature suppressed the undesired back reaction.<sup>96</sup> Then, Ravi et al developed a system with CuO-NiO hierarchical nanostructures as a co-catalyst deposited on  $\text{TiO}_2$  nanospheres for enhanced photocatalytic hydrogen generation. The formation of ultrathin NiO shell over the CuO core was confirmed. A high rate of hydrogen production of  $26.1 \text{ mmol. h}^{-1} \text{ g}^{-1}$  was showed, under direct sunlight.<sup>97</sup> Current studies highlight in-situ co-catalyst formation and novel phosphorylation of NiAl-layered double hydroxide nanosheets as co-catalyst.<sup>98-102</sup>

### 2.1.2 | Photoelectrochemical cells based on semiconductors

This type of cells is composed of a photoanode and a cathode (metal) both immersed in an electrolyte and connected to an external circuit,<sup>103</sup> Figure 6.

The ideal materials for the electrodes are the ones that have a band gap of 1 to 2 V, because the ideal working voltage of the electrolysis cell is 1.229 V. Standard semiconductors such as gallium arsenide and indium phosphate have been shown to have high efficiencies in the case of hydrogen production.<sup>104</sup>

The first well-known semiconductor-based cell for the photolysis (dissociation of molecules by the effect of light) of water was studied in 1972 by Fujishima and Honda.<sup>105</sup> In their experiment,  $\text{TiO}_2$  was used in the anode and platinum in the cathode. The cell was chemically biased due to the different pH levels in each side of the system.

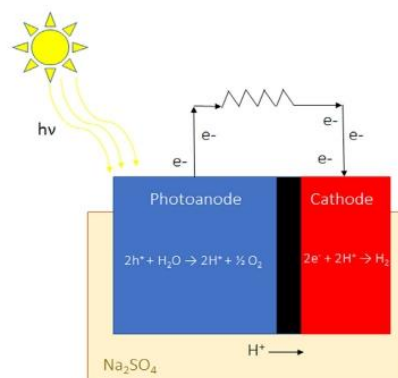


FIGURE 6 Scheme of photolytic cell based on semiconductor technology

In a study published in 1983, Murphy et al<sup>106</sup> tested a semiconductor comprised of two *p-n* couples made of gallium arsenide as a hydrogen generator using water photolysis. Up to that time, photoelectrochemical devices had efficiency rates around 1%, while the two cells junction reached 8% conversion efficiency of sunlight to hydrogen. Apart from these devices, it is possible to find photo-aided electrolysis cells with efficiency of 10%, higher than previous cases, but with the drawback of the cost of electrical power required.

With experimental results, authors concluded that low efficiency values, even in the two-cells junction device, were due to both corrosion of the materials from exposure to the highly alkaline electrolyte and because of the recombination of hydrogen and oxygen, due to difficulties of separating the two gases in an effective way. Then, photolysis cells were not yet suitable for hydrogen mass production.

With the aim to identify the factors which have effect on the photolytic cell, during the 80s Bockris et al attempt to model the hydrogen evolution reaction derived from the photo-induced current.<sup>107</sup> They conclude that hydrogen production rate due to photocurrent not only depends on semiconductor physical properties (doping density, for example) but it also depends on the surrounding electrolyte solution and the sunlight wavelength.

During the last decade of the 20th century, the interest of researching in this technology decreases and hardly one half hundred published works have been found. These works can be grouped in two: (1) those where authors propose a photocatalytic cell implementation, the effect of the etching treatments, the metal loading and the mixing of two semiconductors,<sup>108,109</sup>; and (2) those that focus on the use of alternative liquid electrolytes like HCl,<sup>110</sup> or  $\text{H}_2\text{S}$ .<sup>111,112</sup>



Fortunately, the interest in photoelectrochemical systems reawakens in the last years as it can be seen in.<sup>130</sup> Then, contemporary authors recover research both in new materials for photoanode<sup>113</sup> (BiVO<sub>4</sub> had a theoretical efficiency of 9% and Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> returned 15% theoretical efficiency), and new nanostructures to build the photoelectrochemical cell<sup>114</sup> (a vertical nanorod based on Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> to form the photoelectrode). However, this material is highly unstable and completely degrades in a few minutes. To this problem, some solutions can be found in<sup>115</sup> and,<sup>116</sup> where the hole storage layer based on ferrihydrite in the first case, and Ni(OH)<sub>x</sub>/MoO<sub>3</sub> in the second, prolongs the lifespan of the photoelectrochemical cell for 6 and 24 h respectively.

Not only photoanode in photoelectrochemical cells have captured research attention but also photocathode development. Then, in an attempt to approximate to theoretical photocurrent density value (14.5 mAcm<sup>-2</sup>, this is due to the incompatible light absorption of planar structures, and it equates to 18% efficiency), Paracchino et al<sup>117</sup> and Luo et al<sup>118</sup> have recently proposed a novel nanowired structure. On this, cuprous oxide (new material) is growth over a layer of titanium oxide (old material, remember original Fujishima and Honda design).<sup>105</sup> In each case, authors achieve, respectively, photocurrent values above 7 mAcm<sup>-2</sup> (7% efficiency) and 10 mAcm<sup>-2</sup> (12.82% efficiency). Currently stand out layered selenophosphites photocatalysts and improved Ag-sensitized TiO<sub>2</sub>.<sup>119-125</sup> Photoelectrocatalysis report typical photoanodes of BiVO<sub>4</sub> and Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub>, with still low efficiency, and real pilot implementations with a short-term 100 kg/day H<sub>2</sub> production.<sup>126-128</sup>

### 2.1.3 | Photobiological cells

It seems that during history, practical application of photosynthetic processes for energy generation has not received enough attention. In this sense, it is relevant to remind that all fossil fuel reserves have their origin in photosynthesis, and additionally photosynthesis is responsible for all the energy stored in form of biomass.<sup>129</sup> Then, as could not be otherwise, it is possible to obtain hydrogen from a photosynthesis process.

Despite the belief that photobiological hydrogen production is relatively recent, hydrogen metabolism by photosynthetic organisms was originally reported in 1940 by Gaffron in.<sup>130</sup> It consists on employing microorganisms such as green algae and cyanobacteria, which in the presence of sunlight, are capable to generate hydrogen.<sup>131</sup>

Apart from green algae and cyanobacteria, there are other microorganisms like purple non-sulphur bacteria or dark fermentative bacteria which produces hydrogen.

However, the reaction depends on the physiological conditions of microorganisms, for example, the presence of some enzyme like hydrogenase or nitrogenase, some anaerobic conditions, etc.<sup>132</sup>

Despite the key role of the photosynthesis in the presence of fuels in the world, surprisingly, it is one of the processes that less attention has received along the history, and it has always been considered as a long-term challenge. After the theoretical formulation in 1940, experimental tests developed during the following decade demonstrate efficiencies near 10%, but with the drawback that algae saturates with the light intensity at solar irradiances above 0.03 suns (1 sun = 100 Wcm<sup>-2</sup>) and photobiological hydrogen production ceases.<sup>133</sup> Thus, the main goal of the most published works found in the scientific literature has been to identify alternative species of algae that also support hydrogen photobiological production under a wider range of sun irradiance. This option has been chosen by several researchers during years,<sup>134-136</sup> and more recently, it has appeared the genetic engineering as solution to obtain mutant algae.<sup>137</sup> For example, Greenbaum et al<sup>138</sup> reduced the size of the antenna chlorophyll pool, allowing irradiances of higher value. This simply fact allows efficiencies of 15% to 20%.

In 2012, researches performed by the US Department of Energy in the Pacific Northwest Laboratory found a bacterium called cyanotheca that is capable of producing both hydrogen and oxygen for 100 h uninterrupted,<sup>139</sup> supposing a great improvement to previous technologies. Recent studies distinguish Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> as oxygen scavenger, and enhanced production with *Chlorella vulgaris* and *Chlamydomonas reinhardtii*.<sup>140-145</sup>

Apart from new species or genetic engineering, other solution must be approached when the problem is the algae growth under nutrient deficiency. In this case, the photosynthesis activity decreases to help the algae to survival, and consequently the hydrogen production rate will also decline. Then, some authors begin to be concerned in this last decade about this issue (probably due to excess of contamination that sea water is suffering). In these cases, when the problem is not to find new algae species but looking for an alternative process that prolongs the life of the algae, the solution passes by introducing a new phase which consists on a dark anaerobic incubation before to the phase of light illumination for hydrogen production.<sup>146</sup> As a result, the hydrogen yield increases.

Some authors, dedicated to photobiological hydrogen production, guided their efforts toward new designs for photosynthetic systems. These new designs began to appear around the 90s, when photovoltaic, photocatalytic, photoelectrochemical and photobiological technologies had been established for several years. Wilner et al



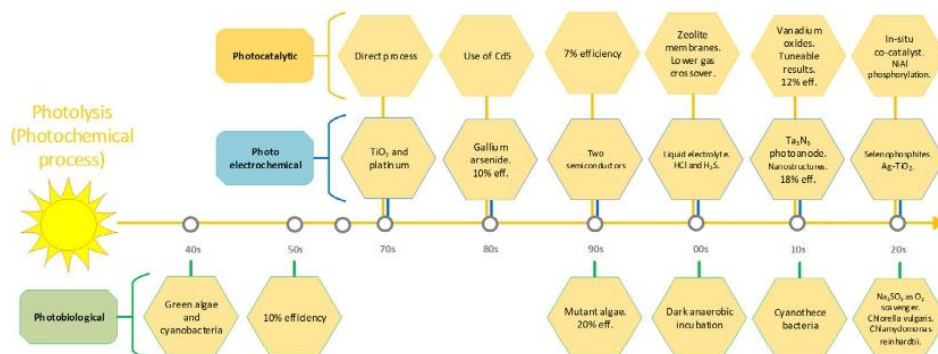


FIGURE 7 Main advances and historical achievements in photolysis technology

propose in<sup>147</sup> an hybrid system where the counterparts of the three different approaches (photocatalytic, photoelectrochemical and photobiological) come together in assemblies and have effect on water the photodecomposition. The hybrid system assures the organization of light-harvesting and subsequent hydrogen generation.

Another way to overtake the limitations that photobiological hydrogen production presents (saturation at high intensity light), passes by developing efficient photobioreactors. For example, a photobioreactor that is uniformly illuminated at the optimum light intensity solves the problems of photoinhibition and dark hydrogen uptake can be reduced. Additionally, a photobioreactor with high mass transfer capacity can remove easily the oxygen produced avoiding its further reaction with hydrogen.<sup>148,149</sup>

Finally, analysing all the cited works, all of them coincide that the maturation level of the sun-based hydrogen production technology will increase with the human concern about environmental problems; higher concern will equal be to a more mature technology.

The advances discussed in this section for each of the different techniques within the production of hydrogen using the sun are synthesized in the scheme of Figure 7, which represents the main advances and historical achievements in photolysis technology.

## 2.2 | Heat. A way to reduce the amount of required electricity

Thermal energy is an important resource when it comes to obtaining water splitting. Thermolysis is defined as the process at which water is heated to a high temperature until decomposed to hydrogen and oxygen. In practice, the temperature is required to reach 2500°C. That is why heat, as a source for water splitting, is more widespread as a resource to reduce the electricity needed in high-temperature electrolysis processes.

### 2.2.1 | Thermolysis

Direct thermal water splitting into hydrogen and oxygen is not achieved until the temperature is very high, generally over 2500°C.<sup>150</sup> For example, if it reaches 3000°C, a 64% dissociation can be obtained at 1 bar.

The interest in thermolysis cycles increased between the 70s and the 80s, during the oil crisis, and most of the cycles proposed took a nuclear energy source for heat, so operating temperature should remain below 900°C. Significant progress has recently been achieved regarding solar heat collectors and concentrators, on a megawatt scale. In this context, two-step solar heat cycles are characterized by operational simplicity, with large-scale production of H<sub>2</sub> from 1000°C.<sup>151</sup>

At recent years, Cu-Cl and Mg-Cl appear to be most promising low-temperature thermochemical cycles, without releasing any greenhouse gases (GHG) to the atmosphere while requiring a temperature higher than 550°C.<sup>152</sup> Some drawbacks of this technology are the toxicity of the chemicals involved during the cycles and their availability and cost. Another main drawback of this process, to avoid an explosive mix, comes from the requirement for an effective separation of H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>. Although some thermolysis cycles produce both H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> in separate stages, they contribute partially avoiding their recombination and bypassing the need for costly gas separators.<sup>151</sup> To avoid this recombination, semi-permeable membranes based on ZrO<sub>2</sub>, along other high-temperature materials, can be used at a temperature up to 2500°C.<sup>153</sup> This recombination can also be avoided when the product gas is rapidly cooled (within just few milliseconds) through a sharp temperature decrease of 1500°C to 2000°C. In that case, palladium membranes can be integrated.<sup>154,155</sup>

Nowadays, Cu-Cl has been identified as the most prospective cycles, with lower cost and highest efficiency,

while new developed Zn–S–I cycle shows best exergy efficiency.<sup>51,156–160</sup>

### 2.2.2 | Medium and high temperature electrolysis

Electrolysis processes above 100°C are considered as high temperature electrolysis, and when the process reaches 2500°C, it becomes spontaneous, as thermolysis. In general, the electrolysis thermal processes are divided into medium temperature (100°C to 300°C) and high temperature (600°C to 1000°C).<sup>63</sup> This type of hydrogen production from water splitting is most useful when there is already a heat source nearby, such as the heat expelled from a nuclear power plant.<sup>161</sup> One of the challenges in the electrochemical cells' design for medium-high temperature electrolysis is the lack of liquid electrolyte.<sup>162</sup> It was 1937 when this kind of cells, called zero gap cells, was applied for the first time to high temperature electrolysis cells - tests were run at 900°C.<sup>63</sup> However, curiously after this first approach to thermal electrolysis, zero-gap cells have become more popular in polymer electrolyte membrane (PEM) cells for electrolysis and their reverse, PE fuel cells, and recently even for alkaline cells<sup>163</sup> (alkaline and PEM electrolytic cells will be described in Sections 2.3.1 and 2.3.2 respectively).

After this early achievement, it was necessary to wait until the late 70s to find works focused on studying the hydrogen production from direct water splitting at high temperature.<sup>164,165</sup> In these works, both Nakamura<sup>164</sup> and Ihara<sup>165</sup> agree in their theoretical formulation for the process of hydrogen production using solar heat. Contemporaneously, other authors direct their efforts in defining aspects related to the solar absorbers like the cavity design<sup>166</sup> and the coating system<sup>167</sup> to increase its solar absorption capability.

Regarding the scientific literature, it could be said that the 80s would become the decade where the water splitting techniques based on temperature spread out toward both medium and high temperature. The first one, water electrolysis at medium temperature attempts to merge the advantages of materials stability employed in the cell from conventional water electrolysis with quick kinetic reaction from high temperature. As it is known, cell voltage descends with temperature, but it does not depend on operating pressure. However, combining temperature and pressure, water can remain in liquid phase up to 235°C at a pressure of 30 bar.<sup>63</sup> This was the aim of Abe et al,<sup>168</sup> when in 1983 contributed to the Sunshine Project helping to resolve Japan's energy shortage problems. The authors proposed a high-

pressure, high-temperature new design for electrolytic cells. The cells were made from porous polytetrafluoroethylene (PTFE) impregnated with potassium titanate and they could operate above 120°C and 20 bar with an efficiency of around 90%. After this, other authors focused their works on increasing the operating temperature but analysing previously the possibilities that each cell technology offers.<sup>169</sup> Then, PEM technology for medium-temperature electrolysis was discarded up to the 90s because of its cost. Other researches focused on the modification of alkaline cells; for example, Divisek et al put in work cells based on NaOH/LiOH molten mixtures at 350°C, with hydrogen yield of 100% and 0.5 Acm<sup>-2</sup>.<sup>170</sup> Finally, it was also possible to operate with solid electrolyte cells giving rise to the so-called high-temperature electrolysis.

Doenitz et al<sup>171</sup> studied the effects of high temperature on the production of hydrogen from a water source in 1980. Their goal was to improve upon the contemporary efficiency of electrolyzers in 1980—which were 75% with respect to the electrical energy input, using high-temperature methods. Their group found out that for the anode of these high-temperature electrolytic cells, it was necessary to use certain classes of materials to prevent undesirable side reactions or impurities in the hydrogen gas being produced. Their study was carried out with tubular structure cells operating at 400°C to 1000°C, and the traditional liquid electrolyte was replaced by yttria-stabilized zirconia (YSZ), Figure 8. This material was chosen for its desirable qualities such as cost and temperature-related stability.

Doenitz et al developed this work in 1975 in collaboration with the German Bundesministerium für Forschung und Technologie in the German HOT ELLY project, and this tubular design was used 10 years later by Siemens to define the structure of its Solid Oxide Fuel Cells (SOFCs).<sup>172</sup> The overall efficiency came upon 40% to 50% considering co-generation; the heat produced by the product gases was reused to warm the chamber and this made the system to operate at its optimum temperature.

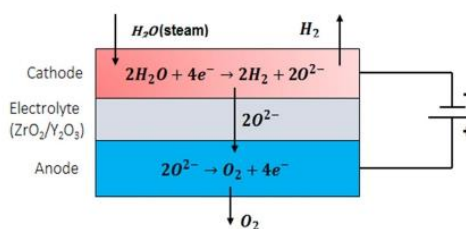


FIGURE 8 Scheme of a solid oxide electrolytic cell



In the main reviews of the hydrogen production technologies of the 1980s,<sup>173</sup> high-temperature vapour electrolysis stands out as a technique to be further developed in the next decade. Data of very high efficiency, compared to alkaline electrolysis, are collected, although it still cannot for reliability as high-temperature vapour electrolysis has only been tested in the laboratory. In the documented tests, for the temperature of 1000°C, a current density of 5 kAm<sup>-2</sup> is obtained, for a voltage of around 1.2 V, and up to 7 kAm<sup>-2</sup>, for a voltage of 1.4 V. The goodness, from the efficiency point of view, of high-temperature water splitting can be compared with alkaline electrolysis, where, to obtain similar current densities, a voltage between 1.9 V and 2.3 V is required.

In 1991, the Research Institute for Scientific Measurements of Japan carried out studies on the production of hydrogen from high-temperature steam electrolysis, using solar energy as a heat source for the process, with temperatures of up to 1000°C.<sup>174</sup> Given the high temperatures, a solid electrolyte is used, manufactured in ZrO<sub>2</sub> + 8 mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramic, for its stability with high temperatures and its high ionic conductivity. It was connected to the electrodes coated with porous platinum. During the thermal electrolysis process, the water vapour is delivered using Argon as a gas vector. The study concludes that high-temperature electrolysis obtains an efficiency of 98%, electrochemical efficiency of 71% and overall efficiency of 20% to 28%, which is high in comparison to the efficiency of the photovoltaic electrolysis of those years, 10% to 15%.<sup>175</sup> High efficiency is achieved from an affordable source of heat, and the development of finer electrolytic cells is proposed as a challenge, together with more efficient porous electrodes.

In subsequent studies, the question of the improvement of the solid membrane for electrolysis is addressed. In 1995, Naito showed experimental results of a system that makes use of a ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Ti-YSZ) membrane.<sup>176</sup> Using high temperature, vaporized water was dissociated while oxygen permeated through the membrane, by the difference in partial pressure of oxygen. The electrical properties of the system (Ti-YSZ) exhibit high electronic conductivity at high temperatures under low oxygen partial pressures.<sup>177</sup> Using the Ti-YSZ membrane higher hydrogen production was achieved, compared to the amount obtained with the YSZ membrane. This result indicates that as Ti-YSZ has higher electronic conductivity, then it is better as a membrane. The system is simplified, as there's no requirement of electrodes or electric power.

In the late 90s, studies for high-temperature water splitting continue with ferrites membranes.<sup>178</sup> Taumaura et al applied a mixed powder of MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> with different mole ratios of CaO (or Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) to ferrite at 1000°C. This was considered as further progress in direct solar energy

conversion to hydrogen production, as the required temperature was lower than the typical two-step water splitting by that time (1200°C to 2000°C).

Technology reviews of the 90s consider thermolysis as one of the three main electrolysis techniques, with a mature level. Main research focus was electrochemical stability of the electrode material, that could give a better context to make the technology commercially competitive, with the use of metal silicides.<sup>179</sup>

In the late 90s, in terms of improving this technology, Gomez et al<sup>180</sup> classified the areas of interest in Solid Oxide Electrolytic Cells (SOECs) for hydrogen production based on water splitting in three groups. (1) Current density, because at that time cells suffered delamination above 1 A/cm<sup>2</sup>; (2) stack design and material type; and finally (3) manufacturing process, to make the whole process more economically feasible.

In the 2000s, Colomban et al test perovskite ceramic membranes for hydrogen production, with studies to determinate their physical and chemical behaviour, as a needed step to create successful commercial applications for the industry.<sup>181</sup> This gives conclusions about the importance to difference protonic species adsorbed on a membrane surface and the bulk protons.

Industrial solutions are presented in<sup>182</sup> for high temperature electrolysis (800°C to 1000°C), with Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + ZrO<sub>2</sub> electrolyte, decrease in the electrical energy of up to 40% and production flow rate of 2.5 to 3.5 kWh/Nm<sup>3</sup>H<sub>2</sub>. The expected cost varied around 800 and 1000 €/kW, with efficiencies up to 80%.

About SOEC components,<sup>183</sup> the studies show Ytria-stabilized zirconia (YSZ) as the best option for the high temperature electrolyte, thanks to high conductivity, low cost and chemical compatibility with other component materials. Meanwhile, for intermediate temperature, high ionic conductivity makes strontium and magnesium codoped lanthanum gallate LaGaO<sub>3</sub> (LSGM) as suitable for the electrolyte, although nickel (Ni) is avoided due to reaction with LSGM. For both cathode and anode, Ni-YSZ and LSM-YSZ are the most used materials, with some recent studies indicating that lanthanum strontium ferrite (LSF) would be a better option than lanthanum strontium manganite (LSM). The SOECs planar form is preferred because of manufacturability and performance factor, although tubular form presents mechanical strength.

Considering that manufacturing costs of SOEC technology-based cells for hydrogen production are impractical for commercial interests, last decade is characterized by studies focused on improving the efficiency of SOEC technology-based hydrogen production technology. Petipas et al<sup>184</sup> discuss in 2014 the benefits of using an outside heat source to provide much of the energy needed for the solid oxide cells for water splitting to move



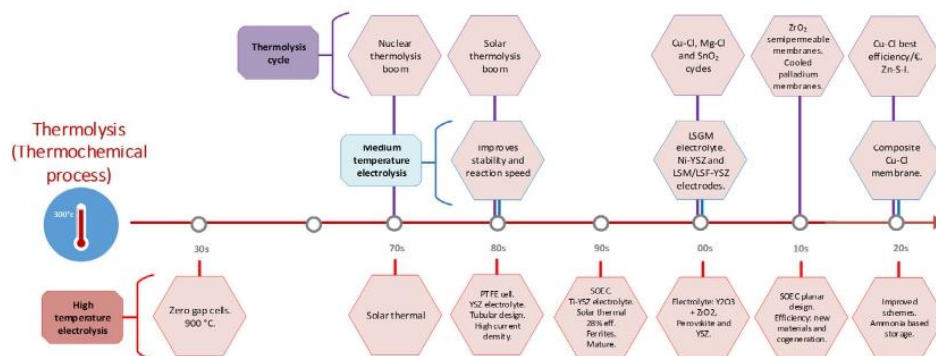


FIGURE 9 Main advances and historical achievements in thermolysis technology

forward. The study was based on heating the water into steam and then fed it into the SOEC electrolyzers. Once the 75% reaction is achieved, the hydrogen/water mix is fed out the electrolyzers to be cooled down to 25°C, which then removes the rest of the unreacted water in liquid phase, leaving behind the pure hydrogen. Next, the hydrogen is compressed to 3 MPa and cooled to return to room temperature. The achieved efficiency was 89% and authors suggest the possibility to improve it near 100%, if the waste heat produced by cooling the hydrogen is reused in the next cycle (to heat the water into steam). Late 2000s reviews consider the system efficient as the main influence on the hydrogen production cost,<sup>182</sup> estimating that the cost could be reduced from 50 \$/GJ in 2010 to below 20 \$/GJ in 2030,<sup>185</sup> to make it more considerable for commercial purposes. Additional researches are being focused on materials and form for SOEC technology,<sup>183</sup> microstructural modification,<sup>186</sup> degradation and performance,<sup>187</sup> and new materials doping.<sup>188</sup>

Recently, composite Cu-Cl medium-temperature electrolysis membranes<sup>189,190</sup> and the use of ammonia based thermochemical energy storage and layered-perovskite oxides electrodes for high temperature electrolysis stand out.<sup>191-193</sup> Heat and gas route improved schemes show energy demand reduction, especially in SOEC.<sup>194</sup>

The advances discussed for medium and high temperature water splitting are synthesized in the scheme of the main advances and historical achievements in thermolysis technology, Figure 9.

## 2.3 | Electricity. The most used source to obtain the highest hydrogen production rates from water

Electrolysis is defined as the chemical decomposition of water produced by passing an electric current through a liquid or solution containing ions.<sup>195</sup> The history of water

electrolysis started in 1789, with van Troostwijk and Deiman research on the decomposition of water by static electricity, followed in 1800 with Nicholson and Carlisle using the voltaic pile to decompose water into hydrogen and oxygen.<sup>196</sup> Depending on the electrolyte nature, it is possible to talk about alkaline electrolysis or PEM (polymer electrolyte membrane) electrolysis.

### 2.3.1 | Alkaline electrolysis

An electrolytic cell has both electrodes, anode and cathode, submerged in a liquid alkaline electrolyte, Figure 10.<sup>197-200</sup> Despite the fact that the discovery of electrolytic water splitting occurred in acidic water, the alkaline environment is preferred in industrial plants, since corrosion is more easily controlled and construction materials are cheaper than the ones used in acidic electrolysis.<sup>196</sup>

Regarding the history, in 1902, more than 400 industrial water electrolyzers were in operation, and in 1939, the first large water electrolysis plant with a capacity of 10 000 Nm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>/h went into operation, meanwhile in 1948, the first pressurized industrial electrolyzer, by Zdansky-Lonza, was built.<sup>196</sup>

Based on experimental results, scientists soon were aware of the common problems that alkaline electrolysis presents: bubble effect, material stability and current density levels. Then, in 1976, Graziotti analysed how the power level supplied to the cell had a clear influence on the gas bubble effect: higher power, more hydrogen bubbles on the cathode, and consequently the cell efficiency decreases.<sup>201</sup> As it can be deduced, this is an unsolved problem that challenge to solve in.<sup>64</sup> Two years later, Lecoq and Gras showed that using chrysolite as a diaphragm could be stable against corrosion up to 180°C using particular concentrations of soluble potassium silicate. Then, at the next World Hydrogen Energy

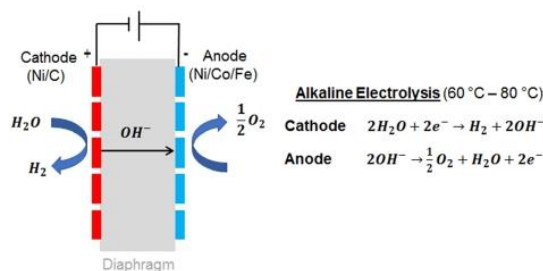


FIGURE 10 Scheme of an alkaline electrochemical cell

conference, Bailleux et al presented in 1980, that there was an insignificant amount of change in the physical properties of the diaphragm materials when run for 6400 h at 120°C, which shows that at that time the material was a desirable one.<sup>201</sup>

In the 70s, nickel along with stainless steel and iridium received attention for the first time to be used in the cathode.<sup>202</sup> Appleby et al experimented an electrolyte cell with a Teflon-bonded electrode as the anode, the separator was asbestos (after that, asbestos was dismissed merely for not being particularly efficient besides its carcinogen nature) and a solution of 24% to 34% of KOH. For the cathode, authors tested different materials like nickel, stainless steel and iridium alloy. Obtained results shown that iridium performed the best in alkaline solutions (current densities around 400 mA/cm<sup>2</sup>, doubling the values achieved up to then), but this material would not be cost-effective. By contrast, stainless steel despite it was a cheap material, its inability to resist corrosion in a highly alkaline environment immediately eliminates it from the list of possible solutions. This has involved that nickel is being the most commercially extended material in cathode for decades.<sup>203</sup> In a review of 2010, Zeng et al have pointed out that there have been many advances in terms of nickel based alloys for use as electrodes in order to reduce the amount of damage caused with each usage of the cell, and to therefore prolong the lifespan of the electrodes.<sup>64</sup>

Next decade of the 80s, researches were driven towards the search of separator materials.<sup>204</sup> Potassium titanate and polyantimonic acid were shown as high-performance separators, from inorganic material, for alkaline electrolysis, while oxide-coated metallic is well considered, for long-term use. Between organic materials, polysulfone and polyphenylene sulphide were promising technologies, reaching stability temperature up to 120°C to 200°C, with needed improvements in surface properties, to solve their poor wettability. Vandenborre et al showed NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> as the best anode and cathode electrocatalysts.<sup>205</sup>

In 1983, Noranda Research Centre<sup>206</sup> shows that Teflon with potassium titanate has the lowest resistance factor as separator, although the fragility and hydrophobicity must be solved. Additionally, stability and good electrocatalytic performance are shown with nickel electrodes, plasma-sprayed with nickel/aluminium or nickel/stainless steel powders, and the most promising anode type tested to date was plasma-sprayed Ni/SS alloy.

Researchers from the late 80s show industrial achievements in cells with ceramic diaphragms and galvanically-deposited Raney nickel electrodes, with operating temperature of 100°C to 120°C, pressure between 1 and 5 bar, and energy consumption of 3.8 kWh/m<sup>3</sup>H<sub>2</sub>,<sup>207</sup> at 0.4 A/cm<sup>2</sup> and 100°C.

Research during the 90s also checked important electrodes improvements, at an affordable cost, using an electrocatalytic surface layer. Also, the increase of surface with Teflon-bonded diaphragms and Ni-layer alloys for electrodes. This improvement represents an energy input decrease of 0.96 kWh/m<sup>3</sup>H<sub>2</sub>.<sup>208</sup>

In the mid 90's, there were studies about anodic and cathodic behaviours of aluminium, iron, mercury steel (HgSt), chrome-nickel steel (CrNiSt) and platinum.<sup>209</sup> In 1996, Hu et al developed a multilayer structure cathode.<sup>210</sup> Meanwhile, Zirfon is also tested as a porous composite separator material composed of a polysulfone matrix and ZrO<sub>2</sub>.<sup>211</sup>

New electrocatalysts are tested in the beginning of the 2000s, such as MnNi<sub>3.6</sub>Co<sub>0.75</sub>Mn<sub>0.42</sub>Al<sub>0.27</sub> alloy, LaNi<sub>4.9</sub>Si<sub>0.1</sub> alloy and Ti<sub>2</sub>Ni alloy, and nickel-molybdenum coatings. The results demonstrated that the increase in molybdenum content causes activity for hydrogen evolution to increase as well.<sup>212</sup>

Electro-oxidation of ammonia on platinum (Pt) electrode was studied by Zhou et al,<sup>213</sup> showing that the cell efficiency can be up to 45%, while ammonia electrolysis with Pt electrode. Electrolytic cell efficiency could slightly be increased with higher KOH and ammonia concentrations.

In the late 2000s, the long-term stability of NiCoZn coating for hydrogen evolution reaction (HER) was investigated. It was found that the NiCoZn coating had a compact and porous structure.<sup>214</sup> Alternative studies tested the properties of multiwalled carbon nanotubes (MWNT) in anodes, obtaining enhanced exchange current density when compared to graphite anodes. The hydrogen production rate almost doubled that the rate obtained with traditional graphitic carbon electrodes, while the same overpotential was applied. This is caused by the interaction of OH<sup>-</sup> ions with defects on the nanotubes. Therefore, the activation energy of dissociation of OH<sup>-</sup> to O<sub>2</sub> is lowered, which significantly increases energy efficiency.<sup>215</sup>







In the recent years, 2015-nowadays, researchers try to fit together the different millstones that have been separately achieved along the previous decades. Then, regarding membrane in the cell structure, poly perfluorosulfonic acid (PFSA) material was evaluated as one of a few polymer membrane types that combine excellent alkaline resistance with extreme hydrophilicity.<sup>216</sup> Other studies also consider titanium (IV) oxide composite membrane to limit the usage of an asbestos separator, as it is hazardous for health among its low efficiency against the materials studies in the last two decades. This achieves 50% higher current density and hydrogen purity against asbestos.<sup>217</sup> The uses of carbon nano-structure composites for electrodes has been studied, obtaining the highest hydrogen production rate of 487 L/h·m<sup>2</sup> H<sub>2</sub> with the composite GC 73, composed by 70 wt% graphene and 30 wt% carbon nanotubes (CNT).<sup>218</sup> About electrolytes, there have been new improvements with the use of alkaline zinc hydroxide solution, composed of sodium zincate and potassium zincate in NaOH and KOH solutions, respectively. Results show that the application of these solutions can improve the hydrogen evolution rate minimally by a factor of 2.74 (with the use of sodium zincate) and 1.47 (when potassium zincate is applied) in comparison to the typical alkaline stacks.

Apart from the joined advanced on membranes and electrodes, a combined-design cell was proposed by Marini et al<sup>219</sup> in 2012. It consisted on two cell designs: a zero-gap configuration and an anion exchange membrane (AEM), similar to PEM cells from the point of view of structural configuration. Additionally, the zero-gap cell is immersed into a confined electrolyte, while the AEM cell requires a liquid electrolyte flow,<sup>220</sup> Figure 11. The electrodes are made of Raney-Ni doped with Mo (cathode) and Fe (anode) filled between by a felt made of cellulose meant to prevent the formation of gas bubbles. The system is placed into a large, temperature-controlled KOH bath to ensure smooth functionality. The anode is filled with KOH electrolyte solution, transporting the

produced oxygen through electrolyte flow. The dry cathode produces hydrogen from water permeating the membrane from the anode.<sup>221,222</sup> Satisfactory results show current densities around 500 mA/cm<sup>2</sup> and efficiency above 60%. The first design mitigates the bubbles formed in the internal space of the cell while the second one reduces ohmic losses and make the system more stable. In this last case, authors propose to eliminate the bubbles in the AEM cell, in order to apply an overpressure on the electrolyte compartment; which will cause an effect similar to a “sneeze”. These new proposals are being called *advanced alkaline electrolysis*. In this context, researches about AEM membranes using non-precious catalysts, different KOH electrolytes and operating temperature ranges are showing potential for AEM electrolysis in the next decade, 2020 onwards.<sup>223-225</sup>

Alternatively, there has been growing interest in Membraneless Electrolyzers (ME), where the use of a physical membrane as such is avoided. The process occurs in a chamber with an alkaline electrolyte and the reaction is carried out with porous electrodes as the fundamental axis, either with flow-by electrodes or flow-through electrodes, which are the two most relevant types of ME today. Recent reports prove better performance in flow-through electrode MEs.<sup>226</sup> Membranes are one of the challenges in electrolysis, due to their rapid degradation, which is why MEs are planned as a prominent alternative with low cost and enhanced lifespan. With first membraneless electrolysis cell patent in 2008, and scientific publications from 2015,<sup>227</sup> maximum efficiency of ME cells range between 64% and 82%, comparable to current alkaline electrolyzers. The main challenge of the technology focuses on the electrodes, and on finding a balance between their porosity and conductivity.<sup>228,229</sup>

Current novel alkaline approaches focus on composite membranes like polybenzimidazole incorporating graphitic carbon nitride nanosheets (PBI/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) and pore-filling polytetrafluoroethylene/layered double hydroxide (PTFE/LHD),<sup>230-234</sup> and Ru nanoclusters on nitrogen-doped graphene as catalyst.<sup>235</sup> For AEM, Ni-based catalysts and polysulfone (PSF) or polystyrene (PS) hydrocarbon polymer backbone membranes they are the most accepted in more recent developments.<sup>236-239</sup>

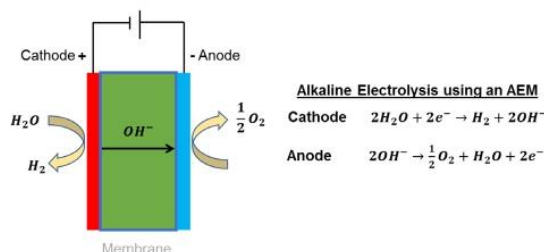


FIGURE 11 Scheme of an anion exchange membrane (AEM) cell

### 2.3.2 | Solid Polymer Electrolysis (SPE) or Proton Exchange Membrane (PEM) electrolysis

Solid Polymer Electrolysis (SPE) technology, also called Proton Exchange Membrane Electrolysis (PEM), works by a pair of electrodes (anode and cathode) being pressed against a solid polymer electrolyte (SPE), which is typically Nafion, Figure 12. Water and electricity are fed



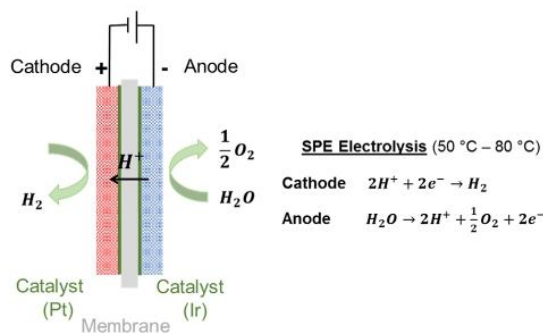


FIGURE 12 Scheme of a Solid Polymer Electrolyte (SPE) electrochemical cell

through the cell to produce hydrogen at the cathode, and oxygen at the anode. Usually, there are separators between the electrodes and the solid electrolyte, which are typically some kind of bipolar plate made of platinum (for cathode) and iridium (for anode) or a metal similarly resistant to corrosion.<sup>240–243</sup>

Similar to previous water splitting techniques, SPE technology began to receive attention in the middle of the last century, 1959, when Grubb presented its work where he developed an experimental study about ion-exchange membrane.<sup>244</sup> At that time, the only application found in this type of membranes was its use as membranes for the purification of salt water by electrodialysis. Fortunately, Grubb himself foreseen the potential of these membranes as *solid state battery electrolyte* (which then led to PE fuel cells).

After this, in 1966, Nuttall et al developed the concept of SPE electrolyzer for General Electric.<sup>245,246</sup> The proposal was presented as a way to replace the alkaline technology for large-scale hydrogen production.<sup>247</sup> The authors, aware of the system limitations at the time, predicted that this kind of system would achieve its best performance through the year 2000.

The positive aspects of PEM water electrolysis are<sup>29</sup>: higher current densities than alkaline electrolysis (2 Acm<sup>-2</sup> vs 500 mAcm<sup>-2</sup>), low gas crossover rate, allowing the SPE electrolyzer to work under a lower partial load range (0% to 10% vs 20% to 40% for alkaline electrolyzers), and compact design with solid structural properties that achieves high operational pressures. By contrast, the main drawbacks come from the SPE technology nature: special materials like noble catalysts to withstand adverse conditions (pH ~ 2, cell voltage ~2 V and current density ~2 Acm<sup>-2</sup>), and thicker although more resistant membranes to support high pressures. These two issues (catalyst and membrane) have led the way in PEM electrolysis research from the beginning of the 70s up to the present day. Additionally, other secondary aspects like current collector and

separator plates involved in the cell assembly have also received attention from researchers.

Already in the 70s, the General Electric Solid Polymer Water Electrolyzer,<sup>248</sup> that was operating at about 120°C to 150°C, seemed most promising in achieving the high energy efficiency and low capital cost goals, capable of operation at high current densities (over 1 Acm<sup>-2</sup>) at a cell voltage of less than 1.8 V. As a consequence of the highly acidic environment, noble metals must be used as electrocatalysts. With funded programs, Nafion Du Pont developed 5 MW prototypes.<sup>249</sup>

In the 80s, as General Electric SPE system confuse its development and improvement,<sup>250</sup> new research in membranes and electrocatalysts are developed. New cation exchange membranes were developed, produced by radiation grafting of styrene groups on a polyethylene matrix, followed by chemical sulphonation of the resulting polymer. These membranes were supposed to have much less cost than the perfluorinated-hydrocarbon-based polymers which, so far, were the most used for SPE.<sup>251</sup>

Reviews from the 80s show that SPE issues include high cost of the Nafion membrane and poor stability of inexpensive anodic current collectors and catalysts in the acidic environment. An important phenomenon limiting achievable efficiency is back-diffusion of product hydrogen to the anode, where it is oxidized. This resulted in energy losses that were reported by General Electrics to be high as 10% at 150°C, and by Brown Boveri laboratories to be around 6% at 130°C.<sup>252</sup> This can explain why in that decade, alkaline electrolysis was still considered as the best option.

Next, in the 90s, new procedures for the preparation of SPE electrocatalyst composites were developed, where microparticles, based on noble metal electrocatalyst, were precipitated simultaneously inside and outside near both surfaces of a perfluorinated ion-exchange membrane, applying chemical reduction of cationic precursor salts. Nafion-based porous structures, with developments in Grenoble, can be coated on both faces of the membrane, and then catalysts is performed.<sup>253</sup> Nafion is the most used electrolyte of the decade, with some progress in develop alternative membranes, like the Dow Chemical membranes.<sup>254</sup>

Studies of the polymer electrolytes also tried to reach higher temperature materials, while maintaining hydrolytic stability. Liquid crystal polyesters, polybenzimidazoles and some polyimides show stability at 200°C. Polyphenylene sulphides, polysulfones, polyketones and some polyimides showed stability, in reasonable grade, at 300°C, while no polymer was found stable enough at 400°C.<sup>255</sup>

In the early 1990s, around 1993, SPE technology (introduced by General Electrics in the 70s), start to be



named as PEM (proton exchange membrane) by the science literature, and the meaning is extended as a system coating or pressing two electrodes onto a membrane used as electrolyte being recognized as the most promising candidate for low temperature production.<sup>256</sup> New research works go ahead with the improvement of the materials stability, as membrane water electrolyzers remain more expensive than alkaline, using IrO<sub>2</sub>/Ti electrodes on both sides of Nafion membranes, what obtain much lower anodic over voltages and better stability, due to lower cathode sensitivity to poisoning, that Pt electrodes.<sup>256</sup>

In the late 90s, studies about materials continue to achieve higher temperature than the 125°C to 150°C range, with polymers as polyether ketones, polyether sulfones, polybenzimidazoles and polyphenyl quinoxalines. SPEEK (sulfonated polyetheretherketone), showing stable performance, up to 300°C is comparable to existing commercial ionomer membranes.<sup>257</sup> Great advanced in SPE electrolyzers can be found in this decade, especially focused on modelling and simulation.<sup>258,259</sup>

In the 2000s, more of these simulations allow to study electrolysis performance, showing that the high anode overpotential is the limiting factor.<sup>260</sup> Reviews show that a lot of R&D work was done in the field of PEM electrolyzers, but high price has limited their mass production, due to membrane, noble metals electrocatalyst (Ru, Ir, Pt), water systems and constructional material (Ti). A composition at 40% to 50% of RuO<sub>2</sub> is similar to activity of pure IrO<sub>2</sub>, and parameters of electrolysis with RuO<sub>2</sub>(30%)-IrO<sub>2</sub>(32%)-SnO<sub>2</sub>(38%) as anode electrocatalyst with platinum 0.8 mg/cm<sup>2</sup> are almost similar to electrolysis with iridium anode electrocatalyst with 2.0 to 2.4 mg/cm<sup>2</sup>. Also, electrolysis at increased pressure of 30 bar, reached by PEM, shows an improvement of volt-ampere characteristic in comparison with electrolysis at atmospheric pressure.

Active surface area, electronic resistance, specific activity and structure are main parameters properties to be enhanced if high efficiency and performance of PEM want to be achieved. Development in new electrocatalysts showed the best result with an Ir<sub>0.6</sub>Ru<sub>0.4</sub>O<sub>2</sub> anode and 20 wt% Pt/C cathode, with 1.567 V of cell voltage at 1 Acm<sup>-2</sup> and 80°C using Nafion as membrane. This provided cell efficiency of 94.4% and an energy consumption of 3.75 kWhNm<sup>-3</sup> H<sub>2</sub> at 1 Acm<sup>-2</sup>.<sup>261</sup> Also novel manufacturing process for catalyst-coated membrane (CCM) was developed to manufacture membrane electrode assemblies (MEA) for PEM, revealing that the sprayed Nafion layers are very effective for increasing the reaction interface between PEM and the electrode catalyst layer.<sup>262,263</sup>

At the end of the decade, scientific works are focused on polymeric membranes properties. Glassy polymers

were generally used for manufacturing hydrogen-selective membranes. Size variations on these membranes adjust the discrimination ability. Main commercial polymers used for H<sub>2</sub>-selective membranes are Ethyl cellulose or Polyetherimide. H<sub>2</sub>-selective membranes are able to tolerate higher compression and temperature.<sup>264</sup>

In last decade, 2010–2020, with 50 bar studies, non-noble electrocatalysts cobalt-glyoximes. Although less efficient than platinum and also less sensitive to poisoning, they can replace it, reducing costs by almost a factor of two and paving the way for the large-scale development of PEM technology.<sup>265</sup>

Recent scientific works<sup>53</sup> show that the most commonly used membranes are perfluorosulfonic acid polymer membranes such as Nafion, Fumapem, Flemion and Aciplex. Nafion membranes (115, 117, and 212) have high current densities (2 A/cm<sup>2</sup>), high proton conductivity, high durability and good mechanical stability. Pours titanium plates are being used as current collectors due to good electrical conductivity, mechanical stability, and corrosion resistant, with promising results. They act as current collectors and gas diffusion layer (GDL) for both sides of the MEA, enclosed by bipolar plates. Also, titanium grids/meshes/felts, carbon current collectors and stainless-steel grids are used, but the electro-chemical performance is lower. Separator plates are typically made of titanium, stainless steel and graphite but these materials are high cost, with some operational drawbacks, so many studies are focused on precious metal coatings and alloys to protect the titanium plates. Separator plates and current collectors are responsible for the 48% of overall cell cost. Noble metal-based electrocatalysts are used such as Pt/Pd-based catalysts as cathode towards the hydrogen evolution reaction (HER) and RuO<sub>2</sub>/IrO<sub>2</sub> catalysts as anode for oxygen evolution reaction (OER). Then, PEM electrolysis considerable achievements have been made in commercial criteria, but overall water splitting-based hydrogen production is resulting in only 4% of global industrial hydrogen consumption, so for future research direction, it should be proceed to achieve a more cost-effective solution. That is why it is possible to find researches focused on catalyst separation, recovery and recycling,<sup>266</sup> studies to analyse the PEM degradations issues,<sup>267</sup> and also PEM cells that can operate at higher current density, with typical 1 to 3 A/cm<sup>2</sup>, up to 10 A/cm<sup>2</sup>.<sup>2,268</sup>

In these years, the new concept of Hydrogen Concentrator (HyCon) yields high efficiencies combining multi-junction solar cells with proton exchange (PE) membrane water electrolysis, using a titanium hybrid fibre sinter function both as a porous transport layer and flow field. The cell shows high performance with a voltage of 1.83 V at 1 A/cm<sup>2</sup> and the HyCon module is capable of achieving an efficiency of 19.5% from sunlight to hydrogen.<sup>269</sup>



One of the newest works is published by Kaya et al in 2017.<sup>270</sup> Authors develop a numerical model validated with experimental results where the effects on the cell performance are analysed of two types of catalysts for the anode (Pt and Pt-Ir). The results demonstrated that membrane thickness affects the performance of the cell, the thinner the better, and that the temperature increases the production of H<sub>2</sub> within the cell.

Currently, one of the largest parts of the total cost of a PEM electrolytic stack is the bipolar plates that must be placed between each cell to evenly distribute the charge throughout the entire stack. For now, they are often made of titanium, which is very expensive, in comparison to the manufacturing costs of other materials. The reason other metals are not used is the production of oxides that create ohmic resistance, which develop on the surface due to the highly corrosive and acidic environment of the typical PEM cell. Lædre et al tested in 2017 several materials in order to determine which functions the best to be used as bipolar plates in a PEM electrolytic cell.<sup>271</sup> Even three types of steel were tested for their functionality, but it must be noted that they did not display an increase in current density until 1.5 V and that could be caused either by corrosion or by the undesired oxygen evolution reaction.

Arrived at this point, it can be understood what happens inside a PEM electrolytic and how it is possible to improve its performance making some changes in catalyst, membrane, bipolar plates or operating conditions. However, what about external factors like power supply, what effects does the interrupted power supply have on the cell? As it was mentioned, in alkaline electrolytic cells, the lower partial load range must be higher than 20% to 40% (to beat the gas crossover rate in liquid electrolyte), but in PEM electrolytic cell, this drops to 0%. In this case, it would be interesting to know the changes brought about by fluctuation in the electrical supply to the cell. This issue has been studied between 2010 and 2014 by several authors who present systems that have in common a PEM electrolyzer supplied by a photovoltaic panels.<sup>272,273</sup> Nevertheless, these works disagree in the degradation factor. Rakousky et al were the first who identified an operating window for the PEM electrolytic cell with minimum degradation rate.<sup>274</sup> He analysed the volatile current density effect that mimics the behaviour of the solar cells, from which these electrolytic cells are expected to get their energy. The testing of the degradation lasted for about six weeks and was run between zero and 2 A/cm<sup>2</sup>, to discover the causes of cell degradation. The metric used to mark cell degradation was the increase in cell voltage. As it was expected, the cell run under the constant current of 2 A/cm<sup>2</sup> was the one that experienced the most degradation (0.19 mVh<sup>-1</sup>). The

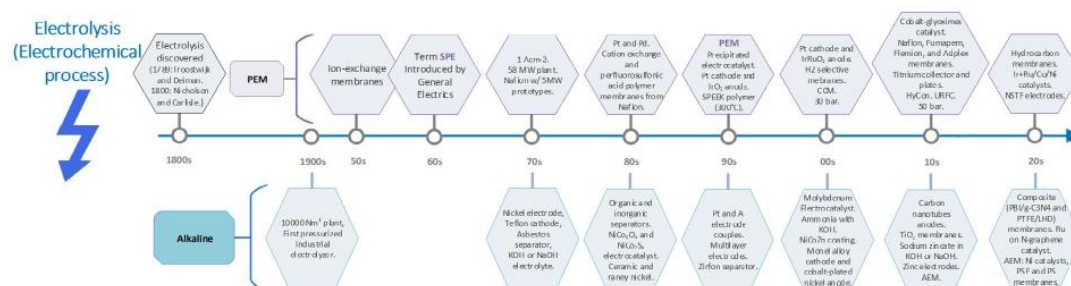
good thing about these tests was that, compared to the cell kept at constant high current density, the cells subjected to a dynamic current density profile experienced very little damage (0.06 mVh<sup>-1</sup>).

Apart from these research works focused on improving the different parts that integrate the structure of a PEM electrolytic cell, recently there are arising other papers dedicated to exploring new perspectives for water electrolysis. Then, in 2016 Schalenbach et al developed an exhaustive comparative experimental study about efficiency in alkaline and PEM electrolysis. Authors conclude that modified alkaline cells, with thinner separator diaphragm and microporous electrodes enable better efficiency than those cells with acidic Nafion membranes.<sup>275</sup> These modified structure alkaline cells consist on the AEM cells.

In the same way and also in 2016, in an attempt to estimate the round-trip energy efficiency of a hydrogen redox battery, Lamy proposed two alternatives for a Unitized Regenerative Fuel Cell (URFC) for storage of intermittent energy.<sup>276</sup> The URFC consists of a (PEM electrolyzer + PE fuel cell), and a (SOEC electrolyzer + SOFC fuel cell). As it can be deduced, both systems have in common their high cost in comparison with alkaline technology. Against what might be expected, experimental results show better efficiency for PEM URFC (40% to 50%) than for SOC URFC (20% to 35%).

It is important to note that, as happened in the 90s, when the scientific community accepted the most widespread use of the PEM nomenclature (proton exchange membrane) to the detriment of the older SPE terminology, introduced by General Electrics in the 1970s,<sup>256</sup> a new transition takes place in its terminology in the decade of 2010. It is verified in the scientific literature that the extended term PEM, still very widespread, now refers to polymer electrolyte membrane,<sup>277-279</sup> with some mixed nomenclature meaning referred as polymer exchange membrane,<sup>280</sup> instead of its previous typical use of proton exchange membrane, given that it is this characteristic that sets it apart from other hydrogen production technologies. In addition, the term membrane is also excluded from the nomenclature associated with the technology, being referenced only simply as PE (polymer electrolyte), with extended use of PEFC (polymer electrolyte fuel cell),<sup>281-283</sup> where it differs from the term PEM, which remains used in this case to speak only of the polymeric membrane electrolysis,<sup>284</sup> and not of the devices or technology, as it has been done until now.

These days, minimum membrane thickness and maximum operating temperature are investigated with great potential in hydrocarbon membranes. Iridium is mature and stable as a catalyst, with improvements demonstrated mainly in mixtures with ruthenium, as well as



**FIGURE 13** Main advances and historical achievements in electrolysis technology

TABLE 2 Technical characteristics of the water splitting-based hydrogen production alternatives

| Water Splitting Technique                                                           |              |                                                 |               | Ref.  | Cell Prod. (Nm <sup>3</sup> /h) <sup>a</sup> | Cell Volt. (V) <sup>b</sup> | Cell Curr. (A/cm <sup>2</sup> ) <sup>c</sup> | Cell Temp. (°C) <sup>d</sup> | Cell Pres. (bar) <sup>e</sup> | Cell eff. (%) <sup>f</sup> |
|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------|-------------------------------------------------|---------------|-------|----------------------------------------------|-----------------------------|----------------------------------------------|------------------------------|-------------------------------|----------------------------|
|    | Photolysis   | Photocatalytic systems                          | 93,291,292    | -     | -                                            | -                           | -                                            | -                            | -                             | 0.5 to 12                  |
|                                                                                     |              | Photoelectro chemical semiconductor-based cells | 104,293,294   | -     | 1.2                                          | 14.5                        | -                                            | -                            | 2 to 18                       |                            |
|                                                                                     |              | Photobiological                                 | 138,295,296   | -     | -                                            | -                           | -                                            | -                            | 0.1 to 20                     |                            |
|   | Thermolysis  | Thermolysis cycle                               | 152,297,298   | <27   | -                                            | -                           | 550 to 2500                                  | -                            | 17 to 55                      |                            |
|                                                                                     |              | Medium temperature electrolysis                 | 63,293,299    | <10   | 0.95 to 1.29                                 | 0.3 to 1                    | 100–300                                      | <30                          | 30 to 50                      |                            |
|                                                                                     |              | High temperature electrolysis (SOEC)            | 293,299,300   | <10   | 0.95 to 1.29                                 | 0.3 to 1                    | 900 to 100                                   | <30                          | 40 to 70                      |                            |
|  | Electrolysis | Alkaline cells                                  | 29,64,236,298 | <1400 | 1.85                                         | 0.2 to 0.5                  | 60 to 100                                    | <30                          | 59 to 82                      |                            |
|                                                                                     |              | PEM cells                                       | 29,64,236,298 | <400  | 2                                            | 1 to 2 <sup>g</sup> /23     | 50 to 90                                     | <35                          | 65 to 84                      |                            |

<sup>a</sup>Cell Production rate.<sup>b</sup>Cell Voltage.<sup>c</sup>Cell Current Density.<sup>d</sup>Cell Temperature.<sup>e</sup>Cell Pressure.<sup>f</sup>Cell Efficiency.<sup>g</sup>Commercial units.

cobalt or nickel. Titanium suboxide and antimony oxide show promise. Nanostructured thin film electrodes (NSTF) stand out.<sup>285-290</sup>

The main advances throughout the history of alkaline electrolysis and PEM have been synthesized in the scheme of Figure 13.

### 3 | DISCUSSION

According to the chronological-technical review carried out about water splitting techniques, the main advances and milestones achieved in the different technologies throughout the different decades of scientific and

technological development for hydrogen production are summarised in Table 2.

It should be clarified that these data refer to the most current references analysed in this review, in terms of more extended values and ranges. That is why, although there are case studies where higher values are obtained, as mentioned in the document, these cases constitute examples of an experimental prototype that are not consistent with the level of maturity and efficiency required by the different water splitting techniques nowadays. It should also be noted that not enough scientific literature has been found referring to some of the values of the specifications of water splitting technologies, such as temperature and pressure in photolysis, as well as the



values of photolysis production. That is why these specific references have not been considered sufficient to sentence a range of values faithful to technological reality in an extended way.

As shown, the efficiency in alkaline electrolysis and PEM is remarkable, as well as in the next level for the thermolysis technology, with better ranges for high temperature. Photolysis techniques are left behind in efficiency, given that despite not being a recent technology and having great advantages, as analysed in this review, its greatest advances have not been seen until recently and still has a long way for advancing in becoming a technology with greater technological maturity and with its possibility of global commercialization. Cell production is also higher for electrolysis technologies, especially in alkaline cells, while thermolysis is way reduced and there's no relevant data for the lower cell production in photolysis technologies.

At this point, the different techniques and technologies of water splitting have been analysed from different perspectives, and once compared quantitatively, a synthesis of the main advantages and disadvantages thereof, Table 3, is then carried out. While all of them can be sustainable approaches to obtain hydrogen, photolysis highlights with a direct energy with zero cost. Thermolysis can be competitive with cogeneration systems, while

electrolysis depends on how the electricity is obtained, considering the efficiency and cost of the power sources, although there's already an electrical infrastructure that explain the commercial availability of the technology. Therefore, photolysis is an interesting alternative in what energy source refers, as costs is reduced. However, photolysis efficiency is not high enough yet, so several catalyst and biological components are in the trending view. While thermolysis can use the heat form different process in cogeneration, there are some specific issues with corrosion or toxic elements. Therefore, will not suit as a solution for every context, especially in small buildings lacking adequate space for a safe operation. The improvement of thermolysis is focused on different cycles proposals, new materials and the improvement of heat schemes. Electrolysis is already a commercial alternative to non-sustainable ways of hydrogen production. However, the cost of materials is still high, with still improvable lifespans. In addition, it depends on an external energy source, what adds the cost of acquiring and maintaining power electronics along with energy storage systems. Therefore, the green hydrogen obtained with electrolysis depends on a considerable investment. Regarding the social influence of the technologies analysed, it is necessary to consider, on the one hand, the operational impact, as well as the impact of the

TABLE 3 Qualitative comparison. Advantages and disadvantages of water splitting techniques

| Water Splitting Techniques                                                          |                                                 | Ref.           | Advantages                                                                                                                                                                              | Disadvantages                                                                                                                                                                    |
|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------|----------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|  | Photolysis                                      |                |                                                                                                                                                                                         |                                                                                                                                                                                  |
|                                                                                     | Photocatalytic systems                          | 93,291,292     | Energy zero cost.<br>Emission-free.<br>Readily available.<br>Renewable source.                                                                                                          | Long-term maturity.<br>Low efficiency.<br>Requires sunlight.<br>Critical balance of the energetics of the solar conversion and solution-phase redox processes.<br>Gas crossover. |
|                                                                                     | Photoelectro chemical semiconductor-based cells | 293,294,301    |                                                                                                                                                                                         |                                                                                                                                                                                  |
|                                                                                     | Photobiological                                 | 138,295,296    |                                                                                                                                                                                         |                                                                                                                                                                                  |
|  | Thermolysis                                     |                |                                                                                                                                                                                         |                                                                                                                                                                                  |
|                                                                                     | Thermolysis cycle                               | 152,297,298    | Cogeneration systems.<br>High efficiency.<br>Sustainable.<br>Maturity.                                                                                                                  | Expected development in the mid and long term (SOEC).<br>Requires heat.<br>Elements toxicity.<br>Corrosion issues.<br>High cost for small applications.                          |
|                                                                                     | Medium temperature electrolysis                 | 63,293,299     |                                                                                                                                                                                         |                                                                                                                                                                                  |
|  | Electrolysis                                    |                |                                                                                                                                                                                         |                                                                                                                                                                                  |
|                                                                                     | Alkaline cells                                  | 29,236,295,301 | Commercial maturity (alkaline).<br>Easily sizeable.<br>High efficiency.<br>No pollution with renewable sources.<br>Existing infrastructure.<br>Electricity storage option.<br>Maturity. | Power electronics development.<br>Electricity source required.<br>High cost compared to no sustainable processes as steam reforming.                                             |
|                                                                                     | PEM cells                                       | 29,236,295,301 |                                                                                                                                                                                         |                                                                                                                                                                                  |

production and disposal of the materials used, both in the hydrogen production system and in the necessary devices. In this sense, electrolysis from renewables does not produce pollutants and noise levels or temperature changes are minimal. However, the relative dependence of electrolysis on storage systems such as batteries must go hand in hand with alternatives in their production and recycling, as well as the use of microgrids with less dependence on these devices. Specifically in alkaline electrolysis, as well as in thermolysis, they are used that can create an impact on the health of users, with proper preventive maintenance being key, as well as a plant balance that integrates the appropriate control tools. These must include, referring to thermolysis, measures that minimize the heat impact of the installation. As for photolysis, and

especially photobiology, it makes use of natural resources that, with proper planning in production, can be easily obtained, and achieve synergy with algae harvesting companies used for hydrogen production.

In this context, an in-depth investigation into photolysis is necessary, given that it can be globally accessible and has great synergistic opportunities, while improvements in the energy dependence of thermolysis and electrolysis are proposed. Electrolysis plays a fundamental role, given its relevance and economic availability, in the rise and effective implementation of green hydrogen as a sustainable alternative in the energy sector.

Additionally, a more specific analysis of the promising materials and techniques is included in Table 4, for each of the specific technologies within the three main

TABLE 4 Recent promising materials and techniques of water splitting techniques

| Water Splitting Techniques                                                                       |                                                 | Ref.        | Promising materials and techniques                                                                                                                                                               |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------|-------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|  Photolysis     | Photocatalytic systems                          | 98          | Phosphorylation of NiAl-layered double hydroxide nanosheets as co-catalyst.                                                                                                                      |
|                                                                                                  |                                                 | 99-102      | In-situ co-catalyst formation including: Cd and Ag <sub>2</sub> S decorated CdS; NiS on MnS/Mn <sub>0.3</sub> Cd <sub>0.7</sub> S; Platinum clusters; Core-shell Ag@AgSe with TiO <sub>2</sub> . |
|                                                                                                  |                                                 | 122         | Layered selenophosphites photocatalysts.                                                                                                                                                         |
|                                                                                                  | Photoelectro chemical semiconductor-based cells | 119-121     | Improved Ag-sensitized TiO <sub>2</sub> .                                                                                                                                                        |
|                                                                                                  | Photobiological                                 | 143,144     | Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> as oxygen scavenger.                                                                                                                                             |
|                                                                                                  |                                                 | 142,145     | Enhanced production with <i>Chlorella vulgaris</i> .                                                                                                                                             |
|                                                                                                  |                                                 | 140,141     | Enhanced production with <i>Chlamydomonas reinhardtii</i> .                                                                                                                                      |
|  Thermolysis  | Thermolysis cycle                               | 156-158     | Cu-Cl lower cost and highest efficiency cycle.                                                                                                                                                   |
|                                                                                                  |                                                 | 159,160     | Zn-S-I best exergy efficiency cycle.                                                                                                                                                             |
|                                                                                                  |                                                 | 189,190     | Composite Cu-Cl membranes.                                                                                                                                                                       |
|                                                                                                  | Medium temperature electrolysis                 | 191,192     | Ammonia-based thermochemical energy storage.                                                                                                                                                     |
|                                                                                                  | High temperature electrolysis (SOEC)            | 193         | Layered-perovskite oxides electrodes.                                                                                                                                                            |
|                                                                                                  |                                                 | 194         | Heat and gas route schemes.                                                                                                                                                                      |
|  Electrolysis | Alkaline cells                                  | 230-234     | Composite membranes including PBI/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> nanosheets and PTFE/LHD pore-filling.                                                                                          |
|                                                                                                  |                                                 | 235         | Ru nanoclusters on nitrogen-doped graphene as catalyst.                                                                                                                                          |
|                                                                                                  |                                                 | 236-239     | Ni based catalysts and polysulfone (PSF) and polystyrene (PS) hydrocarbon polymer backbone membranes for AEM.                                                                                    |
|                                                                                                  |                                                 | 288         | Hydrocarbon membranes enhancing thickness and temperature.                                                                                                                                       |
|                                                                                                  | PEM cells                                       | 286,287,290 | Iridium as a catalyst with ruthenium, cobalt or nickel.                                                                                                                                          |
|                                                                                                  |                                                 | 285         | Nanostructured thin film electrodes (NSTF).                                                                                                                                                      |
|                                                                                                  |                                                 | 289         | Copper in the bipolar plates.                                                                                                                                                                    |



ones. In this way, it is possible to visualize which are the main approaches to take into account for the coming years, with the aim of giving a more effective improvement to the performance of these technologies for the production of sustainable hydrogen from water.

#### 4 | CONCLUSIONS

This paper presents a detailed chronological and technical analysis, as well as an investigation of the existing solutions to produce hydrogen from water splitting. No scientific works have been found in the literature with this approach.

It provides insight into future goals for the differing technologies that exist today, as well as reviewing how far research has reached since the first discovery of electrolysis in 1789.

In the case of photolysis, energy comes from a totally renewable resource such as the sun, and organic techniques are used taking advantage of processes like photosynthesis in the plant world. Direct energy at zero cost is the great advantage of this technology, which still needs to improve its efficiency to be competitive, with the main research focusing on in-situ co-catalyst and different varieties of algae.

For the thermolysis, the necessary thermal contribution can come from natural phenomena, which makes it a renewable technology. It is also a very important alternative from the point of view of energy cogeneration, being able to take advantage of the heat generated, and in many cases not used, in large industries, thus helping to make better use of available energy resources. Therefore, its main challenges, throughout history and until now, focus not only on cell components such as the membrane and electrodes, but especially on thermal cycles, thermal storage and heat schemes.

In electrolysis, the supply of electricity can come from renewable energy sources, and this is the case in more and more practical cases, already commercially for years. With very high efficiencies, although energy dependent, the main research focuses on different types of membranes and catalysts, with alternatives to those of previous decades. Thus, the contribution of electricity from renewable energies such as solar energy or wind energy, not only makes electrolysis a way to obtain hydrogen as a zero-emission energy vector, but it is also key in remote or social emergency areas, where the electricity coming from the main electricity grid may be of low availability, quality or may have been interrupted by natural phenomena. This green hydrogen is already an important bet of many countries around the world and, probably, it will

be the most relevant means to combat the dreaded climate change.

From the study carried out, it can be inferred that in the near future, at an industrial level, green hydrogen will be produced by electrolyzers powered by renewable energies. In this regard, today, the most mature technology is alkaline, which means that although there is already a varied commercial offer of PEM electrolyzers, they still have great potential and development possibilities. Therefore, in the coming years, due to its compactness, cleanliness and efficiency, PEM electrolyzers are expected to dominate the portable and low-power market. However, waiting for them to drop in price, alkaline electrolyzers will dominate the high power market, especially from MW.

#### ACKNOWLEDGEMENTS

This work is a contribution of the following Projects: "H2Integration&Control. Integration and Control of a hydrogen-based pilot plant in residential applications for energy supply", Ref. PID2020-116616RB-C31 supported by the Spanish State Program of R + D + I Oriented to the Challenges of Society; "Saltes. Smartgrid with reconfigurable Architecture for testing control Techniques and Energy Storage priority", Ref. P20-00730 supported by Regional Andalusian Government, under the European Union Regional Development Fund; and the project "G2GH2-Going to Green Hydrogen. High efficiency and low degradation system for the hydrogen production without contaminant waste", Ref. UHU-1259316 supported by the European Union Regional Development Fund 2014/2020. Funding for Open Access charge: University of Huelva (UHU) / CBUA.

#### CONFLICT OF INTEREST

The authors declare no conflict of interest.

#### DATA AVAILABILITY STATEMENT

The data that support the findings of this study are available from the corresponding author upon request.

#### ORCID

Julio José Caparrós Mancera  <https://orcid.org/0000-0003-3266-7654>

#### REFERENCES

1. OFFICE of ENERGY EFFICIENCY & RENEWABLE ENERGY. Hydrogen Resources|Department of Energy. [Online]. Accessed October 14, 2020. <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-resources>
2. IEA—International Energy Agency. Hydrogen—Analysis—IEA." [Online]. Accessed October 14, 2020. <https://www.iea.org/reports/hydrogen>



3. Hydrogen Council. *Path to Hydrogen Competitiveness A Cost Perspective*. Brussels: Hydrogen Council; 2020.
4. Moon S, Lee Y, Seo D, et al. Critical hydrogen concentration of hydrogen-natural gas blends in clathrate hydrates for blue hydrogen storage. *Renew Sustain Energy Rev*. 2021;141:110789. doi:10.1016/j.rser.2021.110789
5. Zhang J-W, Lv X-W, Ren T-Z, Wang Z, Bandosz TJ, Yuan Z-Y. Engineering heterostructured Ni@Ni(OH)<sub>2</sub> core-shell nanomaterials for synergistically enhanced water electrolysis. *Green Energy Environ*. 2020;7:1024-1032. doi:10.1016/j.gee.2020.12.009
6. Fopah-Lele A, Kabore-Kere A, Tamba JG, Yaya-Nadjo I. Solar electricity storage through green hydrogen production: a case study. *Int J Energy Res*. 2021;45(9):13007-13021. doi:10.1002/er.6630
7. d'Amore-Domenech R, Santiago Ó, Leo TJ. Multicriteria analysis of seawater electrolysis technologies for green hydrogen production at sea. *Renew Sustain Energy Rev*. 2020;133:110166. doi:10.1016/j.rser.2020.110166
8. Velazquez Abad A, Dodds PE. Green hydrogen characterisation initiatives: definitions, standards, guarantees of origin, and challenges. *Energy Policy*. 2020;138:111300. doi:10.1016/j.enpol.2020.111300
9. Bordons C, García-Torres F, Valverde L. Gestión Óptima de la Energía en Microrredes con Generación Renovable. *Rev Iberoam Automática e Informática Ind*. 2015;12(2):117-132. doi:10.1016/J.RIAI.2015.03.001
10. Liu H, Xu L, Han Y, et al. Development of a gaseous and solid-state hybrid system for stationary hydrogen energy storage. *Green Energy Environ*. 2021;6(4):528-537. doi:10.1016/j.gee.2020.06.006
11. Loipersböck J, Luisser M, Müller S, Hofbauer H, Rauch R. Experimental demonstration and validation of hydrogen production based on gasification of lignocellulosic feedstock. *ChemEngineering*. 2018;2(4):1-13. doi:10.3390/chemengineering2040061
12. Office of Fossil Energy, HYDROGEN STRATEGY Enabling A Low-Carbon Economy.
13. IEA—International Energy Agency. The Future of Hydrogen—Analysis—IEA. [Online]. Accessed October 14, 2020. <https://www.iea.org/reports/the-future-of-hydrogen>
14. Vivas FJ, De las Heras A, Segura F, Andújar JM. H2RES2 simulator. A new solution for hydrogen hybridization with renewable energy sources-based systems. *Int J Hydrogen Energy*. 2017;42(19):13510-13531. doi:10.1016/J.IJHYDENE.2017.02.139
15. Fernández FJV, Segura Manzano F, Andújar Márquez JM, Calderón Godoy AJ. Extended model predictive controller to develop energy management systems in renewable source-based smart microgrids with hydrogen as backup. Theoretical foundation and case study. *Sustainability*. 2020;12(21):8969. doi:10.3390/su12218969
16. Vivas FJ, De las Heras A, Segura F, Andújar JM. A review of energy management strategies for renewable hybrid energy systems with hydrogen backup. *Renew Sustain Energy Rev*. 2018;82:126-155. doi:10.1016/j.rser.2017.09.014
17. Vivas FJ, Segura F, Andújar JM, et al. Multi-objective fuzzy logic-based energy management system for microgrids with battery and hydrogen energy storage system. *Electronics*. 2020;9(7):1074. doi:10.3390/electronics9071074
18. Fernández FJV, de las Jiménez AH, Manzano FS, Márquez JMA. An energy management strategy and fuel cell configuration proposal for a hybrid renewable system with hydrogen backup. *Int J Energy Optim Eng*. 2017;6(1):1-22. doi:10.4018/ijeoe.2017010101
19. Vivas FJ, Segura F, Andújar JM, Caparrós JJ. A suitable state-space model for renewable source-based microgrids with hydrogen as backup for the design of energy management systems. *Energy Conver Manage*. 2020;219:113053. doi:10.1016/j.enconman.2020.113053
20. Gül T. The future of hydrogen. *Tokyo*. 2019:199.
21. Calderón AJ, Vivas FJ, Segura F, Andújar JM. Integration of a multi-stack fuel cell system in microgrids: a solution based on model predictive control. *Energies*. 2020;13(18):4924. doi:10.3390/en13184924
22. Barragan AJ, Enrique JM, Segura F, Andujar JM. Iterative fuzzy modeling of hydrogen fuel cells by the extended Kalman filter. *IEEE Access*. 2020;8:180280-180294. doi:10.1109/ACCESS.2020.3013690
23. Casteleiro-Roca J-L, Barragán AJ, Manzano FS, Calvo-Rolle JL, Andújar JM. Fuel cell hybrid model for predicting hydrogen inflow through energy demand. *Electronics*. 2019;8(11):1325. doi:10.3390/electronics8111325
24. Casteleiro-Roca J-L, Barragán AJ, Segura F, Calvo-Rolle JL, Andújar JM. Fuel cell output current prediction with a hybrid intelligent system. *Complexity*. 2019;2019:1-10. doi:10.1155/2019/6317270
25. Levalley TL, Richard AR, Fan M. The progress in water gas shift and steam reforming hydrogen production technologies e a review. *Int J Hydrogen Energy*. 2014;39:16983-17000. doi:10.1016/j.ijhydene.2014.08.041
26. Wang M, Wang Z, Gong X, Guo Z. The intensification technologies to water electrolysis for hydrogen production - a review. *Renew Sustain Energy Rev*. 2014;29:573-588. doi:10.1016/j.rser.2013.08.090
27. Bockris JOM et al. On the splitting of water. *Int J Hydrogen Energy*. 1985;10(3):179-201. doi:10.1016/0360-3199(85)90025-4
28. Monforti Ferrario A, Bartolini A, Comodi G, et al. Optimal sizing of battery and hydrogen energy storage systems configurations in a hybrid renewable microgrid. *E3S Web Conf*. 2021;238:9002. doi:10.1051/e3sconf/202123809002
29. Carmo M, Fritz DL, Mergel J, Stolten D. A comprehensive review on PEM water electrolysis. *Int J Hydrogen Energy*. 2013;38(12):4901-4934. doi:10.1016/j.ijhydene.2013.01.151
30. Li R. Latest progress in hydrogen production from solar water splitting via photocatalysis, photoelectrochemical, and photovoltaic-photoelectrochemical solutions. *Chinese J Catal*. 2017;38(1):5-12. doi:10.1016/S1872-2067(16)62552-4
31. Vivas FJ, García R, Caparrós JJ, et al. Hy2Green: remote laboratory of hydrogen technologies as an e-learning tool for training new professionals adapted to the new European energy model. *IFAC-PapersOnLine*. 2020;53(2):17556-17563. doi:10.1016/j.ifacol.2020.12.2668
32. Clean Hydrogen Joint Undertaking. [Online]. Accessed March 21, 2022. [https://www.clean-hydrogen.europa.eu/index\\_en](https://www.clean-hydrogen.europa.eu/index_en)
33. A European Green Deal | European Commission. [Online]. Accessed March 21, 2022. [https://ec.europa.eu/info/strategy/priorities-2019-2024/european-green-deal\\_en](https://ec.europa.eu/info/strategy/priorities-2019-2024/european-green-deal_en)



34. Hydrogen. [Online]. Accessed March 21, 2022. [https://energy.ec.europa.eu/topics/energy-system-integration/hydrogen\\_en](https://energy.ec.europa.eu/topics/energy-system-integration/hydrogen_en)
35. *Development of Water Electrolysis in the European Union. Final Report. Fuel Cells and Hydrogen Joint Undertaking*. Brussels: Fuel Cells and Hydrogen Joint Undertaking (FCH JU); 2014.
36. Isorna Llerena F, López González E, Caparrós Mancera JJ, Segura Manzano F, Andújar JM. Hydrogen vs. battery-based propulsion systems in unipersonal vehicles—developing solutions to improve the sustainability of urban mobility. *Sustainability*. 2021;13(10):5721. doi:10.3390/su13105721
37. Casteleiro-Roca J-L, Vivas FJ, Segura F, Barragán AJ, Calvo-Rolle JL, Andújar JM. Hybrid intelligent modelling in renewable energy sources-based microgrid. A variable estimation of the hydrogen subsystem oriented to the energy management strategy. *Sustainability*. 2020;12(24):10566. doi:10.3390/su122410566
38. Monforti Ferrario A, Bartolini A, Segura Manzano F, et al. A model-based parametric and optimal sizing of a battery/hydrogen storage of a real hybrid microgrid supplying a residential load: towards Island operation. *Adv Appl Energy*. 2021;3:100048. doi:10.1016/j.adapen.2021.100048
39. Andujar JM, Segura F, Martinez MA. A renewable sources-based smart grid using hydrogen as backup. Optimization criteria for the energy management. 2017 *Saudi Arabia Smart Grid (SASG)*; Jeddah, Saudi Arabia: IEEE; 2017:1-8. doi:10.1109/SASG.2017.8356473
40. Sanz-Bermejo J, Gallardo-Natividad V, Gonzalez-Aguilar J, Romero M. Coupling of a solid-oxide cell unit and a linear Fresnel reflector field for grid management. *Energy Procedia*. 2014;57:706-715. doi:10.1016/j.egypro.2014.10.226
41. Bergmann H. *The History of Water Electrolysis—a Spotlight on the Beginnings*. Prague: Czech Hydrogen Technology Platform; 2016.
42. Bergmann H. How it began: from the history of water electrolysis (part 1). With a discussion of the perspectives. *Galvanotechnik*. 2017;108:44-49.
43. Bertuccioli L, Chan A, Hart D, Lehner F, Madden B, Standen E. Study on development of water electrolysis in the EU. *Fuel Cells Hydrog Jt Undert*. 2014;1-160.
44. Liu X, Wang P, Liang X, et al. Research progress and surface/interfacial regulation methods for electrophotocatalytic hydrogen production from water splitting. *Mater Today Energy*. 2020;18:100524. doi:10.1016/j.mtener.2020.100524
45. Basheer AA, Ali I. Water photo splitting for green hydrogen energy by green nanoparticles. *Int J Hydrogen Energy*. 2019;44(23):11564-11573. doi:10.1016/j.ijhydene.2019.03.040
46. Giri DD, Dwivedi H, Khalaf D, Alsukaibi A, et al. Sustainable production of algae-bacteria granular consortia based biological hydrogen: new insights. *Bioresour Technol*. 2022;352:127036. doi:10.1016/j.biortech.2022.127036
47. Al-Ahmed A. Photocatalytic properties of graphitic carbon nitrides (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) for sustainable green hydrogen production: recent advancement. *Fuel*. 2022;316:123381. doi:10.1016/j.fuel.2022.123381
48. Bak T, Nowotny J, Rekas M, Sorrell C. Photo-electrochemical hydrogen generation from water using solar energy. Materials-related aspects. *Int J Hydrogen Energy*. 2002;27(10):991-1022. doi:10.1016/S0360-3199(02)00022-8
49. Maeda K. Photocatalytic water splitting using semiconductor particles: history and recent developments. *J Photochem Photobiol C Photochem Rev*. 2011;12(4):237-268. doi:10.1016/J.JPHOTOCHEMREV.2011.07.001
50. Mao Y, Gao Y, Dong W, et al. Hydrogen production via a two-step water splitting thermochemical cycle based on metal oxide – a review. *Appl Energy*. 2020;267:114860. doi:10.1016/j.apenergy.2020.114860
51. Mehrpooya M, Habibi R. A review on hydrogen production thermochemical water-splitting cycles. *J Clean Prod*. 2020;275:123836. doi:10.1016/j.jclepro.2020.123836
52. Safari F, Dincer I. A review and comparative evaluation of thermochemical water splitting cycles for hydrogen production. *Energy Convers Manage*. 2020;205:112182. doi:10.1016/j.enconman.2019.112182
53. Shiva Kumar S, Himabindu V. Hydrogen production by PEM water electrolysis – a review. *Mater Sci Energy Technol*. 2019;2(3):442-454. doi:10.1016/J.MSET.2019.03.002
54. Ursua A, Gandia LM, Sanchis P. Hydrogen production from water electrolysis: current status and future trends. *Proc IEEE*. 2012;100(2):410-426. doi:10.1109/JPROC.2011.2156750
55. Wang S, Lu A, Zhong C-J. Hydrogen production from water electrolysis: role of catalysts. *Nano Converg*. 2021;8(1):4. doi:10.1186/s40580-021-00254-x
56. Chi J, Yu H. Water electrolysis based on renewable energy for hydrogen production. *Chinese J. Catal*. 2018;39(3):390-394. doi:10.1016/S1872-2067(17)62949-8
57. Babic U, Suermann M, Büchi FN, Gubler L, Schmidt TJ. Critical review—identifying critical gaps for polymer electrolyte water electrolysis development. *J Electrochem Soc*. 2017;164(4):F387-F399. doi:10.1149/2.1441704jes
58. Hyung Kweon D, Jeon I-Y, Baek J-B. Electrochemical catalysts for green hydrogen energy. *Adv Energy Sustain Res*. 2021;2(7):2100019. doi:10.1002/aesr.202100019
59. Liu F, Shi C, Guo X, et al. Rational Design of Better Hydrogen Evolution Electrocatalysts for water splitting: a review. *Adv Sci*. 2022;9(18):2200307. doi:10.1002/advs.202200307
60. Xiang R, Wang X. Advanced self-standing electrodes for water electrolysis: a review on strategies for further performance enhancement. *ChemElectroChem*. 2022;9(9):1-23. doi:10.1002/celec.202200029
61. Cossar E, Murphy F, Baranova EA. Nickel-based anodes in anion exchange membrane water electrolysis: a review. *J Chem Technol Biotechnol*. 2022;97(7):1611-1624. doi:10.1002/jctb.7094
62. Zhou B, Gao R, Zou J, Yang H. Surface design strategy of catalysts for water electrolysis. *Small*. 2022;18:2202336. doi:10.1002/smll.202202336
63. Paidar M, Fateev V, Bouzek K. Membrane electrolysis—history, current status and perspective. *Electrochim Acta*. 2016;209:737-756. doi:10.1016/j.electacta.2016.05.209
64. Zeng K, Zhang D. Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications. *Prog Energy Combust Sci*. 2010;36(3):307-326. doi:10.1016/j.peccs.2009.11.002
65. Pietro Reverberi A, Fabiano B. A review on hydrogen production from hydrogen sulphide by chemical and photochemical methods. *J Clean Prod*. 2016;136:72-80. doi:10.1016/J.JCLEPRO.2016.04.139



66. Idriss H. Hydrogen production from water: past and present. *Curr Opin Chem Eng.* 2020;29:74–82. doi:10.1016/j.coche.2020.05.009
67. Dutta S. A review on production, storage of hydrogen and its utilization as an energy resource. *J Ind Eng Chem.* 2014;20(4):1148–1156. doi:10.1016/J.JIEC.2013.07.037
68. Singla S, Shetti NP, Basu S, Mondal K, Aminabhavi TM. Hydrogen production technologies - membrane based separation, storage and challenges. *J Environ Manage.* 2022;302:113963. doi:10.1016/j.jenvman.2021.113963
69. Epelle EI, Desongu KS, Obande W, et al. A comprehensive review of hydrogen production and storage: a focus on the role of nanomaterials. *Int J Hydrogen Energy.* 2022;47(47):20398–20431. doi:10.1016/j.ijhydene.2022.04.227
70. Faye O, Szpunar J, Eduok U. A critical review on the current technologies for the generation, storage, and transportation of hydrogen. *Int J Hydrogen Energy.* 2022;47(29):13771–13802. doi:10.1016/j.ijhydene.2022.02.112
71. Nnabuike SG, Ugbeh-Johnson J, Okeke NE, Ogbonnaya C. Present and projected developments in hydrogen production: a technological review\*. *Carbon Capture Sci Technol.* 2022;3:100042. doi:10.1016/j.cscst.2022.100042
72. Hermesmann M, Müller TE. Green, turquoise, blue, or Grey? Environmentally friendly hydrogen production in transforming energy systems. *Prog. Energy Combust Sci.* 2022;90:100996. doi:10.1016/j.peccs.2022.100996
73. Zhou Y, Li R, Lv Z, Liu J, Zhou H, Xu C. Green hydrogen: a promising way to the carbon-free society. *Chinese J Chem Eng.* 2022;43:2–13. doi:10.1016/j.cjche.2022.02.001
74. Younas M, Shafique S, Hafeez A, Javed F, Rehman F. An overview of hydrogen production: current status, potential, and challenges. *Fuel.* 2022;316:123317. doi:10.1016/j.fuel.2022.123317
75. Snelders HAM. The Amsterdam experiment on the analysis and synthesis of water (1789). *Ambix.* 1979;26(2):116–133. doi:10.1179/amb.1979.26.2.116
76. De Levie R. The electrolysis of water. *J Electroanal Chem.* 1999;476:92–93.
77. Trasatti S. Water electrolysis: who first? *J Electroanal Chem.* 1999;476(1):90–91. doi:10.1016/S0022-0728(99)00364-2
78. Santos DMF, Sequeira CAC, Figueiredo JL. Hydrogen production by alkaline water electrolysis. *Quim Nova.* 2013;36(8):1176–1193. doi:10.1590/S0100-40422013000800017
79. Hosseini SE, Wahid MA. Hydrogen from solar energy, a clean energy carrier from a sustainable source of energy. *Int J Energy Res.* 2020;44(6):4110–4131. doi:10.1002/er.4930
80. Kabir E, Kumar P, Kumar S, Adelodun AA, Kim K-H. Solar energy: potential and future prospects. *Renew Sustain Energy Rev.* 2018;82:894–900. doi:10.1016/J.RSER.2017.09.094
81. Fan S. Thermal photonics and energy applications. *Joule.* 2017;1(2):264–273. doi:10.1016/J.JOULE.2017.07.012
82. Jeon NJ, Lee J, Noh JH, Nazeeruddin MK, Grätzel M, Il Seok S. Efficient inorganic-organic hybrid perovskite solar cells based on pyrene arylamine derivatives as hole-transporting materials. *J Am Chem Soc.* 2013;135(51):19087–19090. doi:10.1021/ja410659k
83. Borgarello E, Serpone N, Grätzel M, Pelizzeth E. Hydrogen production through microheterogeneous photocatalysis of hydrogen sulfide cleavage. The thiosulfate cycle. *Int J Hydrogen Energy.* 1985;10(11):737–741.
84. Werner HAF, Bauer R. Hydrogen production by water photolysis using nitrilotriacetic acid as electron donor. *J Photochem Photobiol A Chem.* 1996;97(3):171–173. doi:10.1016/1010-6030(95)04282-2
85. Tennakone K, Ketippearachchi US. Hydrogen production in the photolysis of tetrahydroxostannate(II) ions in an aqueous medium. *J Photochem Photobiol A Chem.* 1991;55(3):297–300. doi:10.1016/1010-6030(91)87031-P
86. Matsuoka M, Kitano M, Takeuchi M, Tsujimaru K, Anpo M, Thomas JM. Photocatalysis for new energy production: recent advances in photocatalytic water splitting reactions for hydrogen production. *Catal Today.* 2007;122(1):51–61. doi:10.1016/j.cattod.2007.01.042
87. Bolton JR. Solar photoproduction of hydrogen: a review. *Sol Energy.* 1996;57(1):37–50. doi:10.1016/0038-092X(96)00032-1
88. Wongwanwattana P, Krongkitsiri P, Limsuwan P, Tipparach U. Fabrication and photocatalysis of nanostructured TiO<sub>2</sub> for solar hydrogen production. *Ceram Int.* 2012;38:S517–S519. doi:10.1016/j.ceramint.2011.05.066
89. Torres-Martínez LM, Ruiz-Gómez MA, Moctezuma E. Features of crystalline and electronic structures of Sm<sub>2</sub>MTaO<sub>7</sub> (M=Y, in, Fe) and their hydrogen production via photocatalysis. *Ceram Int.* 2017;43(5):3981–3992. doi:10.1016/j.ceramint.2016.11.098
90. Maeda K, Domen K. Photocatalytic water splitting: recent Progress and future challenges. *J Phys Chem Lett.* 2010;1(18):2655–2661. doi:10.1021/jz1007966
91. Gao W, Wang M, Ran C, et al. One-pot synthesis of ag/r-GO/TiO<sub>2</sub> nanocomposites with high solar absorption and enhanced anti-recombination in photocatalytic applications. *Nanoscale.* 2014;6(10):5498. doi:10.1039/c3nr05466g
92. Yan Q, Yu J, Suram SK, et al. Solar fuels photoanode materials discovery by integrating high-throughput theory and experiment. 114:3040–3043. doi:10.1073/pnas.1619940114
93. Jin Z, Jian Q, Guo Q. Enhanced photocatalytic hydrogen evolution over semi-crystalline tungsten phosphide. *Int J Hydrogen Energy.* 2019;44(49):26848–26862. doi:10.1016/J.IJHYDENE.2019.08.080
94. Wu J, Lu S, Ge D, Zhang L, Chen W, Gu H. Photocatalytic properties of Pd/TiO<sub>2</sub> nanosheets for hydrogen evolution from water splitting. *RSC Adv.* 2016;6(72):67502–67508. doi:10.1039/C6RA10408H
95. Yuan L, Han C, Yang M-Q, Xu Y-J. Photocatalytic water splitting for solar hydrogen generation: fundamentals and recent advancements. *Int Rev Phys Chem.* 2016;35(1):1–36. doi:10.1080/0144235X.2015.1127027
96. Ning X, Zhen W, Zhang X, Lu G. Assembly of ultra-thin NiO layer over Zn 1–x cd x S for stable visible-light photocatalytic overall water splitting. *ChemSusChem.* 2019;12(7):1410–1420. doi:10.1002/cssc.201802926
97. Ravi P, Navakoteswara Rao V, Shankar MV, Sathish M. CuO@NiO core-shell nanoparticles decorated anatase TiO<sub>2</sub> nanospheres for enhanced photocatalytic hydrogen production. *Int J Hydrogen Energy.* 2020;45(13):7517–7529. doi:10.1016/j.ijhydene.2019.05.020
98. He J-Y, Zhang D, Wang XJ, et al. Phosphorylation of NiAl-layered double hydroxide nanosheets as a novel cocatalyst for photocatalytic hydrogen evolution. *Int J Hydrogen Energy.* 2021;46(36):18977–18987. doi:10.1016/j.ijhydene.2021.03.064



99. Zhang X, Liu T, Zhao F, Zhang N, Wang Y. In-situ-formed cd and Ag<sub>2</sub>S decorated CdS photocatalyst with boosted charge carrier spatial separation for enhancing UV-vis-NIR photocatalytic hydrogen evolution. *Appl Catal Environ*. 2021;298:120620. doi:10.1016/j.apcatb.2021.120620
100. Shi C, Chen J, Li K, Ao Y. In-situ growth of NiS co-catalyst on MnS/Mn<sub>0.3</sub>Cd<sub>0.7</sub>S heterojunction for boosting photocatalytic hydrogen evolution under visible light irradiation. *Surfaces Interfaces*. 2021;26:101401. doi:10.1016/j.surfin.2021.101401
101. Li Y, Yang L, He H, et al. In situ photodeposition of platinum clusters on a covalent organic framework for photocatalytic hydrogen production. *Nat Commun*. 2022;13(1):1355. doi:10.1038/s41467-022-29076-z
102. Zhong W, Xu J, Wang P, Zhu B, Fan J, Yu H. Novel core-shell ag@AgSe nanoparticle co-catalyst: in situ surface selenization for efficient photocatalytic H<sub>2</sub> production of TiO<sub>2</sub>. *Chinese J Catal*. 2022;43(4):1074-1083. doi:10.1016/S1872-2067(21)63969-4
103. Radecka M, Rekas M, Trenczek-Zajac A, Zakrzewska K. Importance of the band gap energy and flat band potential for application of modified TiO<sub>2</sub> photoanodes in water photolysis. *J Power Sources*. 2008;181:46-55. doi:10.1016/j.jpowsour.2007.10.082
104. Gupta RB. *Hydrogen Fuel: Production, Transport, and Storage*. Boca Raton, FL: CRC Press; 2009.
105. Fujishima A. TiO<sub>2</sub> Photoelectrochemistry and Photocatalysis.
106. (a) Murphy JOBJ. B. J. P. electrolysis: H<sub>2</sub> and electricity from water and light. *I. J. H. E.* 1984;9(7):557-561. doi:10.1016/036-3199(84)90234-9 (b) Murphy OJIOJ, JOB M, Murphy OJ, Bockris JO. Photovoltaic electrolysis: Hydrogen and electricity from water and light. *Int. J. Hydrogen Energy*. 1984;9(7):557-561. doi:10.1016/0360-3199(84)90234-9
107. Khan SUM, Bockris JO. A model for photon-induced evolution of hydrogen at p-type semiconductor electrodes. *Int J Hydrogen Energy*. 1986;11(6):373-379. doi:10.1016/0360-3199(86)90026-1
108. Babu KSC, Pandey RN, Srivastava ON. Photoelectrochemical semiconductor septum (CdSeTi and TiO<sub>2</sub>Ti) solar cells in relation to hydrogen production. *Int J Hydrogen Energy*. 1995;20(10):771-775. doi:10.1016/0360-3199(95)94481-8
109. Borrell L, Cervera-March S, Giménez J, Simarro R, Andújar JM. A comparative study of CdS-based semiconductor photocatalysts for solar hydrogen production from sulphide + sulphite substrates. *Sol Energy Mater sol Cells*. 1992;25(1):25-39. doi:10.1016/0927-0248(92)90014-G
110. Gupta AK, Parker RZ, Hanrahan RJ. Solar-assisted production of hydrogen and chlorine from hydrochloric acid using hexachloroiridate (III) and (IV). *Int J Hydrogen Energy*. 1993;18(9):713-718. doi:10.1016/0360-3199(93)90149-5
111. Linkous CA, Muradov NZ, Ramser SN. Consideration of reactor design for solar hydrogen production from hydrogen sulfide using semiconductor particulates. *Int J Hydrogen Energy*. 1995;20(9):701-709. doi:10.1016/0360-3199(94)00127-L
112. Linkous CA, Mingo TE, Muradov NZ. Aspects of solar hydrogen production from hydrogen sulfide using semiconductor particulates. *Int J Hydrogen Energy*. 1994;19(3):203-208. doi:10.1016/0360-3199(94)90085-X
113. Kim TW, Choi K-S. Nanoporous BiVO<sub>4</sub> Photoanodes with dual-layer oxygen evolution catalysts for solar water splitting. *Science*. 2014;343(6174):990-994.
114. Li Y, Takata T, Cha D, et al. Photoelectrodes: vertically aligned Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> Nanorod arrays for solar-driven Photoelectrochemical water splitting. *Adv Mater*. 2013;25(1):152. doi:10.1002/adma.201370003
115. Liu G, Shi J, Zhang F, et al. A tantalum nitride Photoanode modified with a hole-storage layer for highly stable solar water splitting. *Angew Chemie Int Ed*. 2014;53(28):7295-7299. doi:10.1002/anie.201404697
116. Liu G, Fu P, Zhou L, et al. Efficient hole extraction from a hole-storage-layer-stabilized tantalum nitride Photoanode for solar water splitting. *Chem—A Eur J*. 2015;21(27):9624-9628. doi:10.1002/chem.201500745
117. Paracchino A, Laporte V, Sivula K, Grätzel M, Thimsen E. Highly active oxide photocathode for photoelectrochemical water reduction. *Nat Mater*. 2011;10:456-461.
118. Luo J, Steier L, Son M-K, Schreier M, Mayer MT, Grätzel M. Cu<sub>2</sub>O nanowire photocathodes for efficient and durable solar water splitting. *Nano Lett*. 2016;16(3):1848-1857. doi:10.1021/acs.nanolett.5b04929
119. Hou J, Ning Y, Lu Y, et al. A solar-driven photoelectrochemical platform based on ag-sensitized TiO<sub>2</sub> NTAs for pollutant treatment and hydrogen generation. *Ceram Int*. 2021;47(19):27759-27769. doi:10.1016/j.ceramint.2021.06.202
120. Atacan K, Güy N, Boutra B, Özacar M. Enhancement of photoelectrochemical hydrogen production by using a novel ternary Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>/GO/MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> photocatalyst. *Int J Hydrogen Energy*. 2020;45(35):17453-17467. doi:10.1016/j.ijhydene.2020.04.268
121. Velásquez DAP, Sousa FLN, Soares TAS, et al. Boosting the performance of TiO<sub>2</sub> nanotubes with ecofriendly AgIn<sub>5</sub>Se<sub>8</sub> quantum dots for photoelectrochemical hydrogen generation. *J Power Sources*. 2021;506:230165. doi:10.1016/j.jpowsour.2021.230165
122. Sanna M, Ng S, Pumera M. Layered transition metal selenophosphites for visible light photoelectrochemical production of hydrogen. *Electrochem Commun*. 2021;129:107077. doi:10.1016/j.elecom.2021.107077
123. Jin P, Guan Z-C, Wang H-P, Wang X, Song G-L, Du R-G. Fabrication of CdSe/ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> modified TiO<sub>2</sub> nanotube composite and its application in photoelectrochemical cathodic protection. *J Electroanal Chem*. 2022;904:115884. doi:10.1016/j.jelechem.2021.115884
124. Sanna M, Ng S, Vaghiasya JV, Pumera M. Fluorinated MAX phases for Photoelectrochemical hydrogen evolution. *ACS Sustain Chem Eng*. 2022;10(8):2793-2801. doi:10.1021/acssuschemeng.1c08133
125. Wang H, Zhou H, Hu L, Zhang Y. Photo enhanced electrocatalytic hydrogen evolution based on multiwalled carbon nanotubes modified MoS<sub>2</sub>-MoO<sub>3</sub> heterostructure. *J Alloys Compd*. 2022;891:161875. doi:10.1016/j.jallcom.2021.161875
126. Li R, Li C. *Photocatalytic Water Splitting on Semiconductor-Based Photocatalysts*. Advances in Catalysis; 2017:1-57. doi:10.1016/bs.acat.2017.09.001
127. Chen W, Liu S, Fu Y, et al. Recent advances in photoelectrocatalysis for environmental applications: sensing, pollutants removal and microbial inactivation. *Coord Chem Rev*. 2022;454:214341. doi:10.1016/j.ccr.2021.214341
128. Sunrgyze—Fotoelectrocatalisis. [Online]. Accessed March 22, 2022. <https://sunrgyze.com/>



129. Weaver PF, Lien S, Seibert M. Photobiological production of hydrogen. *Sol Energy*. 1980;24(1):3-45. doi:10.1016/0038-092X(80)90018-3
130. Gaffron H. Carbon dioxide reduction with molecular hydrogen in green algae. *Am J Bot*. 1940;27(5):273-283. doi:10.2307/2436697
131. Poudyal RS et al. 10 - hydrogen production using photobiological methods. *Compend Hydrot Energy*. 2015;289-317. doi:10.1016/B978-1-78242-361-4.00010-8
132. Eroglu E, Melis A. Photobiological hydrogen production: recent advances and state of the art. *Bioresour Technol*. 2011;102(18):8403-8413. doi:10.1016/j.biortech.2011.03.026
133. Frenkel AW, Rieger C. Photoreduction in algae. *Nature*. 1951;167(4260):1030. doi:10.1038/1671030a0
134. Bishop NI, Frick M, Jones LW. Photohydrogen production in green algae: water serves as the primary substrate for hydrogen and oxygen production. *Biol Solar Energy Conver*. New York, NY: Academic Press;1977:3-22.
135. Zhang W, Chen Z. Photobiological hydrogen production from seawater by marine green algae. *J Biotechnol*. 2007;131(2):S125. doi:10.1016/j.jbiotec.2007.07.219
136. Dadak A, Aghbashlo M, Tabatabaei M, Younesi H, Najafpour G. Exergy-based sustainability assessment of continuous photobiological hydrogen production using anaerobic bacterium *Rhodospirillum rubrum*. *J Clean Prod*. 2016;139:157-166. doi:10.1016/j.jclepro.2016.08.020
137. Lakshmikanandan M, Murugesan AG. *Chlorella vulgaris* MSU-AGM 14, a fresh water microalgal strain - growth and photobiological hydrogen production in acid hydrolysate of seaweed *Valoniopsis pachynema*. *Int J Hydrogen Energy*. 2016;41(32):13986-13992. doi:10.1016/j.ijhydene.2016.06.237
138. Greenbaum E, Lee JW, Tevault CV, Blankinship SL, Mets LJ. CO<sub>2</sub> fixation and photoevolution of H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> in a mutant of *Chlamydomonas* lacking photosystem I. *Nature*. 1995;376(6539):438-441. doi:10.1038/376438a0
139. Beliaev A. Making a better hydrogen producing bacterium. *US Dept Energy*. 2012.
140. Yu Q, He J, Zhao Q, et al. Regulation of nitrogen source for enhanced photobiological H<sub>2</sub> production by co-culture of *Chlamydomonas reinhardtii* and *Mesorhizobium sangaii*. *Algal Res*. 2021;58:102422. doi:10.1016/j.algal.2021.102422
141. Nagy V, Podmaniczki A, Vidal-Meireles A, et al. Thin cell layer cultures of *Chlamydomonas reinhardtii* L159I-N230Y, pgr1 and pgr5 mutants perform enhanced hydrogen production at sunlight intensity. *Bioresour Technol*. 2021;333:125217. doi:10.1016/j.biortech.2021.125217
142. Touloupakis E, Faraloni C, Silva Benavides AM, Masojidek J, Torzillo G. Sustained photobiological hydrogen production by *Chlorella vulgaris* without nutrient starvation. *Int J Hydrogen Energy*. 2021;46(5):3684-3694. doi:10.1016/j.ijhydene.2020.10.257
143. Paramesh K, Chandrasekhar T. Improvement of photobiological hydrogen production in *Chlorococcum minutum* using various oxygen scavengers. *Int J Hydrogen Energy*. 2020;45(13):7641-7646. doi:10.1016/j.ijhydene.2019.05.216
144. Chen J, Li Y, Li M, et al. Chemical flocculation-based green algae materials for Photobiological hydrogen production. *ACS Appl Bio Mater*. 2022;5(2):897-903. doi:10.1021/acsabm.1c01281
145. Javed MA, Zafar AM, Aly Hassan A. Regulate oxygen concentration using a co-culture of activated sludge bacteria and *Chlorella vulgaris* to maximize biophotolytic hydrogen production. *Algal Res*. 2022;63:102649. doi:10.1016/j.algal.2022.102649
146. Guan Y, Deng M, Yu X, Zhang W. Two-stage photo-biological production of hydrogen by marine green alga *Platymonas subcordiformis*. *Biochem Eng J*. 2004;19(1):69-73. doi:10.1016/j.bej.2003.10.006
147. Willner I, Steinberger-Willner B. Solar hydrogen production through photobiological, photochemical and photoelectrochemical assemblies. *Int J Hydrogen Energy*. 1988;13(10):593-604. doi:10.1016/0360-3199(88)90008-0
148. Ogbonna JC, Tanaka H. Photobioreactor design for photobiological production of hydrogen. *Biohydrogen*. 2001;11:245-261.
149. Akkerman I, Janssen M, Rocha J, Wijffels RH. Photobiological hydrogen production: photochemical efficiency and bioreactor design. *Int J Hydrogen Energy*. 2002;27(11):1195-1208. doi:10.1016/S0360-3199(02)00071-X
150. Steinfeld A. Solar thermochemical production of hydrogen—a review. *Sol Energy*. 2005;78(5):603-615. doi:10.1016/j.solener.2003.12.012
151. Abanades S. Metal oxides applied to thermochemical water-splitting for hydrogen production using concentrated solar energy. *ChemEngineering*. 2019;3(3):1-28. doi:10.3390/chemengineering3030063
152. Charvin P, Stéphane A, Florent L, Gilles F. Analysis of solar chemical processes for hydrogen production from water splitting thermochemical cycles. *Energy Conver Manage*. 2008;49(6):1547-1556. doi:10.1016/j.enconman.2007.12.011
153. Dincer I. Green methods for hydrogen production. *Int J Hydrogen Energy*. 2012;37(2):1954-1971. doi:10.1016/j.ijhydene.2011.03.173
154. BAYKARA S. Experimental solar water thermolysis. *Int J Hydrogen Energy*. 2004;29(14):1459-1469. doi:10.1016/j.ijhydene.2004.02.011
155. Baykara SZ. Hydrogen: a brief overview on its sources, production and environmental impact. *Int J Hydrogen Energy*. 2018;43(23):10605-10614. doi:10.1016/j.ijhydene.2018.02.022
156. Razi F, Dincer I, Gabriel K. Energy and exergy analyses of a new integrated thermochemical copper-chlorine cycle for hydrogen production. *Energy*. 2020;205:117985. doi:10.1016/j.energy.2020.117985
157. Razi F, Dincer I, Gabriel K. Exergoenvironmental analysis of the integrated copper-chlorine cycle for hydrogen production. *Energy*. 2021;226:120426. doi:10.1016/j.energy.2021.120426
158. Thomas D, Baveja NA, Shenoy KT, Joshi JB. Mechanistic and kinetic study of thermolysis reaction with hydrolysis step products in Cu-Cl thermochemical cycle. *Int J Hydrogen Energy*. 2021;46(24):12672-12681. doi:10.1016/j.ijhydene.2021.01.118
159. Sadeghi S, Ghandehariun S. A standalone solar thermochemical water splitting hydrogen plant with high-temperature molten salt: thermodynamic and economic analyses and multi-objective optimization. *Energy*. 2022;240:122723. doi:10.1016/j.energy.2021.122723
160. Gevez Y, Dincer I. Investigation of a new integrated energy system with thermochemical hydrogen production cycle and



- desalination. *Appl Therm Eng.* 2022;203:117842. doi:10.1016/j.applthermaleng.2021.117842
161. Badwal SPS, Giddey S, Munnings C. Hydrogen production via solid electrolytic routes. *Wiley Interdiscip Rev Energy Environ.* 2013;2(5):473-487. doi:10.1002/wene.50
  162. Kim J, Lee S, Kang K-H, Hong HS. Preparation and characterization of Cu/YSZ cathode for high-temperature electrolysis. *Int J Energy Res.* 2010;34(5):438-444. doi:10.1002/er.1646
  163. Phillips R, Dunnill CW. Zero gap alkaline electrolysis cell design for renewable energy storage as hydrogen gas. *RSC Adv.* 2016;6(102):100643-100651. doi:10.1039/C6RA22242K
  164. Nakamura T. Hydrogen production from water utilizing solar heat at high temperatures. *Sol Energy.* 1977;19(5):467-475. doi:10.1016/0038-092X(77)90102-5
  165. Ihara S. Feasibility of hydrogen production by direct water splitting at high temperature. *Int J Hydrogen Energy.* 1978;3(3):287-296. doi:10.1016/0360-3199(78)90033-2
  166. Bilgen E, Galindo J. High temperature solar reactors for hydrogen production. *Int J Hydrogen Energy.* 1981;6(2):139-152. doi:10.1016/0360-3199(81)90002-1
  167. Gurev HS, Hahn RE, Masterson KD. High temperature; stable, spectrally selective solar absorbers for thermochemical hydrogen production. *Int J Hydrogen Energy.* 1977;2(3):259-267. doi:10.1016/0360-3199(77)90022-2
  168. Abe I, Fujimaki T, Matsubara M. Hydrogen production by high temperature, high pressure water electrolysis, results of test plant operation. *Int J Hydrogen Energy.* 1984;9(9):753-758. doi:10.1016/0360-3199(84)90278-7
  169. Schreiber M, Lucier G, Ferrante JA, Huggins RA. Intermediate temperature water vapor electrolysis. *Int J Hydrogen Energy.* 1991;16(6):373-378. doi:10.1016/0360-3199(91)90134-5
  170. Divisek J, Mergel J, Schmitz H. Improvements of water electrolysis in alkaline media at intermediate temperatures. *Int J Hydrogen Energy.* 1982;7(9):695-701. doi:10.1016/0360-3199(82)90017-9
  171. Doenitz W, Schmidberger R, Steinheil E, Streicher R. Hydrogen production by high temperature electrolysis of water vapor. *Int J Hydrogen Energy.* 1980;5(1):55-63.
  172. Karakoussis V, Brandon N, Leach M, van der Vorst R. The environmental impact of manufacturing planar and tubular solid oxide fuel cells. *J Power Sources.* 2001;101(1):10-26. doi:10.1016/S0378-7753(01)00482-7
  173. Fischer M. Review of hydrogen production with photovoltaic electrolysis systems. *Int J Hydrogen Energy.* 1986;11(8):495-501. doi:10.1016/0360-3199(86)90015-7
  174. Arashi H, Naito H, Miura H. Hydrogen production from high-temperature steam electrolysis using solar energy. *Int J Hydrogen Energy.* 1991;16(9):603-608. doi:10.1016/0360-3199(91)90083-U
  175. Ogden JM, Williams RH. Electrolytic hydrogen from thin-film solar cells. *Int J Hydrogen Energy.* 1990;15(3):155-169. doi:10.1016/0360-3199(90)90086-E
  176. Naito H, Arashi H. Hydrogen production from direct water splitting at high temperatures using a  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  membrane. *Solid State Ion.* 1995;79:366-370. doi:10.1016/0167-2738(95)00089-O
  177. Naito H, Arashi H. Electrical properties of  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  system. *Solid State Ion.* 1992;53-56:436-441. doi:10.1016/0167-2738(92)90412-I
  178. Tamaura Y, Ueda Y, Matsunami J, et al. Solar hydrogen production by using ferrites. *Sol. Energy.* 1999;65(1):55-57. doi:10.1016/S0038-092X(98)00087-5
  179. Momirlan M, Veziroglu T. Recent directions of world hydrogen production. *Renew Sustain Energy Rev.* 1999;3(2-3):219-231. doi:10.1016/S1364-0321(98)00017-3
  180. Gomez SY, Hotza D. Current developments in reversible solid oxide fuel cell. *Renew Sustain ENERGY Rev.* 1997;61:155-174.
  181. Colomban P, Zaafrani O, Slodczyk A. Proton content and nature in perovskite ceramic membranes for medium temperature fuel cells and Electrolysers. *Membranes (Basel).* 2012;2(3):493-509. doi:10.3390/membranes2030493
  182. Conte M, Di Mario F, Iacobazzi A, Mattucci A, Moreno A, Ronchetti M. Hydrogen as future energy carrier: the ENEA point of view on technology and application prospects. *Energies.* 2009;2(1):150-179. doi:10.3390/en20100150
  183. Ni M, Leung MKH, Leung DY. Technological development of hydrogen production by solid oxide electrolyzer cell (SOEC). *Int J Hydrogen Energy.* 2008;33(9):2337-2354. doi:10.1016/J.IJHYDENE.2008.02.048
  184. Petipas F, Brisse A, Bouallou C. Benefits of external heat sources for high temperature electrolyser systems. *Int J Hydrogen Energy.* 2014;39(11):5505-5513. doi:10.1016/j.ijhydene.2014.01.179
  185. O. P. International Energy Agency. Prospects for Hydrogen and Fuel Cells, Paris, France. 2005.
  186. Wang X, Yu B, Zhang W, Chen J, Luo X, Stephan K. Microstructural modification of the anode/electrolyte interface of SOEC for hydrogen production. *Int J Hydrogen Energy.* 2012;37(17):12833-12838. doi:10.1016/J.IJHYDENE.2012.05.093
  187. Yan Y, Fang Q, Blum L, Lehnert W. Performance and degradation of an SOEC stack with different cell components. *Electrochim Acta.* 2017;258:1254-1261. doi:10.1016/J.ELECTACTA.2017.11.180
  188. Ioannidou E, Neofytidis C, Sygellou L, Niakolas DK. A doped Ni/GDC as an improved cathode Electrocatalyst for  $\text{H}_2\text{O}$  electrolysis in SOECs. *Appl Catal Environ.* 2018;236:253-264. doi:10.1016/J.APCATB.2018.05.017
  189. Kamaroddin MFA, Sabli N, Nia PM, et al. Phosphoric acid doped composite proton exchange membrane for hydrogen production in medium-temperature copper chloride electrolysis. *Int J Hydrogen Energy.* 2020;45(42):22209-22222. doi:10.1016/j.ijhydene.2019.10.030
  190. Gorensek MB, Corgnale C, Staser JA, Weidner JW. Thermochemical hydrogen processes. *Electrochemical Power Sources: Fundamentals, Systems, and Applications.* Netherlands: Elsevier; 2022:63-82. doi:10.1016/B978-0-12-819424-9.00001-X
  191. Chen C, Xia Q, Feng S, Liu Q. A novel solar hydrogen production system integrating high temperature electrolysis with ammonia based thermochemical energy storage. *Energ Conver Manage.* 2021;237:114143. doi:10.1016/j.enconman.2021.114143
  192. Pashchenko D, Mustafin R. Ammonia decomposition in the thermochemical waste-heat recuperation systems: a view from low and high heating value. *Energ Conver Manage.* 2022;251:114959. doi:10.1016/j.enconman.2021.114959
  193. Sun X, Ye Y, Zhou M, et al. Layered-perovskite oxides with in situ exsolved Co-Fe alloy nanoparticles as highly efficient electrodes for high-temperature carbon dioxide electrolysis.



- J Mater Chem A*. 2022;10(5):2327-2335. doi:10.1039/D1TA07251J
194. Müller N, Herz G, Reichelt E, Jahn M, Michaelis A. Assessment of fossil-free steelmaking based on direct reduction applying high-temperature electrolysis. *Clean Eng Technol*. 2021;4:100158. doi:10.1016/j.clet.2021.100158
  195. Yue M, Lambert H, Pahon E, Roche R, Jemei S, Hissel D. Hydrogen energy systems: a critical review of technologies, applications, trends and challenges. *Renew Sustain Energy Rev*. 2021;146:111180. doi:10.1016/j.rser.2021.111180
  196. Kreuter W, Hofmann H. Electrolysis: the important energy transformer in a world of sustainable energy. *Int J Hydrogen Energy*. 1998;23(8):661-666. doi:10.1016/S0360-3199(97)00109-2
  197. Chen Y, Mojica F, Li G, Chuang P-YA. Experimental study and analytical modeling of an alkaline water electrolysis cell. *Int J Energy Res*. 2017;41(14):2365-2373. doi:10.1002/er.3806
  198. Manabe A, Kashiwase M, Hashimoto T, et al. Basic study of alkaline water electrolysis. *Electrochim Acta*. 2013;100:249-256. doi:10.1016/j.electacta.2012.12.105
  199. Liu G, Wu Y, Yao R, Zhao F, Zhao Q, Li J. Amorphous iron-nickel phosphide nanocone arrays as efficient bifunctional electrodes for overall water splitting. *Green Energy Environ*. 2021;6(4):496-505. doi:10.1016/j.gee.2020.05.009
  200. Wu Y, Liu Y, Liu K, et al. Hierarchical and self-supporting honeycomb LaNi<sub>5</sub> alloy on nickel foam for overall water splitting in alkaline media. *Green Energy Environ*. 2021;7:799-806. doi:10.1016/j.gee.2021.09.005
  201. Bailleux C, Damien A, Montet A. Alkaline electrolysis of water-EGF activity in electrochemical engineering from 1975 to 1982. *Int J Hydrogen Energy*. 1983;8(7):529-538. doi:10.1016/0360-3199(83)90005-8
  202. Appleby AJ, Crepy G, Jacquelin J. High efficiency water electrolysis in alkaline solution. *Int J Hydrogen Energy*. 1978;3(1):21-37. doi:10.1016/0360-3199(78)90054-X
  203. dos Santos Andrade MH, Acioli ML, da Silva Júnior JG, Silva JCP, Vilar EO, Tonholo J. Preliminary investigation of some commercial alloys for hydrogen evolution in alkaline water electrolysis. *Int J Hydrogen Energy*. 2004;29(3):235-241. doi:10.1016/S0360-3199(03)00132-0
  204. Renaud R, LeRoy RL. Separator materials for use in alkaline water electrolyzers. *Int J Hydrogen Energy*. 1982;7(2):155-166. doi:10.1016/0360-3199(82)90142-2
  205. Vandenborre H, Leysen R, Nackaerts H. Developments on IME-alkaline water electrolysis. *Int J Hydrogen Energy*. 1983;8(2):81-83. doi:10.1016/0360-3199(83)90089-7
  206. Bowen CT, Davis HJ, Henshaw BF, Lachance R, LeRoy RL, Renaud R. Developments in advanced alkaline water electrolysis. *Int J Hydrogen Energy*. 1984;9(1-2):59-66. doi:10.1016/0360-3199(84)90032-6
  207. Divisek J, Malinowski P, Mergel J, Schmitz H. Improved components for advanced alkaline water electrolysis. *Int J Hydrogen Energy*. 1988;13(3):141-150. doi:10.1016/0360-3199(88)90014-6
  208. Balajka J. The testing of electrodes for alkaline solution water electrolysis. *Int J Hydrogen Energy*. 1983;8(10):755-762. doi:10.1016/0360-3199(83)90204-5
  209. Yazici B, Tatli G, Galip H, Erbil M. Investigation of suitable cathodes for the production of hydrogen gas by electrolysis. *Int J Hydrogen Energy*. 1995;20(12):957-965. doi:10.1016/0360-3199(95)00032-9
  210. Hu W, Cao X, Wang F, Zhang Y. A novel cathode for alkaline water electrolysis. *Int J Hydrogen Energy*. 1997;22(4):441-443. doi:10.1016/S0360-3199(96)00086-9
  211. Vermeiren P, Adriansens W, Moreels JP, Leysen R. Evaluation of the Zirfon® separator for use in alkaline water electrolysis and Ni-H<sub>2</sub> batteries. *Int J Hydrogen Energy*. 1998;23(5):321-324. doi:10.1016/S0360-3199(97)00069-4
  212. Hu W. Electrocatalytic properties of new electrocatalysts for hydrogen evolution in alkaline water electrolysis. *Int J Hydrogen Energy*. 2000;25(2):111-118. doi:10.1016/S0360-3199(99)00024-5
  213. Zhou L, Cheng YF. Catalytic electrolysis of ammonia on platinum in alkaline solution for hydrogen generation. *Int J Hydrogen Energy*. 2008;33(21):5897-5904. doi:10.1016/J.IJHYDENE.2008.08.009
  214. Solmaz R, Döner A, Şahin İ, et al. The stability of NiCoZn electrocatalyst for hydrogen evolution activity in alkaline solution during long-term electrolysis. *Int J Hydrogen Energy*. 2009;34(19):7910-7918. doi:10.1016/J.IJHYDENE.2009.07.086
  215. Dubey PK, Sinha ASK, Talapatra S, Koratkar N, Ajayan PM, Srivastava ON. Hydrogen generation by water electrolysis using carbon nanotube anode. *Int J Hydrogen Energy*. 2010;35(9):3945-3950. doi:10.1016/J.IJHYDENE.2010.01.139
  216. Aili D, Hansen MK, Andreasen JW, et al. Porous poly(perfluorosulfonic acid) membranes for alkaline water electrolysis. *J Memb Sci*. 2015;493:589-598. doi:10.1016/J.MEMSCI.2015.06.057
  217. Shiva Kumar S, Ramakrishna SUB, Krishna SV, Srilatha K, Devi BR, Himabindu V. Synthesis of titanium (IV) oxide composite membrane for hydrogen production through alkaline water electrolysis. *South African J Chem Eng*. 2018;25:54-61. doi:10.1016/J.SAJCE.2017.12.004
  218. Patel CRP, Tripathi P, Vishwakarma AK, et al. Enhanced hydrogen generation by water electrolysis employing carbon nano-structure composites. *Int J Hydrogen Energy*. 2018;43(6):3180-3189. doi:10.1016/J.IJHYDENE.2017.12.142
  219. Marini S, Salvi P, Nelli P, et al. Advanced alkaline water electrolysis. *Electrochim Acta*. 2012;82(SI):384-391. doi:10.1016/j.electacta.2012.05.011
  220. Vincent I, Lee EC, Kim HM. Comprehensive impedance investigation of low-cost anion exchange membrane electrolysis for large-scale hydrogen production. *Sci Rep*. 2021;11(1):1-12. doi:10.1038/s41598-020-80683-6
  221. Zakaria Z, Kamarudin SK. A review of alkaline solid polymer membrane in the application of AEM electrolyzer: materials and characterization. *Int J Energy Res*. 2021;45(13):18337-18354. doi:10.1002/er.6983
  222. Miller HA, Bouzek K, Hnat J, et al. Green hydrogen from anion exchange membrane water electrolysis: a review of recent developments in critical materials and operating conditions. *Sustain Energy Fuels*. 2020;4(5):2114-2133. doi:10.1039/C9SE01240K
  223. Pushkareva IV, Pushkarev AS, Grigoriev SA, Modisha P, Bessarabov DG. Comparative study of anion exchange membranes for low-cost water electrolysis. *Int J Hydrogen Energy*. 2020;45(49):26070-26079. doi:10.1016/j.ijhydene.2019.11.011



224. Faid AY, Xie L, Barnett AO, Seland F, Kirk D, Sunde S. Effect of anion exchange ionomer content on electrode performance in AEM water electrolysis. *Int J Hydrogen Energy*. 2020;45:28272-28284. doi:10.1016/j.ijhydene.2020.07.202
225. Loh A, Li X, Taiwo OO, et al. Development of Ni-Fe based ternary metal hydroxides as highly efficient oxygen evolution catalysts in AEM water electrolysis for hydrogen production. *Int J Hydrogen Energy*. 2020;45(46):24232-24247. doi:10.1016/j.ijhydene.2020.06.253
226. Manzotti A, Quattrocchi E, Curcio A, Kwok SCT, Santarelli M, Ciucci F. Membraneless electrolyzers for the production of low-cost, high-purity green hydrogen: a techno-economic analysis. *Energ Conver Manage*. 2022;254(July):115156. doi:10.1016/j.enconman.2021.115156
227. Swiegers GF, Hoang AL, Hodges A, et al. Current status of membraneless water electrolysis cells. *Curr Opin Electrochem*. 2022;32:100881. doi:10.1016/j.coelec.2021.100881
228. Esposito DV. Membraneless Electrolyzers for Low-cost hydrogen production in a renewable energy future. *Joule*. 2017;1(4):651-658. doi:10.1016/j.joule.2017.07.003
229. Solovey VV, Shevchenko AA, Zipunnikov MM, et al. Development of high pressure membraneless alkaline electrolyzer. *Int J Hydrogen Energy*. 2022;47(11):6975-6985. doi:10.1016/j.ijhydene.2021.01.209
230. Lv B, Yin H, Shao Z, et al. Novel polybenzimidazole/graphitic carbon nitride nanosheets composite membrane for the application of acid-alkaline amphoteric water electrolysis. *J Energy Chem*. 2022;64:607-614. doi:10.1016/j.jechem.2021.05.009
231. Wan L, Xu Z, Wang B. Green preparation of highly alkali-resistant PTFE composite membranes for advanced alkaline water electrolysis. *Chem Eng J*. 2021;426:131340. doi:10.1016/j.cej.2021.131340
232. Das A, Sana B, Bhattacharyya R, Chandra Ghosh P, Jana T. Cross-linked alkaline anion exchange membrane from N-Spirocyclic quaternary ammonium and Polybenzimidazole. *ACS Appl Polym Mater*. 2022;4(2):1523-1534. doi:10.1021/acsapm.1c01926
233. Hu Y, Xu Y, Xie M, Huang M, Chen G. Characterization of scalants and strategies for scaling mitigation in membrane distillation of alkaline concentrated circulating cooling water. *Desalination*. 2022;527:115534. doi:10.1016/j.desal.2021.115534
234. Shi Y, Zhang D, Huang H, et al. Mixture phases engineering of PtFe Nanofoams for efficient hydrogen evolution. *Small*. 2022;18(11):2106947. doi:10.1002/smll.202106947
235. Li Y, Luo Y, Zhang Z, et al. Implanting Ru nanoclusters into N-doped graphene for efficient alkaline hydrogen evolution. *Carbon N Y*. 2021;183:362-367. doi:10.1016/j.carbon.2021.07.039
236. Li C, Baek J-B. The promise of hydrogen production from alkaline anion exchange membrane electrolyzers. *Nano Energy*. 2021;87:106162. doi:10.1016/j.nanoen.2021.106162
237. Lee JW, Lee JH, Lee CS, et al. Cellulose nanocrystals-blended zirconia/polysulfone composite separator for alkaline electrolyzer at low electrolyte contents. *Chem Eng J*. 2022;428:131149. doi:10.1016/j.cej.2021.131149
238. Kang SY, Park JE, Jang GY, et al. High-performance and durable water electrolysis using a highly conductive and stable anion-exchange membrane. *Int J Hydrogen Energy*. 2022;47(15):9115-9126. doi:10.1016/j.ijhydene.2022.01.002
239. Liu M, Hu X, Hu B, Liu L, Li N. Soluble poly(aryl piperidinium) with extended aromatic segments as anion exchange membranes for alkaline fuel cells and water electrolysis. *J. Memb. Sci*. 2022;642:119966. doi:10.1016/j.memsci.2021.119966
240. Doan TL, Lee HE, Shah SSH, et al. A review of the porous transport layer in polymer electrolyte membrane water electrolysis. *Int J Energy Res*. 2021;45(10):14207-14220. doi:10.1002/er.6739
241. Zhang S, Zhang X, Rui Y, Wang R, Li X. Recent advances in non-precious metal electrocatalysts for pH-universal hydrogen evolution reaction. *Green Energy Environ*. 2021;6(4):458-478. doi:10.1016/j.gee.2020.10.013
242. Caparrós JJ, Vivas FJ, Segura F, Andújar JM. Optimized balance of Plant for a Medium-size PEM electrolyzer. Design, modelling and control. *SNE Simul Notes Eur*. 2021;31(3):133-141. doi:10.11128/sne.31.tn.10574
243. Caparrós Mancera JJ, Segura Manzano F, Andújar JM, Vivas FJ, Calderón AJ. An optimized balance of Plant for a Medium-Size PEM Electrolyzer. Design, control and physical implementation. *Electronics*. 2020;9(5):871. doi:10.3390/electronics9050871
244. Grubb WT. Ionic migration in ion-exchange membranes. *J Phys Chem*. 1959;63(1):55-58. doi:10.1021/j150571a015
245. Russell AFJ, Nuttall L. Hydrogen generation by solid polymer electrolyte water electrolysis. *Am Chem Soc Div Fuel Chem Prepr*. 1973;18(3):24-40. doi:10.1007/978-1-4684-2607-6\_31
246. Lu PWT, Srinivasan S. Advances in water electrolysis technology with emphasis on use of the solid polymer electrolyte. *J Appl Electrochem*. 1979;9(3):269-283.
247. Nuttall LJ, Fickett AP, Titterton WA. Hydrogen generation by solid polymer electrolyte water electrolysis. *Hydrogen Energy*. Boston, MA: Springer US; 1975:441-455.
248. Nuttall LJ. Conceptual design of large scale water electrolysis plant using solid polymer electrolyte technology. *Int J Hydrogen Energy*. 1977;2(4):395-403. doi:10.1016/0360-3199(77)90046-5
249. Imarisio G. R&D programmes in the field of hydrogen economy. *Int J Hydrogen Energy*. 1979;4(3):179-186. doi:10.1016/0360-3199(79)90022-3
250. Nuttall LJ, Russell JH. Solid polymer electrolyte water electrolysis—development status. *Int J Hydrogen Energy*. 1980;5(1):75-84. doi:10.1016/0360-3199(80)90116-0
251. Masson JP, Molina R, Roth E, Gaussens G, Lemaire F. Obtention and evaluation of polyethylene-based solid polymer electrolyte membranes for hydrogen production. *Int J Hydrogen Energy*. 1982;7(2):167-171. doi:10.1016/0360-3199(82)90143-4
252. LeRoy RL. Industrial water electrolysis: present and future. *Int J Hydrogen Energy*. 1983;8(6):401-417. doi:10.1016/0360-3199(83)90162-3
253. Millet P, Durand R, Pineri M. Preparation of new solid polymer electrolyte composites for water electrolysis. *Int J Hydrogen Energy*. 1990;15(4):245-253. doi:10.1016/0360-3199(90)90043-X
254. Srinivasan S, Ticianelli EA, Derouin CR, Redondo A. Proceedings of the space electrochemical research and technology conference.



- J Power Sources*. 1988;22(3–4):359–375. doi:10.1016/0378-7753(88)80030-2
255. Linkous CA. Development of solid polymer electrolytes for water electrolysis at intermediate temperatures. *Int J Hydrogen Energy*. 1993;18(8):641–646. doi:10.1016/0360-3199(93)90116-R
  256. Andolfatto F, Durand R, Michas A, Millet P, Stevens P. Solid polymer electrolyte water electrolysis: electrocatalysis and long-term stability. *Int J Hydrogen Energy*. 1994;19(5):421–427. doi:10.1016/0360-3199(94)90018-3
  257. Linkous CA, Anderson HR, Kopitzke RW, Nelson GL. Development of new proton exchange membrane electrolytes for water electrolysis at higher temperatures. *Int J Hydrogen Energy*. 1998;23(7):525–529. doi:10.1016/S0360-3199(97)00113-4
  258. Kato M, Maezawa S, Sato K, Oguro K. Polymer-electrolyte water electrolysis. *Appl Energy*. 1998;59(4):261–271. doi:10.1016/S0360-2619(98)00014-2
  259. Barbir F. PEM electrolysis for production of hydrogen from renewable energy sources. *Sol. Energy*. 2005;78(5):661–669. doi:10.1016/J.SOLENER.2004.09.003
  260. Choi P, Bessarabov DG, Datta R. A simple model for solid polymer electrolyte (SPE) water electrolysis. *Solid State Ion*. 2004;175(1–4):535–539. doi:10.1016/J.SSI.2004.01.076
  261. Marshall A, Børresen B, Hagen G, Tsyarkin M, Tunold R. Hydrogen production by advanced proton exchange membrane (PEM) water electrolyzers—reduced energy consumption by improved electrocatalysis. *Energy*. 2007;32(4):431–436. doi:10.1016/J.ENERGY.2006.07.014
  262. Zhang Y, Wang C, Wan N, Liu Z, Mao Z. Study on a novel manufacturing process of membrane electrode assemblies for solid polymer electrolyte water electrolysis. *Electrochem Commun*. 2007;9(4):667–670. doi:10.1016/J.ELECOM.2006.10.048
  263. Sawada S, Yamaki T, Maeno T, et al. Solid polymer electrolyte water electrolysis systems for hydrogen production based on our newly developed membranes, part I: analysis of voltage–current characteristics. *Prog Nucl Energy*. 2008;50(2–6):443–448. doi:10.1016/J.PNUCENE.2007.11.029
  264. Shao L, Low BT, Chung T-S, Greenberg AR. Polymeric membranes for the hydrogen economy: contemporary approaches and prospects for the future. *J Memb Sci*. 2009;327(1–2):18–31. doi:10.1016/J.MEMSCI.2008.11.019
  265. Millet P, Dragoe D, Grigoriev S, Fateev V, Etievant C. GenHy-PEM: a research program on PEM water electrolysis supported by the European Commission. *Int J Hydrogen Energy*. 2009;34(11):4974–4982. doi:10.1016/J.IJHYDENE.2008.11.114
  266. Carmo M, Keeley GP, Holtz D, et al. PEM water electrolysis: innovative approaches towards catalyst separation, recovery and recycling. *Int J Hydrogen Energy*. 2019;44(7):3450–3455. doi:10.1016/J.IJHYDENE.2018.12.030
  267. Siracusano S, Van Dijk N, Backhouse R, Merlo L, Baglio V, Aricò AS. Degradation issues of PEM electrolysis MEAs. *Renew Energy*. 2018;123:52–57. doi:10.1016/J.RENENE.2018.02.024
  268. Villagra A, Millet P. An analysis of PEM water electrolysis cells operating at elevated current densities. *Int J Hydrogen Energy*. 2019;44(20):9708–9717. doi:10.1016/J.IJHYDENE.2018.11.179
  269. Fallisch A, Schellhase L, Fresko J, et al. Investigation on PEM water electrolysis cell design and components for a HyCon solar hydrogen generator. *Int J Hydrogen Energy*. 2017;42(19):13544–13553. doi:10.1016/J.IJHYDENE.2017.01.166
  270. Kaya MF, Demir N. Numerical investigation of PEM water electrolysis performance for different oxygen evolution Electrocatalysts. *Fuel Cells*. 2017;17(1):37–47. doi:10.1002/fuce.201600216
  271. Lædre S, Kongstein OE, Oedegaard A, Karoliussen H, Seland F. Materials for proton exchange membrane water electrolyzer bipolar plates. *Int J Hydrogen Energy*. 2017;2:2713–2723. doi:10.1016/j.ijhydene.2016.11.106
  272. Clarke RE, Giddey S, Badwal SPS. Stand-alone PEM water electrolysis system for fail safe operation with a renewable energy source. *Int J Hydrogen Energy*. 2010;35(3):928–935. doi:10.1016/j.ijhydene.2009.11.100
  273. Audichon T, Mayousse E, Napporn TW, Morais C, Comminges C, Kokoh KB. Elaboration and characterization of ruthenium nano-oxides for the oxygen evolution reaction in a proton exchange membrane water Electrolyzer supplied by a solar profile. *Electrochim Acta*. 2014;132:284–291. doi:10.1016/j.electacta.2014.03.141
  274. Rakousky C, Reimer U, Wippermann K, et al. Polymer electrolyte membrane water electrolysis: restraining degradation in the presence of fluctuating power. *J Power Sources*. 2017;342:38–47. doi:10.1016/j.jpowsour.2016.11.118
  275. Schalenbach M, Tjarks G, Carmo M, Lueke W, Mueller M, Stolten D. Acidic or alkaline? Towards a new perspective on the efficiency of water electrolysis. *J Electrochem Soc*. 2016;163(11):F1–F12. doi:10.1149/2.0271611jes
  276. Lamy C. From hydrogen production by water electrolysis to its utilization in a PEM fuel cell or in a SO fuel cell: some considerations on the energy efficiencies. *Int J Hydrogen Energy*. 2016;41(34):15415–15425. doi:10.1016/j.ijhydene.2016.04.173
  277. Khatib FN, Wilberforce T, Ijaodola O, et al. Material degradation of components in polymer electrolyte membrane (PEM) electrolytic cell and mitigation mechanisms: a review. *Renew Sustain Energy Rev*. 2019;111:1–14. doi:10.1016/J.RSER.2019.05.007
  278. Frensch SH, Serre G, Fouda-Onana F, et al. Impact of iron and hydrogen peroxide on membrane degradation for polymer electrolyte membrane water electrolysis: computational and experimental investigation on fluoride emission. *J Power Sources*. 2019;420:54–62. doi:10.1016/J.JPOWSOUR.2019.02.076
  279. Yamazaki S. Metalloporphyrins and related metallomacrocycles as electrocatalysts for use in polymer electrolyte fuel cells and water electrolyzers. *Coord Chem Rev*. 2018;373:148–166. doi:10.1016/J.CCR.2017.09.016
  280. Toghyani S, Fakhradini S, Afshari E, Baniasadi E, Abdollahzadeh Jamalabadi MY, Safdari Shadloo M. Optimization of operating parameters of a polymer exchange membrane electrolyzer. *Int J Hydrogen Energy*. 2019;44(13):6403–6414. doi:10.1016/J.IJHYDENE.2019.01.186
  281. Ueno A, Takane T, Ueno F. Study on degradation of electrolyte membrane for PEFC. *Procedia Struct Integr*. 2016;2:2323–2329. doi:10.1016/J.PROSTR.2016.06.291
  282. Haneda T, Akisawa A. Technological assessment of PEFC power generation system using by-product hydrogen produced from a caustic soda plant. *Int J Hydrogen Energy*. 2017;42(5):3240–3249. doi:10.1016/J.IJHYDENE.2016.10.142

283. Matsushima H, Ogawa R, Ueda M. Deuterium isotope separation by polymer electrolyte fuel cells connected in series. *Int J Hydrogen Energy*. 2019;44(29):15436-15440. doi:10.1016/J.IJHYDENE.2019.04.074
284. Nishimura A, Kamiya S, Okado T, Sato Y, Hirota M, Kolhe ML. Heat and mass transfer analysis in single cell of PEFC using different PEM and GDL at higher temperature. *Int J Hydrogen Energy*. 2019;44:29631-29640. doi:10.1016/J.IJHYDENE.2019.05.192
285. Ayers K. High efficiency PEM water electrolysis: enabled by advanced catalysts, membranes, and processes. *Curr Opin Chem Eng*. 2021;33:100719. doi:10.1016/j.coche.2021.100719
286. Minke C, Suermann M, Bensmann B, Hanke-Rauschenbach R. Is iridium demand a potential bottleneck in the realization of large-scale PEM water electrolysis? *Int J Hydrogen Energy*. 2021;46(46):23581-23590. doi:10.1016/j.ijhydene.2021.04.174
287. Böhm D, Beetz M, Gebauer C, et al. Highly conductive titania supported iridium oxide nanoparticles with low overall iridium density as OER catalyst for large-scale PEM electrolysis. *Appl Mater Today*. 2021;24:101134. doi:10.1016/j.apmt.2021.101134
288. Choi S, Shin SH, Lee DH, et al. Enhancing the durability of hydrocarbon-membrane-based polymer electrolyte water electrolysis using a radical scavenger-embedded interlocking interfacial layer. *J Mater Chem A*. 2022;10(2):789-798. doi:10.1039/D1TA08222A
289. Kellenberger A, Vaszilcsin N, Duca D, et al. Towards replacing titanium with copper in the bipolar plates for proton exchange membrane water electrolysis. *Materials (Basel)*. 2022;15(5):1628. doi:10.3390/ma15051628
290. Bellini M, Bösen J, Wörle M, et al. Remarkable stability of a molecular ruthenium complex in PEM water electrolysis. *Chem Sci*. 2022;13:3748-3760. doi:10.1039/D1SC07234J
291. Laurinavichene TV, Kosourov SN, Ghirardi ML, Seibert M, Tsygankov AA. Prolongation of H<sub>2</sub> photoproduction by immobilized, sulfur-limited *Chlamydomonas reinhardtii* cultures. *J Biotechnol*. 2008;134(3-4):275-277.
292. El-Emam RS, Özcan H. Comprehensive review on the technoeconomics of sustainable large-scale clean hydrogen production. *J Clean Prod*. 2019;220:593-609. doi:10.1016/j.jclepro.2019.01.309
293. Holladay JD, Hu J, King DL, Wang Y. An overview of hydrogen production technologies. *Catal Today*. 2009;139(4):244-260. doi:10.1016/J.CATTOD.2008.08.039
294. Licht S, Wang B, Mukerji S, Soga T, Umeno M, Tributsch H. Over 18% solar energy conversion to generation of hydrogen fuel; theory and experiment for efficient solar water splitting. *Int J Hydrogen Energy*. 2001;26(7):653-659. doi:10.1016/S0360-3199(00)00133-6
295. Sørensen B, Spazzafumo G. *Hydrogen and Fuel Cells: Emerging Technologies and Applications*. New York, NY: Academic Press; 2018.
296. Kosourov S, Murukesan G, Seibert M, Allahverdiyeva Y. Evaluation of light energy to H<sub>2</sub> energy conversion efficiency in thin films of cyanobacteria and green alga under photoautotrophic conditions. *Algal Res*. 2017;28:253-263. doi:10.1016/j.algal.2017.09.027
297. Nikolaidis P, Poullikkas A. A comparative overview of hydrogen production processes. *Renew Sustain Energy Rev*. 2017;67:597-611. doi:10.1016/j.rser.2016.09.044
298. Dawood F, Anda M, Shafiullah GM. Hydrogen production for energy: an overview. *Int J Hydrogen Energy*. 2020;45(7):3847-3869. doi:10.1016/j.ijhydene.2019.12.059
299. Laguna-Bercero MA. Recent advances in high temperature electrolysis using solid oxide fuel cells: a review. *J Power Sources*. 2012;203:4-16. doi:10.1016/J.JPOWSOUR.2011.12.019
300. David M, Ocampo-Martínez C, Sánchez-Peña R. Advances in alkaline water electrolyzers: a review. *J Energy Storage*. 2019;23:392-403. doi:10.1016/J.EST.2019.03.001
301. Turner J, Sverdrup G, Mann MK, et al. Renewable hydrogen production. *Int J Energy Res*. 2008;32(5):379-407. doi:10.1002/er.1372

**How to cite this article:** Caparrós Mancera JJ, Segura Manzano F, Andújar JM, López E, Isorna F. Sun, heat and electricity. A comprehensive study of non-pollutant alternatives to produce green hydrogen. *Int J Energy Res*. 2022;1-30. doi:10.1002/er.8505



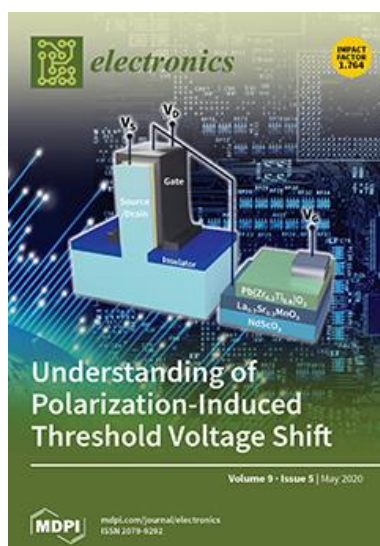
## ANEXO II. Resultados de investigación derivados del objetivo 2

### ANEXO II.A

#### An optimized balance of plant for a medium-size PEM electrolyzer: design, control and physical implementation

Caparros Mancera, J. J., Segura Manzano, F., Andújar, J. M., Vivas, F. J., & Calderón, A. J.

Publicado en:



Revista: Electronics

Editorial: MDPI

Editor Jefe: Prof. Dr. Flavio Canavero

Referencia: Volumen 9

Año: 2020

DOI: <https://doi.org/10.3390/electronics9050871>

| Categoría                             | Ranking de revistas / Total de revistas | Cuartil |
|---------------------------------------|-----------------------------------------|---------|
| Computer Science, Information Systems | 93/161                                  | Q3      |
| Engineering, Electrical & Electronic  | 145/273                                 | Q3      |
| Physics, Applied                      | 88/160                                  | Q3      |
| Índice de Impacto (2020)              | 2.397                                   |         |
| Citas                                 | 44                                      |         |





*electronics*



## Article

---

# An Optimized Balance of Plant for a Medium-Size PEM Electrolyzer: Design, Control and Physical Implementation

---

Julio José Caparrós Mancera, Francisca Segura Manzano, José Manuel Andújar, Francisco José Vivas and Antonio José Calderón

## Special Issue

Intelligent Modelling and Control in Renewable Energy Systems

Edited by

Prof. Dr. José Manuel Andújar Márquez, Dr. Juan M. Enrique and Dr. Borja Millán



<https://doi.org/10.3390/electronics9050871>



Article

# An Optimized Balance of Plant for a Medium-Size PEM Electrolyzer: Design, Control and Physical Implementation

Julio José Caparrós Mancera <sup>1,\*</sup> , Francisca Segura Manzano <sup>1</sup> , José Manuel Andújar <sup>1</sup> ,  
Francisco José Vivas <sup>1</sup> and Antonio José Calderón <sup>2</sup>

<sup>1</sup> Department of Electronics Engineering, Computer Systems and Automatic, University of Huelva, Campus El Carmen, 21071 Huelva, Spain; francisca.segura@diesia.uhu.es (F.S.M.); andujar@diesia.uhu.es (J.M.A.); francisco.vivas@diesia.uhu.es (F.J.V.)

<sup>2</sup> Electronics Engineering and Automatic, University of Extremadura, Department of Electrical, Campus Universitario, 06006 Badajoz, Spain; ajcalde@unex.es

\* Correspondence: julio.caparros@diesia.uhu.es; Tel.: +34-669-220-871

Received: 30 April 2020; Accepted: 21 May 2020; Published: 24 May 2020



**Abstract:** The progressive increase in hydrogen technologies' role in transport, mobility, electrical microgrids, and even in residential applications, as well as in other sectors is expected. However, to achieve it, it is necessary to focus efforts on improving features of hydrogen-based systems, such as efficiency, start-up time, lifespan, and operating power range, among others. A key sector in the development of hydrogen technology is its production, renewable if possible, with the objective to obtain increasingly efficient, lightweight, and durable electrolyzers. For this, scientific works are currently being produced on stacks technology improvement (mainly based on two technologies: polymer electrolyte membrane (PEM) and alkaline) and on the balance of plant (BoP) or the industrial plant (its size depends on the power of the electrolyzer) that runs the stack for its best performance. PEM technology offers distinct advantages, apart from the high cost of its components, its durability that is not yet guaranteed and the availability in the MW range. Therefore, there is an open field of research for achievements in this technology. The two elements to improve are the stacks and BoP, also bearing in mind that improving BoP will positively affect the stack operation. This paper develops the design, implementation, and practical experimentation of a BoP for a medium-size PEM electrolyzer. It is based on the realization of the optimal design of the BoP, paying special attention to the subsystems that comprise it: the power supply subsystem, water management subsystem, hydrogen production subsystem, cooling subsystem, and control subsystem. Based on this, a control logic has been developed that guarantees efficient and safe operation. Experimental results validate the designed control logic in various operating cases, including warning and failure cases. Additionally, the experimental results show the correct operation in the different states of the plant, analyzing the evolution of the hydrogen flow pressure and temperature. The capacity of the developed PEM electrolysis plant is probed regarding its production rate, wide operating power range, reduced pressurization time, and high efficiency.

**Keywords:** hydrogen production; PEM electrolyzer; balance of plant; design; control; experimental test

## 1. Introduction

The understanding of energy consumption is changing in a society with demands for more sustainable energy, where energy policies carried out by governments and companies are creating a growing social consciousness. In this sense, renewable energies are a fundamental pillar in the compulsory (i.e., that the Earth cannot wait for) energy transition from fossil fuels to renewable

sources [1]. Having said that, the immediacy and security of the fossil fuels to guarantee the energy needs in any part of the world and under any circumstance need to be beaten with rationality. Except in very few parts of the world, it is rare that a single renewable source (wind, solar, geothermal, tidal, etc.) can meet the needs of a community. Therefore, the solution is to carry out an amalgamation of renewable energies, looking for the synergy between them that can assure production and demand all the time [2]. In this scenario, hydrogen can play a pivotal role. Through an electrolyzer (hydrogen production) and fuel cells (electricity generation from hydrogen) integrated into renewable energy-based systems, energy demands can be met on a circular greenway (Figure 1) [3].

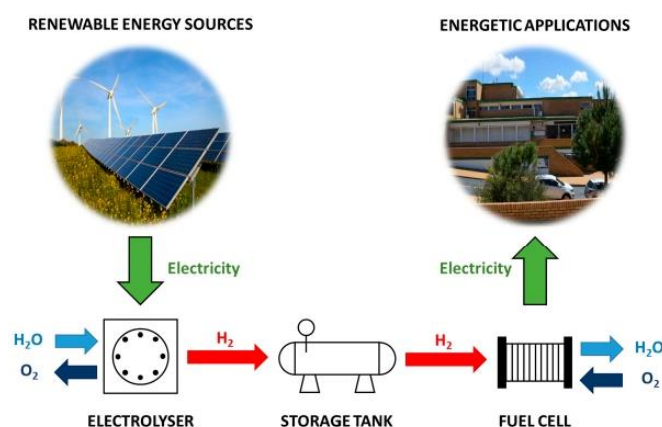


Figure 1. Use of hydrogen as energy vector.

Regarding hydrogen production, various proposals can be found in the recent scientific literature on PEM electrolyzers, specifically when it comes to approaching balance of plant (BoP) design.

In 2011, Balaji et al. proposed an electrolysis plant for portable applications [4]. The result was a low production electrolyzer with  $0.08 \text{ Nm}^3/\text{h}$  of hydrogen at 382 W of power consumption and an efficiency of 77.48%. Since the objective of this design is its mobility, it has a highly reduced BoP. The water management contains a tank that works as a filling tank as well as an oxygen separator. In the hydrogen production subsystem, there is a drying stage, made up of two silica gel desiccants that are alternated by electro valves, before reaching the storage tank. In terms of BoP, the system lacks a water filtering system, as well as a separation and venting system for the water that can condense along with the hydrogen produced.

A hydrogen-based system with higher capacity is presented in [5] by means an electrolyzer of 1 kWe (the term kWe is referring to consumed electrical power), and  $0.3 \text{ Nm}^3/\text{h}$ , which focuses its study on the relationship between temperature and flow rate to obtain a system efficiency of 65% at  $40^\circ\text{C}$ . The water subsystem in the BoP has a tank that includes the corresponding cooling system, an injection pump, and flow regulators through manual valves. In the hydrogen production subsystem of the BoP, there is an oxygen separator that returns the water to the system and works as a water inlet tank. The system also includes two gas separator tanks that act as refrigeration and drying system of the produced hydrogen.

An electrolyzer for direct coupling to photovoltaics is studied in [6]. The study focuses on finding the best relationship between the number of cells and control technique on photovoltaic panels, to achieve a hydrogen production rate of  $0.48 \text{ Nm}^3/\text{h}$  with 11 cells, and power consumption of 2.25 kWe. In the BoP design, the water comes directly from the oxygen separator tank, which has external cooling and an injection pump to the stack. The hydrogen goes into an accumulator as the only component prior to storage, which has its own refrigeration and acts as a pressure separator. The water obtained in the drying process is not injected into the oxygen separator, but is sent to the water tank that acts



as refrigeration, and has its own filtering system. Then, water must be taken from this refrigeration tank before starting-up the equipment, and there is no way for direct injection. This implies that the water that reaches the stack could be contaminated, as it does not have a deionizer system for the stack inlet water.

Looking for advanced developments with a higher hydrogen production rate, Kosonen et al. provide in [7] a 1 Nm<sup>3</sup>/h electrolyzer that consumes 4.5 kWe, with an efficiency of around 78%. The system has a large number of cells (66 cells) and a fairly simplified BoP. The water comes directly from the local water network, and goes through a deionizer, while the hydrogen production goes through a drying unit that lowers the temperature to −70 °C, since the system stores hydrogen in a Nordic location.

The electrolyzer presented in [8] is made from two stacks with 48 cells each, producing 5 Nm<sup>3</sup>/h, at 27 kWe. The efficiency is estimated theoretically at 99%. Although these two stacks-based designs claim high hydrogen production rates, for the electrolyzer implementation there is required complex and bulky BoP.

An electrolysis plant that offers a hydrogen production rate of tens Nm<sup>3</sup> is presented in [9]. In this case, the stack technology is based on cells similar to PEM electrolyzer proposed in this paper. With an active area of 290 cm<sup>2</sup>, stack made up of 60 cells, it provides 10 Nm<sup>3</sup>/h at 46 kWe. The BoP contains an oxygen separator tank that works as a water filling tank and stack inlet water feed. The water flow is guaranteed by a pump, along with a filtering system. The hydrogen produced passes through a gas separator. A single cooling system provides the heat exchange for the water and the cooling of the hydrogen, with which the humidity is separated, and when it reaches a suitable level it is injected directly into the stack water feed. In the same operating range, Stansberry et al. developed in [10] another 10 Nm<sup>3</sup>/h electrolyzer, at 60 kWe and overall efficiency of 56% due to a heavy BoP implementation (drying units and chiller).

Finally, a larger PEM electrolyzer designed for hydrogen refueling stations and big energy storage systems is discussed in [11]. In this case, the electrolyzer is able to produce up to 500 Nm<sup>3</sup>/h, with a current density of 30 kA/m<sup>2</sup>. According to the analyzed data of the BoPs of the proposals found in the scientific literature, Table 1 shows a qualitatively comparison of the subsystems and their elements. Here it is verified how the developed BoP in this paper contains elements of large-scale and moderate-consumption systems. Therefore, it can be seen that the proposal BoP improves previous solutions by adding elements for better water filtering, such as low pressure separator (LPS), two phase filtering and recirculation filtering, as well as better hydrogen drying, adding LPS, a pressure swing adsorption (PSA) dryer (which does not require consumption like temperature swing adsorption (TSA) dryers), and redesigning the order of the elements by cooling before the high pressure separator (HPS). In addition to this novel proposal, a differentiating feature of this paper is that all the elements are described in detail in next sections, both in technical characteristics and in their exact connection, something that does not occur as precisely in the previous proposals [4–10].

In order to clearly point out the novelty of this article, Table 2 compares the developed electrolyzers in the analyzed works, from their technical specifications, with the one proposed in our research and presented in this paper (hydrogen production rate of 2.22 Nm<sup>3</sup>/h, at 10 kWe and stack efficiency between 77% and 91%).

Table 2 shows that the authors' proposal provides a mid-range production, with a fairly low electrical consumption. This is because the design is based on supplying the stack a high electrical current, up to 900 A; optimizing the relationship between hydrogen production and electricity supply. To achieve this design, cells from larger-scale electrolyzers are used, similar to Reference [6], consisting of a stack of 60 cells of 290 cm<sup>2</sup>. The design proposed by authors only requires 6 cells of 300 cm<sup>2</sup> to provide a 50% higher current density, despite having a similar cell active area. The current density of 3 A/cm<sup>2</sup> also differentiates the proposed design, since typical current density reviewed in the literature ranges from 1 A/cm<sup>2</sup> to 2 A/cm<sup>2</sup>. This depends on the maximum cell current and the active cell area, and it's limited by these factors. Regarding the

hydrogen pressure, the developed electrolyzer is capable of supply hydrogen up to 40 bar without the need of a compressor. As can be seen, this capability from the developed electrolyzer optimizes the auxiliary consumption, removing any compressor power requirement, which obviously increases the total efficiency. Additionally, a significant difference between the proposed BoP regarding the literature review lies in the hydrogen cooling being placed just at the stack hydrogen outlet. Therefore, in the authors' proposal, the first gas separator stage, included in all the revised works, receives more condensed water, so the hydrogen drying is more efficient from its first phase.

Therefore, the novelty of the proposed PEM electrolyzer is characterized by its mid-range production at optimized consumption, high current density with a low number of cells, high pressure without the need of compressors, and a BoP that optimizes the hydrogen cooling and drying stages. The complete design of the proposed BoP, as well as the characteristics of the stack and the electrolyzer are detailed in the following sections.

**Table 1.** Qualitative comparison of proposed polymer electrolyte membrane (PEM) electrolyzer with previous scientific works.

|                         | Water Subsystem                                                                                                          | Hydrogen Subsystem                                                   | Cooling Subsystem                                   | Control System                                                                                      | Advantages                                                                                                                                                                                         | Weaknesses                                                                            |
|-------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Authors Proposal</b> | Oxygen separator tank, water tank, injection pump, recirculation pump, deionizer two phase filter, recirculation filter. | HPS <sup>(1)</sup> , LPS <sup>(2)</sup> , PSA <sup>(3)</sup> dryers. | Water and hydrogen heat exchangers with dry cooler. | Water: conductivity, flow, level, temperature, pressure.<br>Hydrogen: level, pressure, temperature. | Laboratory didactic design with a mid-size scale.<br>Optimized BoP with low consumption.<br>Hydrogen cooling before HPS <sup>(1)</sup><br>LPS <sup>(2)</sup> included<br>Two water filters systems | Higher scale.<br>Reduced size.                                                        |
| [4]                     | Oxygen separator tank.                                                                                                   | Two silica desiccant dryers.                                         | -                                                   | Water: level, purity.<br>Oxygen: sensor.<br>Hydrogen: humidity, pressure.                           | Portable design.                                                                                                                                                                                   | Water is not filtered. No pressure separator.                                         |
| [5]                     | Oxygen separator tank, water tank, refilling pump, water pump.                                                           | HPS <sup>(1)</sup> , buffer.                                         | Water electric heater.                              | Water: level, pressure, temperature.<br>Hydrogen: level, pressure, temperature.                     | Compact design.                                                                                                                                                                                    | Water is not filtered. Only HPS <sup>(1)</sup> as drying stage.                       |
| [6]                     | Oxygen separator tank, injection pump, external water tank.                                                              | HPS <sup>(1)</sup> .                                                 | Water, oxygen and hydrogen heat exchangers.         | Pre-adjusted. No controller.                                                                        | PV <sup>(5)</sup> direct coupling.                                                                                                                                                                 | Water is not filtered and has no direct injection. Lack of automated process control. |
| [7]                     | Water deionizer.                                                                                                         | Drying unit to −70 °C                                                | Hydrogen cooling.                                   | Water: conductivity, flow, pressure, temperature.<br>Hydrogen: pressure, temperature.               | Nordic conditions.                                                                                                                                                                                 | It depends on the local water network purity.                                         |
| [8]                     | Oxygen separator tank, water recirculation filtering, recirculation pump.                                                | HPS <sup>(1)</sup> , TSA <sup>(4)</sup> dryers.                      | Water refrigeration.                                | Hydrogen: pressure, temperature.                                                                    | Semi-industrial scale.                                                                                                                                                                             | TSA <sup>(4)</sup> consumption.                                                       |
| [9]                     | Oxygen separator tank, water pump, filtering system.                                                                     | HPS <sup>(1)</sup> .                                                 | Water stack cooling.                                | Not described.                                                                                      | High production.                                                                                                                                                                                   | Only one drying stage for high production.                                            |
| [10]                    | Oxygen separator tank, water tank, injection pump, circulation pump.                                                     | HPS <sup>(1)</sup> , PSA <sup>(3)</sup> dryer.                       | Water and hydrogen heat exchangers.                 | -                                                                                                   | High production.<br>Controller integrated with renewable sources.                                                                                                                                  | Auxiliaries in BoP with high power consumption involves low efficiency.               |

<sup>(1)</sup> High pressure separator; <sup>(2)</sup> low pressure separator; <sup>(3)</sup> pressure swing adsorption; <sup>(4)</sup> temperature swing adsorption; <sup>(5)</sup> photovoltaic.



**Table 2.** Comparison of the findings of the proposed research with previous works.

|                         | Production Rate (Nm <sup>3</sup> /h) | Power (kWe) | Efficiency (%)                               | Cells | Cell Area (cm <sup>2</sup> ) | Cell Voltage (V) | Current (A) | Current Density (A/cm <sup>2</sup> ) | Maximum Pressure (bar) |
|-------------------------|--------------------------------------|-------------|----------------------------------------------|-------|------------------------------|------------------|-------------|--------------------------------------|------------------------|
| <b>Authors Proposal</b> | 2.22                                 | 10          | 77–91 <sup>(2)</sup><br>52–61 <sup>(3)</sup> | 6     | 300                          | 1.94             | 900         | 3                                    | 40                     |
| [4]                     | 0.08                                 | 0.382       | 77 <sup>(2)</sup>                            | 2     | 100                          | 1.91             | 100         | 1                                    | 5                      |
| [5]                     | 0.3                                  | 1           | 86 <sup>(2)</sup><br>65 <sup>(3)</sup>       | 10    | 100                          | 2                | 50          | 0.5                                  | 6                      |
| [6]                     | 0.48                                 | 2.25        | 99 <sup>(1)</sup>                            | 11    | 50                           | 1.94             | 105         | 2                                    | 1                      |
| [7]                     | 1                                    | 4.5         | 76–80 <sup>(2)</sup>                         | 33    | 69                           | 1.93             | 70          | 1                                    | 40                     |
| [8]                     | 5                                    | 27          | 99 <sup>(1)</sup>                            | 96    | 130                          | 2.35             | 119.6       | 0.92                                 | 13                     |
| [9]                     | 10                                   | 46          | 100 <sup>(1)</sup>                           | 60    | 290                          | 1.84             | 414.7       | 1.43                                 | 35                     |
| [10]                    | 10                                   | 60          | 72 <sup>(2)</sup><br>56 <sup>(3)</sup>       | 65    | 214                          | 2.15             | 410         | 1.92                                 | 34.5                   |

<sup>(1)</sup> Estimated efficiency. It is not an experimental value; <sup>(2)</sup> stack efficiency; <sup>(3)</sup> system efficiency.

This paper continues and considerably expands previously developed research [12] and contributes to hydrogen technology implantation into the energy industrial sector, with the design, experimentation and real implementation of a medium-size proton exchange membrane (PEM) electrolyzer for hydrogen production. After the design of the BoP, an exhaustive control system is developed to test the working conditions that will allow the PEM electrolyzer to produce hydrogen in a safe and efficient way. The aim of this research is to find an equilibrated solution between minimal BoP and correct performance, always into safety conditions of hydrogen generation. Additionally, although previous studies have been conducted in the simulation and experimental testing of PEM electrolyzers as power-hardware-in-loop (PHIL) simulators [13], dSPACE Hardware-in-the-Loop simulators [14], multiphysics simulators [15], dynamic simulators based on MATLAB [16] and mathematical dynamic Simulink simulators [17], this development is oriented to the use of software tools based on totally integrated automation logic. Therefore, it includes the logic control design, necessary for the safe and effective performance of the plant, with the experimental tests to evaluate operation parameters, a monitoring environment, and quality testing.

The paper is organized as follow: Section 2 explains material and methods used to develop the research, including a description of PEM electrolysis technology: main features and highlights. Next, a detailed description of the design, the developed control logic and implementation is offered in Section 3. Section 4 brings together the experimental results, discussed below in Section 5. Finally, the overall conclusions are reflected in Section 6.

## 2. Materials and Methods

### 2.1. PEM Electrolysis Technology

PEM technology replaces the liquid electrolyte, typical from the alkaline electrolysis, by a solid polymer electrolyte, which selectively conducts positive ions such as protons. This technology improves current density, energy efficiency, and dynamic operation [18]. The protons participate in the water-splitting reaction instead of hydroxide, creating a locally acidic environment in the cell [19]. In PEM electrolysis (Figure 2), electrodes are in contact with the solid polymer electrolyte, usually Nafion. Bipolar plates are also typically added between the solid electrolyte and the electrodes, made of platinum for the cathode and iridium for the anode, with the aim of adding resistance to corrosion [20], produced during the uncontrolled polarity of the cells and fluctuating charges. PEM electrolyzers can normally reach a current density up to 2 A/cm<sup>2</sup>, the polymer electrolyte membrane guarantees a low gas crossover, allowing the PEM electrolyzers to work under a lower partial load range (0–10%), and it can have a compact design. This allows the obtaining of high enough operating pressures (30–40 bar), as an effect of the electrochemical compression in PEM technology, [21], to directly fill the pressure hydrogen storage tanks [19].

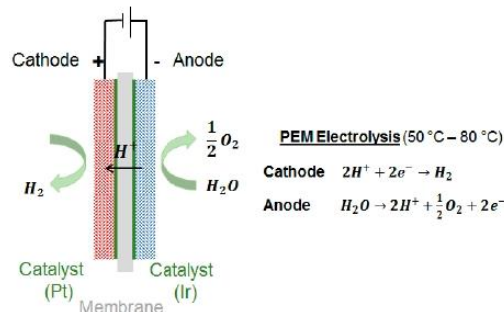


Figure 2. PEM electrolytic cell.

Additionally, in terms of corrosion, although it is not critical in PEM technology, poisoning by foreign ions appears and thus it has to be highly considered. The water can be easily contaminated by the impurities it contains, as well as by the corrosion produced in the metallic components of the system, such as the water pipes or even the stack components themselves. This poisoning will result in an increase in the cell cathodic overvoltage and a reduction in operating performance [22], in addition to affecting the membrane in a reduction of its proton conductivity. These are the reasons why an exhaustive design and control of the BoP (involving water management, conductivity, and purity) is important to make PEM electrolysis technology become a competitive hydrogen production option [23].

## 2.2. Previous Design Considerations

The goal of this research is to develop a PEM electrolyzer capable of producing more than 2 Nm<sup>3</sup>/h with a maximum operating pressure of 40 bar, and that consumes a maximum power of 10 kWe. For this purpose, the cell used for the electrolyzer stack is a 300 cm<sup>2</sup>-cell from GINER® (Newton, MA, USA).

The cells provide a maximum hydrogen production of 0.37 Nm<sup>3</sup>/h, then the design will require  $N_{cells} = 6$ , Equation (1):

$$N_{cells} = \frac{\text{Stack hydrogen production rate}}{\text{Cell hydrogen production rate}} \quad (1)$$

where:

$N_{cells}$  is the stack cells number

Cell hydrogen production rate is 0.37 Nm<sup>3</sup>/h

Stack hydrogen production rate is 2.22 Nm<sup>3</sup>/h

From the electrolysis reaction, Equation (2), it is possible to calculate the mass balance, Equation (3), and the volume of hydrogen and oxygen produced with 1 L of water, Equation (4). As the electrolyzer design has to provide a hydrogen production of 2.22 Nm<sup>3</sup>/h, Equation (5) shows that 1.79 L/h of water will be consumed by the proposed stack in the electrolysis process:



$$18 \text{ g/mol } (H_2O) \rightarrow 2 \text{ g/mol } (H_2) + 0.5 \cdot 32 \text{ g/mol } (O_2) \quad (3)$$

$$1 \text{ l } (H_2O) \rightarrow 1.235 \text{ Nm}^3 (H_2) + 0.595 \text{ Nm}^3 (O_2) \quad (4)$$

$$1.79 \text{ l/h } (H_2O) \rightarrow 2.22 \text{ Nm}^3/\text{h } (H_2) + 1.07 \text{ Nm}^3/\text{h } (O_2) \quad (5)$$

The stack power consumption can be calculated from Equation (6), resulting in  $P_{stack} = 10.47 \text{ kW}$

$$P_{stack} = N_{cells} \cdot V_{BOL} \cdot I_{stack} \quad (6)$$

where:

$P_{stack}$  is the stack power consumption

$N_{cells}$  is the cells number (6 in this case)

$V_{BOL}$  is the cell voltage at the beginning of life (1.94 V)

$I_{stack}$  is the stack current for maximum hydrogen production (900 A)

### 2.3. Equipment Selection

From the previous design consideration, Table 3 summarizes the selection criteria and the main technical characteristics of the equipment selected for the implementation of the BoP for the PEM electrolyzer. All the elements have been selected after a careful market sounding, looking for tested equipment from warranty companies. The selection criteria and other considered models are also shown in Table 3.

**Table 3.** Balance of plant (BoP) implementation. Technical characteristics and selection criteria.

| Component                         | Manufacturer Model                                                    | Main Characteristics                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | Selection Criteria                                                                                                                                                                         |
|-----------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| PEM stack                         | GINER® Merrimack stack                                                | H <sub>2</sub> production (Max): 2.22 Nm <sup>3</sup> /h<br>Current density range: 300–3000 mA/cm <sup>2</sup><br>Current (Max): 900 A<br>Maximum H <sub>2</sub> operating pressure: 40 bar<br>Maximum operating temperature: 70 °C<br>Cell voltage: 1.94 V (BOL <sup>(1)</sup> )-2.40 V (EOL <sup>(2)</sup> )<br>Cell dimensions: Ø 352.44 mm<br>Number of cells: 6 | 1. High operating temperatures.<br>2. It minimizes the size of heat exchangers.<br>3. High operating pressures can avoid the need for post electrolysis compression equipment.<br>4. Cost. |
| DC power supply                   | Green Power® (Beijing, China)<br>IGBT Power Supply GA-1000 A/15 V-STA | Rated output: 1000 A/15 V<br>Input line voltage: 380 V                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 1. It optimizes the current density up to 3 A/cm <sup>2</sup> .<br>2. Air cooling reduces auxiliary consumption.                                                                           |
| Injection pump                    | LAMMERS® (Rheine, Germany)<br>D-45432                                 | Power: 0.12 kW<br>Flow rate: 1.36 L/min<br>Weight: 4 kg<br>IP56                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 1. Low power consumption.<br>2. Adjustable flow.                                                                                                                                           |
| Recirculation pump                | LOWARA® (Rye Brook, NY, USA)<br>1HM07505T5RVBE                        | Power: 0.48 kW<br>Flow rate: 16.67 L/min<br>Horizontal model<br>Stainless steel (AISI 304)<br>Weight: 10 kg<br>IPX5                                                                                                                                                                                                                                                  | 1. Compact design.<br>2. Optimal relation between flow range and power consumption.<br>3. Manufacturing material not contaminate water.                                                    |
| DI <sup>(3)</sup> water handling  | Wasserlab® (Barbatáin, Spain)<br>SACI001                              | Type I and Type II filtering                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 1. Filtering in two stages reduces the cost of consumables.<br>2. Total control of parameters.<br>3. Preventive maintenance.                                                               |
| H <sub>2</sub> HPS <sup>(4)</sup> | Custom made                                                           | Valco® (Nerviano, Italy) level sensors                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | Compact size with ATEX <sup>(6)</sup> sealing.                                                                                                                                             |
| H <sub>2</sub> LPS <sup>(5)</sup> | Custom made                                                           | Valco® level sensors                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | Compact size with ATEXsealing.                                                                                                                                                             |
| H <sub>2</sub> dryer              | Custom made                                                           | Pressure drying                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | Compact size. PSA <sup>(7)</sup> technology.                                                                                                                                               |
| O <sub>2</sub> separator          | Custom made                                                           | Valco® level sensors                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | High water capacity in vertical design.                                                                                                                                                    |

<sup>(1)</sup> Beginning of life; <sup>(2)</sup> end of life; <sup>(3)</sup> deionized; <sup>(4)</sup> high pressure separator; <sup>(5)</sup> low pressure separator; <sup>(6)</sup> atmosphere explosive (devices intended for use in explosive atmospheres); <sup>(7)</sup> pressure swing adsorption.

Figure 3 shows a block diagram describing the PEM electrolysis process of the developed electrolyzer. The elements in the photos are the ones actually implemented. Deionized (DI) water is fed to the electrolyzer stack from a DI water handling unit. When power is supplied to the electrolyzer stack, hydrogen and oxygen gases are generated in it. Oxygen is passed through an O<sub>2</sub>-phase separator where it is separated and the water is returned to the DI handling unit. From here, using a low-pressure water pump (or a high-pressure water pump for balanced pressure applications), DI water is injected into the stack. Regarding the hydrogen line, it is passed through a hydrogen gas-phase separator. The H<sub>2</sub>



gas-phase separator removes water that is electro-osmotically transported through the PEM stack during the electrolysis process. The hydrogen is then passed through a hydrogen dryer. Throughout all the hydrogen line, the wastewater is collected and reused. Finally, the produced  $H_2$  usually goes to a storage tank. Regarding the produced  $O_2$ , it can be vented through the vent unit (as in this case) or it can be used to any application.

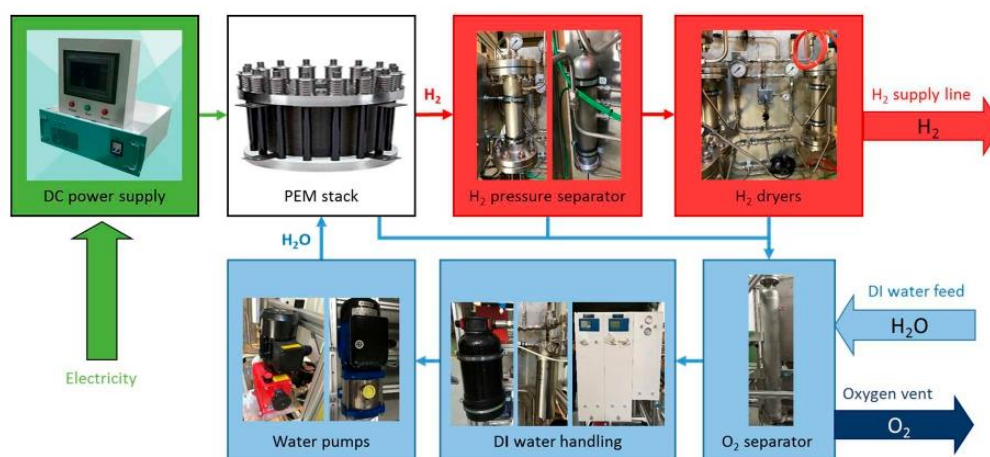


Figure 3. Block diagram of PEM electrolysis process.

Following Figure 3, the PEM electrolysis process is completed with the two primary elements, DI water on the one hand and electricity through a DC power supply on the other.

Regarding general operation, when power is applied to the stack, the water supply through it must be guaranteed at all times; the lack of water will damage the stack. The water flow rate must be set well above the stoichiometric rate at all times as it also serves to remove excess heat from the stack. Additionally, during operation, hydrogen (cathode) pressure should be above that of the water (anode) pressure (see Figure 2). The stack must operate at a hydrogen pressure of at least a 0.068 bar above the water pressure. This is to ensure that hydrogen can be detected in the water/oxygen outlet in the event a membrane is breached (membrane failure). This will normally happen in the case of correct performance, because the pressure of the water hardly requires a value of between 1 bar and 2 bar, while the hydrogen will quickly increase its pressure to reach high pressure in a few minutes, as shown in the experimental results.

Then, according to operation description, it can be deduced that in PEM electrolysis it is very important to ensure specific water conditions as well as safe hydrogen production conditions. Therefore, the correct design of the BoP is crucial to achieve a reliable implementation and an optimal electrolyzer operation [24].

To ensure a correct performance, a sophisticated control subsystem is also required. This includes sensors, actuators, and the controller. Table 4 describes the technical characteristics of the main actuators (electrovalves) and transmitters, such as of transducers level, temperature, conductivity, flow and pressure, as well as voltage and current sensors used for the implementation of the PEM electrolysis plant. Table 5 describes the main characteristics of the electrolyzer controller. The chosen controller has been the well-known Siemens® S7-1200 PLC (Munich, Germany) because it is an industrial tested platform, robust and very suitable for this application.

Finally, with respect to automation software, those presents in the Siemens® TIA Portal have been used both in PLC programming and in SCADA (supervisory control and data acquisition) software implementation.



**Table 4.** Sensors and actuators technical characteristics.

| Component            | Manufacturer Model                                                     | Main Characteristics                                                       |
|----------------------|------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|
| Electro-Valves       | Parker® (Cleveland, OH, USA)                                           | Voltage: 24 V                                                              |
| Level                | Valco®                                                                 | Oxygen separator: 3 levels<br>HPS: 3 levels<br>LPS: 2 levels               |
| Temperature          | RS Pro® (Corby, UK)                                                    | Type: Pt100                                                                |
| Conductivity         | Metler Toledo® (Columbus, OH, USA)                                     | Processor: M200 ¼ DIN<br>Sensor: UniCond<br>Range: 0.01–10 µS/cm           |
| Flow                 | REMAG VISION® (Milwaukee, WI, USA) 2008                                | Flow rate: 1–25 L/min                                                      |
| Pressure transmitter | Baumer® (Frauenfeld, Switzerland) Y913                                 | Pressure range: 0–25 bar<br>Output signal: 4–20 mA                         |
| Pressure switches    | Baumer® RP2Y                                                           | Pressure range: 1–30 bar                                                   |
| Voltage              | Phoenix® (Blomberg, Germany)<br>Contact MINI MCR-SL-U-UI-NC<br>2865007 | Input signal: 0–24 V/0–30 V<br>Output signal: 0–10 V/0–5 V/0–20 mA/4–20 mA |
| Current              | LEM® (Geneva, Switzerland) HAT<br>1200-S                               | Primary nominal current: 1200 A<br>Output signal: ±4 V                     |

**Table 5.** Controller technical characteristics. Siemens® S7-1200 PLC.

| Module                           | Series    | Model              | Signals                  | Notes      |
|----------------------------------|-----------|--------------------|--------------------------|------------|
| CPU                              | CPU 1214C | 6ES7214-1AG40-0XB  | DI(14), DO(10),<br>AI(2) | DC/DC/DC   |
| Digital inputs                   | SM 1221   | 6ES7221-1BF32-0XB0 | DI(8)                    | DC         |
| Digital outputs                  | SM 1222   | 6ES7222-1BH32-0XB0 | DO(16)                   | DC         |
| Digital outputs                  | SM 1222   | 6ES7222-1BF32-0XB0 | DO(8)                    | DC         |
| Analog inputs                    | SM 1231   | 6ES7231-4HF32-0XB0 | AI(8)                    | 13 bits    |
| Analog inputs/outputs            | SM 1234   | 6ES7234-4HE32-0XB0 | AI(4), AO(2)             | 13/14 bits |
| Resistance temperature detectors | SM 1231   | 6ES7231-5PF32-0XB0 | RTD(8)                   | 16 bits    |

### 3. Design and Implementation of the BoP

Going into the blocks of Figure 3, the five subsystems that makes up the BoP and their key parts are the following:

- Stack power supply subsystem: AC/DC rectifier, DC voltage transducer and DC current transducer.
- Water management subsystem: deionized water circulation system (two phase filter and recirculation filter), inlet water tank, oxygen separator tank, injection pump, recirculation pump, piping, valves and instrumentation.
- Hydrogen production subsystem: hydrogen processing: PSA dryers, high pressure separator (HPS), low pressure separator (LPS) tubing, and valves, and instrumentation.
- Cooling subsystem: plate heat exchanger, dry cooler, cooling pump, valves and instrumentation.
- Control subsystem: receives information from sensors and defines operation mode over actuators according to optimal operation and safety requirements.

Next, a solution for the design, implementation, and control of the BoP of the proposed PEM electrolyzer in the research is developed.

### 3.1. BoP Design

The subsystems and their elements making up the BoP are outlined in Figure 4: the stack power supply in green, water subsystem in blue, hydrogen subsystem in red, cooling subsystem in orange and control subsystem in grey.

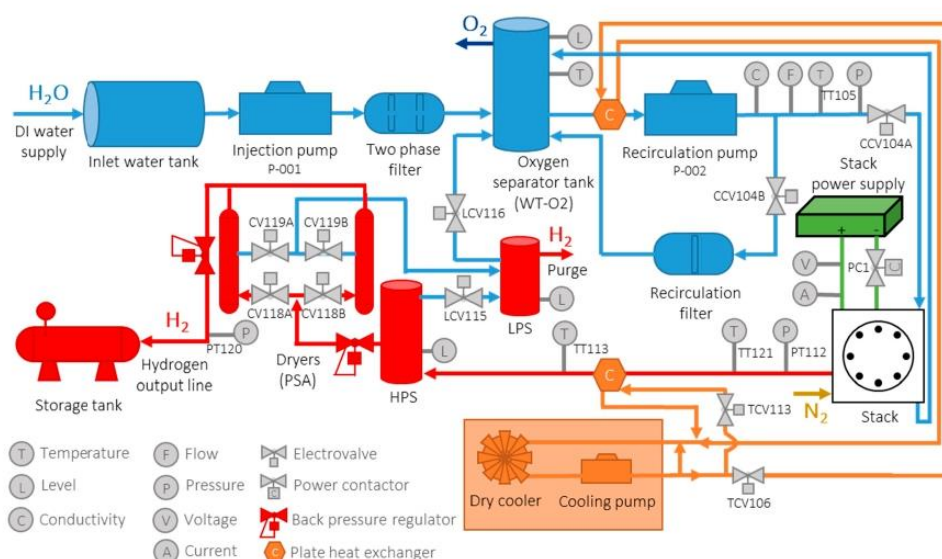


Figure 4. Balance of plant (BOP) of the developed PEM electrolyzer.

#### 3.1.1. Stack Power Supply Subsystem

The stack power supply subsystem (in green) is responsible for providing the necessary direct current for trigger the electrolysis process that produces the hydrogen. Since the electrolyzer is operated at high power, and with very high-value currents (up to 900 A), current (A) and voltage (V) sensors are needed to continuously monitor the electrical supply to the stack. In addition, a power contactor (PC1) is incorporated, to guarantee safe operation, both in production situations and in the event of an emergency stop.

#### 3.1.2. Water Management Subsystem

The water management subsystem (in blue) starts acquiring water from a DI water tank, which is convenient to have low conductivity and to ensure a longer stack lifespan. Once the water has been introduced into the system, an injection pump (P-001) is used to ensure an adequate input flow into the system. After passing through the injection pump, the water is circulated through a two-phase filter to give it a low conductivity. Otherwise, the PEM stack could be critically impaired. In the first phase, it is obtained a Type II conductivity (ASTM Standards for Laboratory Reagent Water (ASTM D1193-91)) ( $<1 \mu\text{Scm}^{-1}$ ) and, in the second phase, the conductivity level drops to the Type I value ( $<0.056 \mu\text{Scm}^{-1}$ ).

After the filtering stage, the water is introduced into an oxygen separator tank that has a triple function: (1) to be a buffer with the aim to adjust the water flow inside the circuit, (2) to act as a sink that collects all the wastewaters, and (3) to separate the oxygen from the water. From the oxygen separator tank, the water continues its flow to the water-control and recirculation phase. The recirculation pump (P-002) regulates the water flow after the oxygen separator tank, and the sensors' line is used by the controller to have information of all critical water parameters, such as temperature (T), pressure (P), flow (F) and conductivity (C) before being injected into the PEM stack.

The recirculation line is proposed as a means to correct the conductivity of the water; in case it is not within the allowed range.

### 3.1.3. Hydrogen Production Subsystem

The hydrogen production subsystem (in red) must be carefully designed to guarantee all the safety parameters, as well as the correct hydrogen drying, eliminating the humidity that it may contain, sending the extracted water to the oxygen separator tank. For this purpose, it can be seen in Figure 4 that the PEM stack output is connected to the HPS. Once a high humidity gradient is reached in the HPS, this allows the wet hydrogen to flow (dirty hydrogen) into the LPS. Here, the hydrogen that can be mixed into the atmosphere is released, and the wastewater is sent to the oxygen separator tank. By contrast, the dry hydrogen (clean hydrogen) from the high-pressure separator, continues to the drying stage. The drying stage is based on pressure swing adsorption (PSA), a cyclic process that uses beds of solid adsorbent to remove impurities from the gas. The released water is sent to the LPS, following the same process previously described. The set of separators takes advantage of the pressure difference in the water contained in the form of moisture to dry the hydrogen. Throughout the process of hydrogen production, several sensors are placed; they are used to control the pressure (P) and temperature (T) parameters of hydrogen flow in the production and drying stages, prior to final storage. The inertization process makes use of the elements of the hydrogen subsystem; in order to bring it out in Figure 4, a nitrogen inlet is included in the stack.

### 3.1.4. Cooling Subsystem

Inside the electrolyzer, the cooling subsystem (in orange) consists of two heat exchangers used in the water management subsystem and the hydrogen production subsystem. The circulation circuit is controlled by two electrovalves (TCV106 and TCV113, respectively), one for each subsystem. The water for the heat exchangers is cooled by an external air cooler, which has its own pump to guarantee water flow and pressure in the cooling line.

### 3.1.5. Control Subsystem

The control subsystem processes all the information received from sensors and, based on the user-defined parameters and the control logic defined, it automatically acts over actuators to put the system working at the proper operating state. All the above subsystems are controlled through the control subsystem.

## 3.2. Design of the Electrolyzer Control Logic

The control system to be implemented into the PEM electrolyzer should be able to have information and act accordingly into the rest of subsystems that made up the BoP: stack power supply subsystem, water management subsystem, hydrogen production subsystem and cooling subsystem. Additionally, it must include the whole sequence of the operating states and the management of the warnings and alarms generated during the electrolyzer operation.

To follow the development of the control logic in an easy way, all the elements that govern the electrolyzer operation are named with a number in parentheses that coincide with their numbering in Figure 4. For the stack power subsystem the control logic receives the information from two main variables in the controller as shown in Figure 5. Firstly, the operating state of the electrolyzer is considered. If it is a state where electric current is required to carry out the electrolysis process, then the power contactor (PC1) will close, allowing the physical connection between stack and the power supply, and right after that the power supply is activated. Secondly, stack voltage (V) and current (A) are measured. If their values are not within the adequate range of the stack operation ( $1.5 \text{ V} < \text{Cell Voltage} < 2.4 \text{ V}$  and  $90 \text{ A} < \text{Stack Current} < 900 \text{ A}$ ), the system is shutdown, which also stops supplying electricity to the stack.



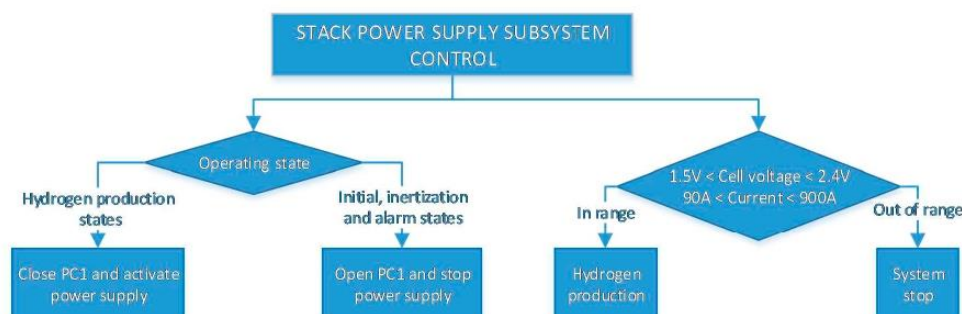


Figure 5. PEM electrolyzer control flow diagram: stack power supply subsystem.

On the other hand, the water management subsystem control is shown in Figure 6. It includes three main parts: water tank level control, water conductivity control and the control of the rest of the water physicochemical variables. Regarding the first part, the activation of the level sensor (L) in the oxygen separator tank activates the injection pump (P-001). When the level is high enough, the pump is deactivated. In case of lowering the level too much, at a low level, the PEM electrolyzer stops.

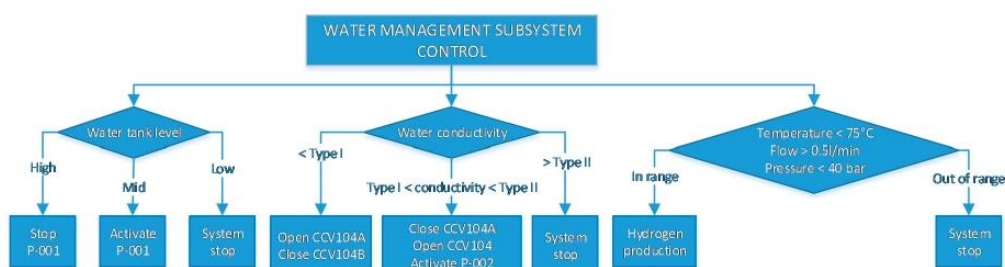


Figure 6. PEM electrolyzer control flow diagram: water management subsystem.

Concerning the conductivity control part, the water conductivity is regulated by acting over the electrovalve (CCV104B) to put in work the recirculation line. When the conductivity is low, the water is supplied directly to the stack without the need to subject the water to more purification treatment ((CCV104B) closed and (CCV104A) open). If, before production, the conductivity is medium (Type I  $< \text{conductivity} < \text{Type II}$ ), the recirculation circuit (P-002) will be open to recirculate the water back to the purification filter ((CCV104B) open and (CCV104A) closed). If this occurs during production, a warning is activated. Finally, if the conductivity rises above Type II, the electrolyzer will be kept stopped, an alarm will be triggered, and through a process of disconnection and inertization (this will be explained later in this section), and an alarm will be triggered.

The third branch of Figure 6 concerns the rest of the water physic-chemical parameters like flow, temperature, and pressure, which are measured with the aim to guarantee that the system parameters are within its operating specifications; otherwise the system stops.

For the hydrogen subsystem control, Figure 7, it is necessary to take into account the water level both in the HPS and the LPS. When a mid-level is detected in the HPS, the electrovalve (LCV115) will be open to letting the accumulated water pass towards the LPS. When the level drops, the valve will be closed again. In the case of a high level being detected, the electrolyzer stops. Water level control in the LPS works in a similar way, allowing the water to pass to the oxygen separator tank (by means of (LCV116) when there is enough water accumulated, as long as the electrovalve (LCV115) is closed. In an electrolysis process, it is crucial to avoid direct contact between the water and hydrogen lines. If the level in LPS is low, the valve (LCV115) closes since there is not enough water to transport.

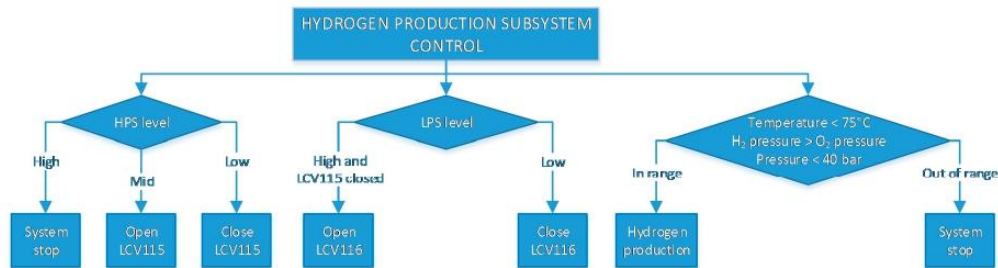


Figure 7. PEM electrolyzer control flow diagram: hydrogen production subsystem.

After the LPS and HPS stages, the PSA drying stage follows a conventional three-phase cyclic process during production. This is defined temporarily with the opening and closing of electrovalves (CV118 and CV119) that allow the hydrogen flow to the final storage, the water accumulation and further purge through the LPS. During all the process, temperature and pressure are controlled, entering the system in stop if they are outside the established range.

In a similar way, the cooling subsystem control logic is defined by the temperature of water and of hydrogen, Figure 8. When they reach a maximum value, (water temperature < 68 °C) and hydrogen temperature < 72 °C), cooling electrovalves (TCV106 for water temperature control and TCV113 for hydrogen temperature control) will close and let the cooling water flow through the plate exchange heaters.

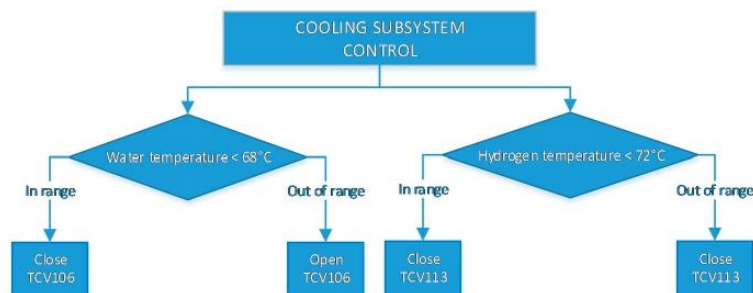


Figure 8. PEM electrolyzer control flow diagram: hydrogen production subsystem.

Once the control logic diagrams of the BoP subsystems have been described, the whole sequence that gathers these individual control logics into the operating states of the electrolyzer is illustrated in Figure 9.

According to the whole sequence, when the plant is turned on and the user is logged correctly, the electrolyzer starts in *Initiate* state. In this state, the system is kept waiting for the user to manually activate the *Inertization* state. It consists of injecting, for a 2 min duration, nitrogen into the pipelines, which, as an inert gas, cleans the remaining hydrogen conduits, air or any other gas. If any fault occurs during *inertization*, it will return to the *Initiate* state, otherwise it goes to *Standby* state. In this state, the system is ready to start the production process under the user's manual order. In case of remaining in the *Standby* state for more than 6 h, the system will return to the *Initiate* state. On the other hand, when in the *Standby* state, if the user activates the inertization button again, the electrolyzer comes back to it.

When the user activates the production button, the system goes to the *Pre-production* state. In it, the water line parameters values are verified: conductivity, flow, temperature, and pressure. If they are in range, the plant goes to the *Purge* state; on the contrary the corresponding alarms return the system to the *Standby* state. The system can also return to this state if the user presses the standby button.

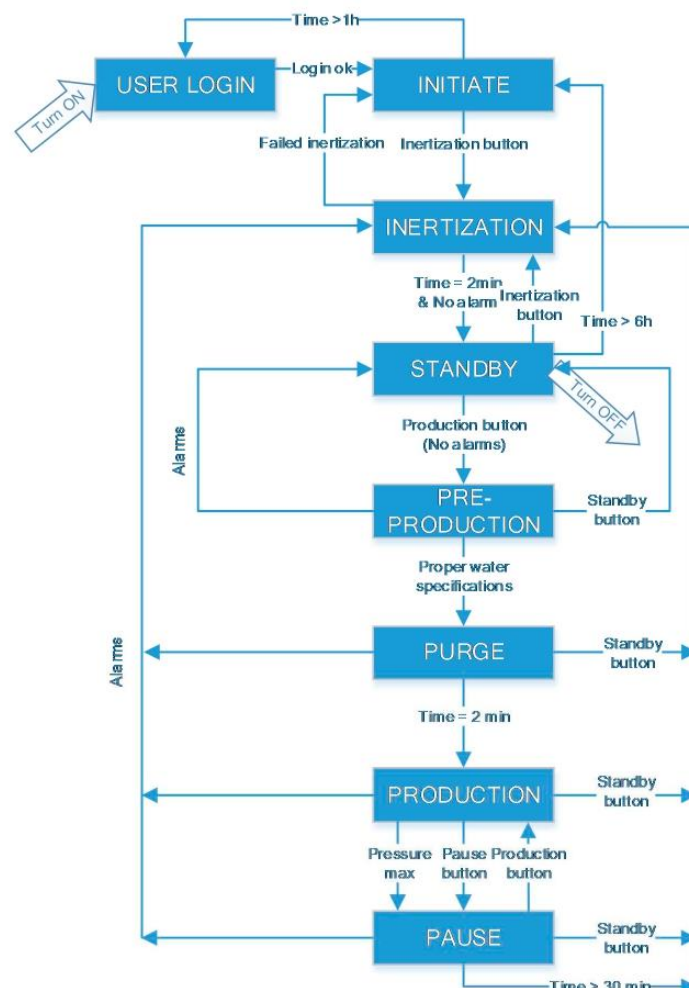


Figure 9. PEM electrolyzer control flow diagram: whole operating sequence.

Having arrived at this point where the operation conductions are verified, the *Purge* state begins. In this state, the first hydrogen production is carried out, which serves to purge the pipelines of nitrogen previously used during the *Inertization* stage. Obviously, this hydrogen is not yet used to be stored, so that it is purged to the atmosphere. This is a temporary process that lasts 2 min, where the hydrogen line is purged to expel all the nitrogen from the equipment. If the user presses the standby button, the system returns to the *Inertization* state.

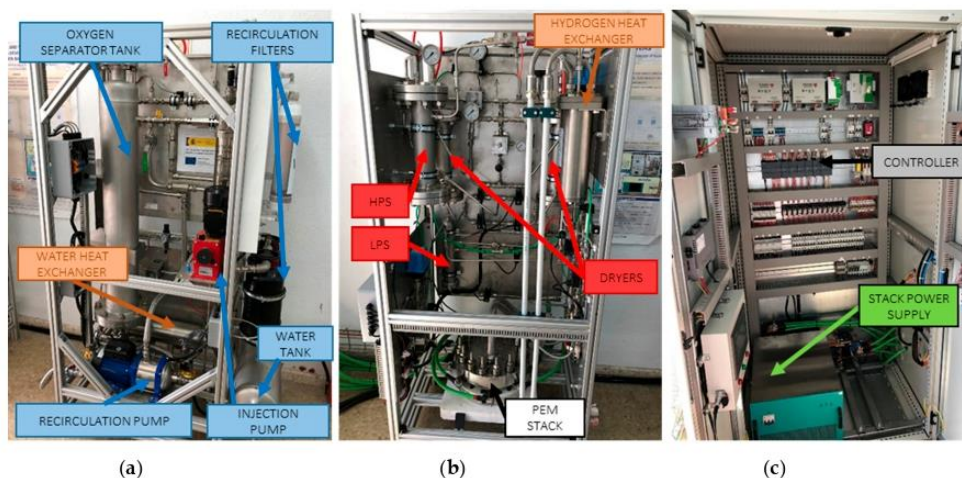
Once all the previous states have been successfully completed, the *Production* state is reached, where the hydrogen produced can be stored at the electrolyzer output. Several cases can occur from the *Production* state. Thus, the user can push pause button to goes to *Pause* state, where the plant is limited to a minimum production of hydrogen using a minimum DC current. Additionally, as a security measure, if the hydrogen production flow reaches the maximum allowable pressure, the systems finishes production and moves to the *Pause* state. Additionally, the user can stop the process completely by means of the standby button, with which after performing the *Inertization*, the *Standby* state will be reached. This can also happen automatically if at any time the controller detects an alarm in the plant.



In the *Pause* state, it is possible to recover the *Production* state just by pushing the production button. Additionally, after staying at the *Pause* state more than 30 min, the system returns to the *Inertization* state. Finally, in all previous cases, from *Pre-production* to *Pause* states, if the standby button is pressed or an alarm is noticed, the system returns to the *Inertization* state.

### 3.3. Implementation of the PEM Electrolysis Plant

Once the BoP of the PEM electrolyzer has been designed and the control logic is defined, the physical implementation of the electrolysis plant has been carried out. Figure 10a shows the water management subsystem, as the location of the inlet water tank, oxygen separator tank, injection and recirculation pumps, the different filtering equipment, as well as all the sensors and actuators that control the effective and safe operation of this subsystem, including electrovalves, conductivity sensors, pressure, flow, level, and temperature. Figure 10b shows the hydrogen production subsystem; there can be found the stack, together with the varied equipment of the hydrogen subsystem. In this area are the high and low-pressure separators (HPS and LPS), the PSA dryer, as well as the different connection sockets to the hydrogen storage tank and purging. Finally, the physical implementation includes the power supply and control subsystems, Figure 10c. In this part, it is located the DC power supply that provides the DC current to the stack in a controlled manner. It also houses the controller module (PLC Siemens S7-1200), where all the control logic defined previously has been programmed and simulated, as well as serving as a platform for the experimental tests shown in the next section. As can be appreciated, the plate heat exchanger for water and hydrogen, as part of the cooling subsystem are also shown in Figure 10a,b.



**Figure 10.** Detail of the PEM electrolyzer implementation: (a) Water management subsystem; (b) hydrogen subsystem; (c) stack power supply subsystem, control subsystem and all the power electronics needed by the electrolyzer. (Renewable Energy Laboratory, Research Group TEP-192, University of Huelva, Southwest of Spain).

## 4. Experimental Results

In this section, there will be presented the results that show the proper operation of the plant following the sequence established by the developed control logic. The plant operation is monitored by the developed SCADA software. To experimentally verify the achievement of the design objectives, the I-V characteristic and the hydrogen production vs. power consumption of the stack will be obtained through measurements. With the aim to show the whole sequence that the system follows according to the developed control logic, results obtained from a start-stop operation cycle will be presented.

#### 4.1. Supervisory Control and Data Acquisition (SCADA) Interface

Figure 11 shows the interface screen that reflects the stack power supply subsystem and stack operation. Electrical parameters like cell voltage, stack voltage and current, and power curve can be shown in Figure 11a, while the hydrogen drying process by PSA is shown in Figure 11b.

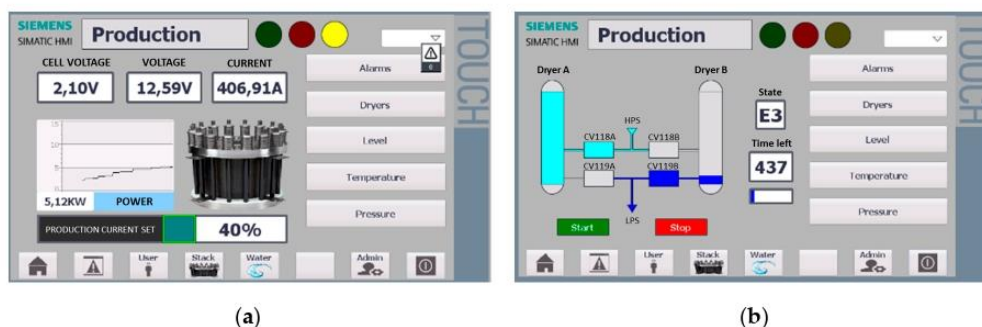


Figure 11. (a) Stack power supply subsystem monitoring interface; (b) PSA dryers monitoring interface.

Regarding the water management subsystem, Figure 12 shows its monitoring interface. Figure 12a shows that the system has started from a low level of water at the oxygen separator tank (WT-O2), therefore, the controller has activated the injection pump (P-001). In normal operation the injection pump is deactivated and the water level begins to decrease. In case the level decreases below the lowest allowable, the controller stops the electrolyzer and warns of this by an audible and visual alarm (in red in the screen), Figure 12b.

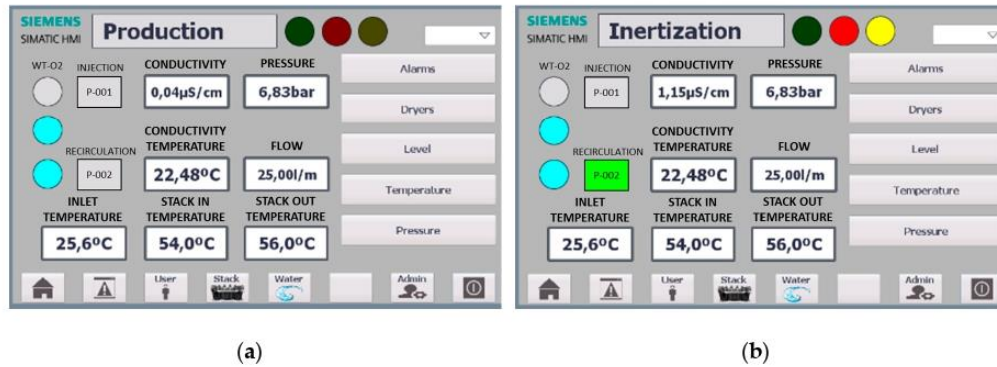


Figure 12. Water management subsystem monitoring interface: (a) normal operation; (b) low level alarm.

The water management subsystem monitoring interface has more screens; for example, Figure 13a shows the measurements of the water physic-chemical parameters during production. Figure 13b shows that the controller has stopped the electrolyzer (*Inertization* state) because the water conductivity is Type II, and it activates the recirculation pump (P-002) and an audible and visual alarm (in red in the screen) warns about this failure.

The hydrogen production subsystem is monitored by the interface in Figure 14. Figure 14a shows that when the level of condensates in HPS, reaches the medium level, the controller opens the valve (LCV115) to LPS. After this, the condensates start their passage towards LPS, until reaching the high level of LPS. At this moment, it is necessary to wait for the level to drop in HPS, and with this the valve of the step to LPS, so that the opening of the LPS outlet valve (LCV116) is allowed, Figure 14b.



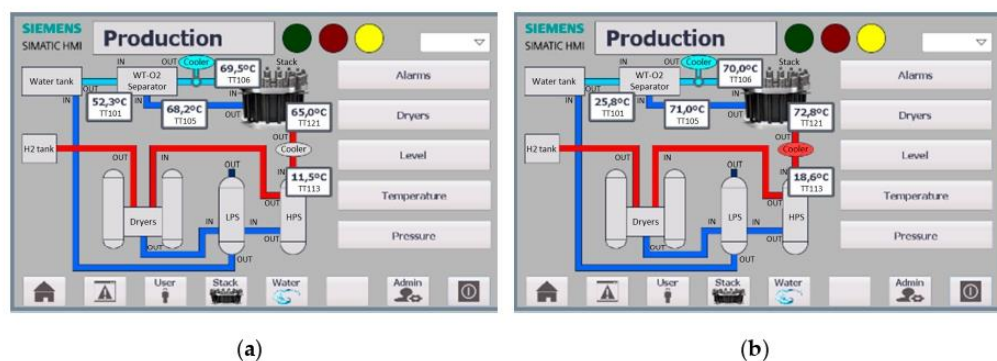


**Figure 13.** Water management subsystem monitoring interface: (a) physico-chemical parameters; (b) alarm by high conductivity.



**Figure 14.** Hydrogen production subsystem monitoring interface: (a) mid-level in HPS, valve (LCV115) open; (b) high level in LPS, valve (LCV116) open.

Figure 15 shows the cooling subsystem monitoring interface. In case the temperature of the water flow to the stack (Figure 15a) or the temperature of the hydrogen flow from the stack (Figure 15b) increases above the higher allowed value (68 °C for water and 72 °C for hydrogen), a warning visual alarm (in yellow) is activated and the respective heat exchanger is put into operation by valves (TCV106) and (TCV113) respectively.



**Figure 15.** Cooling subsystem monitoring interface: (a) warning by high water temperature; (b) warning by high hydrogen temperature.

Once the control logic is validated through the SCADA system, the next step is about operating the developed PEM electrolyzer, monitoring its operation during the different phases of the process.

#### 4.2. Stack Characterization

Figure 16 shows the cell voltage and current during stack operation up to the maximum allowable current applied by the power supply. The maximum applied current is verified to be safe below 900 A. The cell electrolysis voltage is experimentally obtained with a value of 1.6 V.

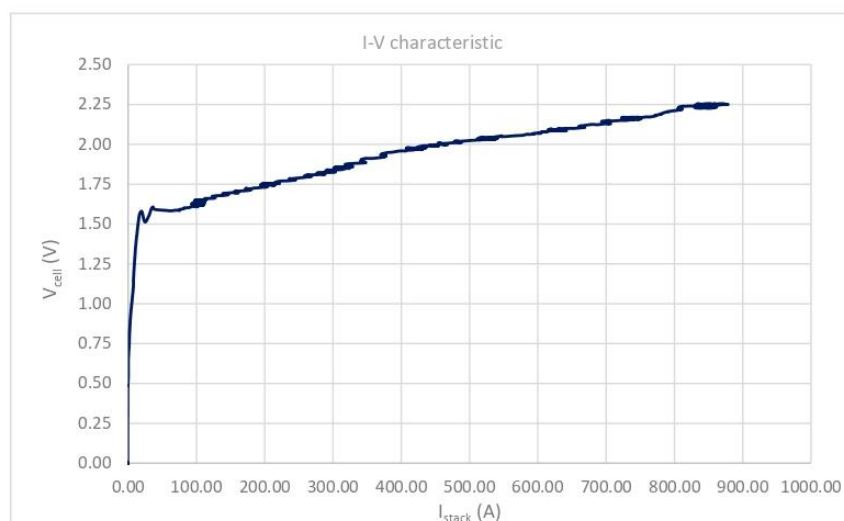


Figure 16. Experimental results. I-V characteristic of the PEM cell.

The relationship between the stack power consumption and hydrogen production rate is shown in Figure 17. A maximum production rate of 2.2 Nm<sup>3</sup>/h is verified with a maximum power consumption of 11.8 kW, still around the 10 kW design consideration.

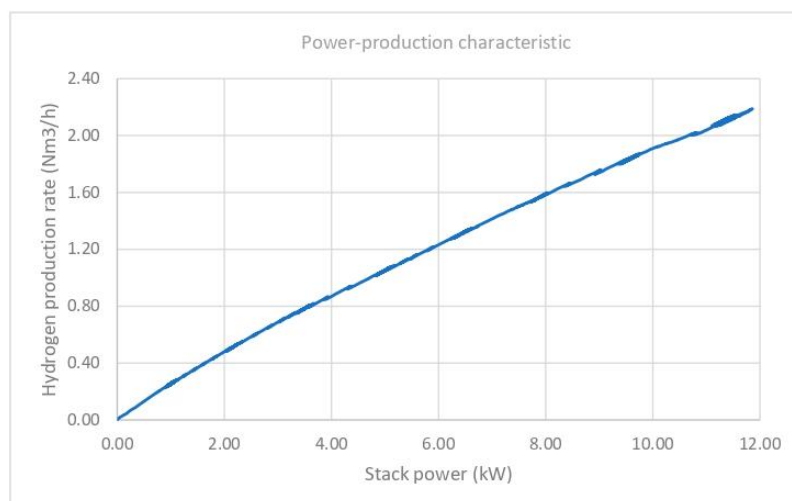


Figure 17. Experimental results. Relationship between stack power consumption and hydrogen production rate.

#### 4.3. Start-Stop Operating Cycle. Experimental Test

In this second part, the PEM electrolyzer is subjected to a start-stop operating cycle with the aim to show the complete sequence of states described in Figure 9. Figure 18 shows the response of hydrogen pressure at two different point of the hydrogen line. The first is the pressure obtained directly at the stack output, (please see the pressure transducer (PT112) at stack output in Figure 4) and the second refers to the pressure obtained at the end of the hydrogen output line (see the pressure transducer (PT120) at the hydrogen output line in Figure 4).

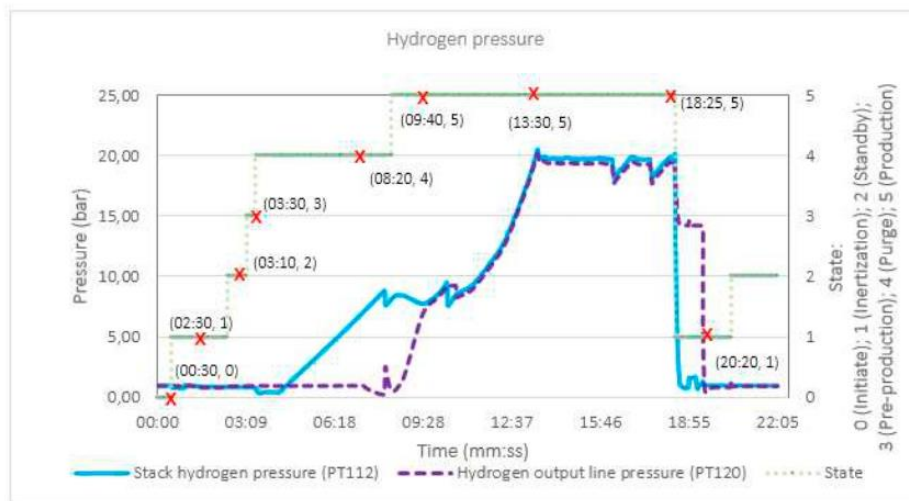


Figure 18. Experimental results. Hydrogen line pressure evolution during a start-stop cycle.

Additionally, the temperature has been measured in the inflow of water into the stack (see the temperature transducer (TT105) at stack input in Figure 4), the temperature of hydrogen flow leaving the stack (temperature transducer (TT121) at stack input in Figure 4) and the temperature of hydrogen flow after the cooling phase, prior to the HPS (see temperature transducer (TT113) in Figure 4). The results are showed in Figure 19.

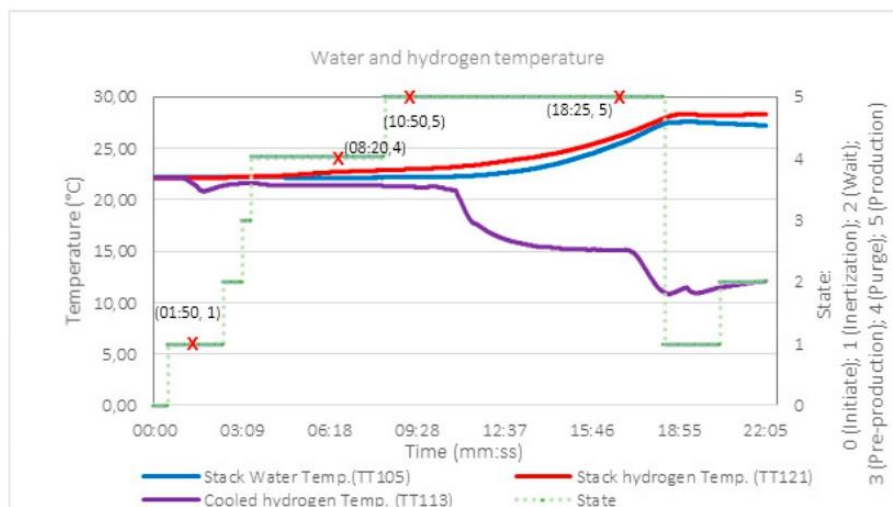


Figure 19. Experimental results. Water and hydrogen temperature evolution during a start-stop cycle.

Finally, based on experimental results it is possible to calculate the real stack efficiency by applying Equation (7),

$$\eta_{stack} = \frac{P_{H2}}{P_{elec}} \quad (7)$$

where:

$\eta_{stack}$  is the stack efficiency

$P_{H2}$  is the power produced in form of hydrogen (W)

$P_{elec}$  is the electrical power consumed by electrolyzer (W)

The power produced in form of hydrogen,  $P_{H2}$ , can be expressed as Equation (8):

$$P_{H2} = \dot{m}_{H2\_stack} \cdot HV_{H2} \quad (8)$$

where:

$HV_{H2}$  is the hydrogen heating value (J/kg)

$\dot{m}_{H2\_stack}$  is the stack hydrogen mass rate (kg/s)

And the mass rate is obtained from Equation (9):

$$\dot{m}_{H2\_stack} = MM_{H2} \cdot \dot{n}_{H2\_stack} \quad (9)$$

where:

$MM_{H2}$  is the hydrogen molar mass ( $2 \cdot 10^{-3}$  kg/mol)

$\dot{n}_{H2\_stack}$  is the stack hydrogen molar rate (kg/s)

The stack hydrogen molar,  $\dot{n}_{H2\_stack}$ , rate can be calculated from Faraday Law, Equation (10):

$$\dot{n}_{H2\_stack} = N_{cells} \frac{I_{stack}}{2F} \quad (10)$$

where:

$F$  is the Faraday constant (96485 A·s/mol)

$I_{stack}$  is the stack current (A)

$N_{cells}$  is the stack cells number (6)

On the other hand, the electrical power consumed by the stack,  $P_{elec}$ , can be expressed as Equation (11):

$$P_{elec} = V_{stack} \cdot I_{stack} \quad (11)$$

where:

$I_{stack}$  is the stack current (A)

$V_{stack}$  is the stack voltage (V)

And the stack voltage,  $V_{stack}$ , is the addition of the cell voltage, Equation (12),

$$V_{stack} = N_{cells} \cdot V_{cell} \quad (12)$$

where:

$N_{cell}$  is the cells number that make up the stack

$V_{cell}$  is the cell voltage (V)



Therefore, taking into account expressions (8)–(12) in expression (7), the stack efficiency results in Equation (13):

$$\eta_{stack} = \frac{MM_{H_2} \cdot HV_{H_2}}{2F \cdot V_{cell}} \quad (13)$$

To obtain the numerical value of efficiency, the stack operating point at maximum production during experimental tests and hydrogen properties are:

$HHV_{H_2}$  (hydrogen higher heating value) =  $141.86 \cdot 10^6$  J/kg

$LHV_{H_2}$  (hydrogen lower heating value) =  $120.86 \cdot 10^6$  J/kg

$V_{cell}$  = 1.6 V (experimental value)

Therefore, the PEM electrolysis stack efficiency rises up to 91% in the best case ( $HHV_{H_2}$ ) and it is not below 77% in the worst case ( $LHV_{H_2}$ ).

To also obtain the real system efficiency, the power generated in the form of hydrogen,  $P_{H_2}$  (theoretically given by (8)) and the electrical power consumed by the stack,  $P_{elec}$  (theoretically given by (11)) are obtained using experimental data. Taking into account that the auxiliary power consumption is 1.25 kW,  $P_{Aux}$ , the system efficiency can be calculated using Equation (14), as shown in Figure 20.

$$\eta_{system} = \frac{P_{H_2}}{P_{elec} + P_{Aux}} \quad (14)$$

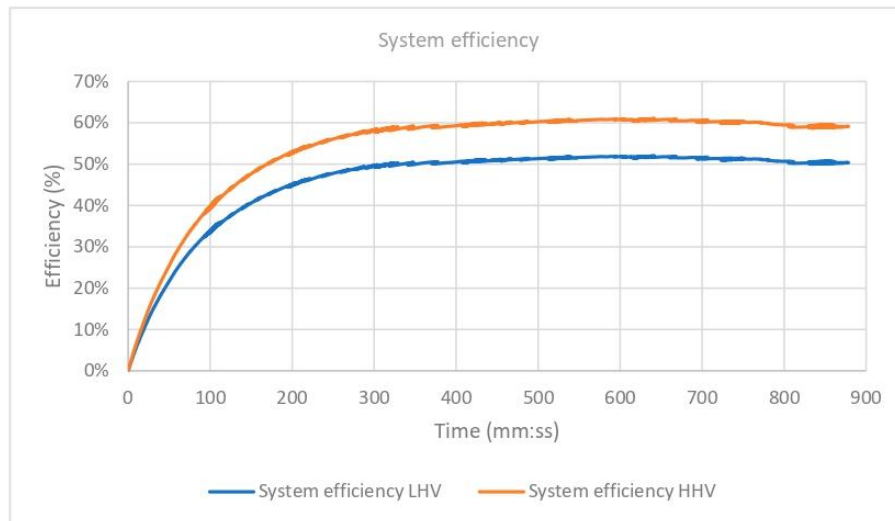


Figure 20. Experimental results. PEM electrolyzer efficiency.

Figure 20 shows that the system efficiency rises up to 61% in the best case ( $HHV_{H_2}$ ) and it is not below 52% in the worst case ( $LHV_{H_2}$ ).

## 5. Discussion

Based on the results obtained from the SCADA interface, Figures 11–15 show the proper operation of the four subsystems that make up the BoP of the developed PEM electrolyzer. Regarding the water management subsystem, the developed control logic is guaranteed by means of the injection pump (P-001), the recirculation pump (P-002) and the water level at the oxygen separator tank is inside the allowed range (Figure 12), as well as the water flow, temperature, pressure and conductivity (Figure 13) during the production process.

On the other hand, in relation to the hydrogen production subsystem, the controller tracks the levels in the pressure separators (HPS and LPS) (Figure 14), acting over the electrovalves (LCV115 and LCV116) that communicates with both separators and the oxygen separator. Additionally, the monitoring interface shows the cooling subsystem operation. Then, when water or hydrogen flows achieve the highest allowable temperature values, the cooling subsystem is activated (Figure 15).

The I-V curve, Figure 16 verifies that the system works within the range of current indicated for the cells, and through it, the electrolysis voltage is obtained to perform the stack efficiency calculations. In the curve that relates to the stack power and the hydrogen production rate (Figure 17), the maximum production of the design is verified as well as a maximum consumption, which is close to the expected.

In the second part of the experimental test, Figure 18 shows the processes the system goes through during a start-stop cycle. At the first phase of the *Initiate* state, the pressure values are around 1 bar. When the user presses the inertization button and the *Inertization* state begins (Figure 18, coordinate (00:30, 1)). When the system completes a successful *Inertization* (Figure 18, coordinate (02:30, 1)), it passes to the *Standby* state.

When the production button is pressed, the equipment goes quickly through the *Pre-production* stage (Figure 18, coordinate (03:10, 3)), as the adequate conditions in the water subsystem are quickly reached to start the electrolysis process. This takes a few seconds, and in time 03:30, the *Purge* state is reached. At this state, the hydrogen pressure at the stack output starts to rise until 9 bar (Figure 18, coordinate (08:20, 4)). At this time the system enters into *Production* state and the hydrogen flows to the drying stage. Due to the opening of the electrovalves (CV118 and CV119) that communicate HPS with PSA dryers, a small pressure drop peak occurs at the hydrogen flow leaving the stack. During the *Production* stage, both pressures are equalized (Figure 18, time 09:40) and their values coincide during the entire production process. Once the maximum established pressure of 20 bar is reached (Figure 18, coordinate (13:30, 4)), the hydrogen is ready to be delivered and stored in an external storage tank. It can be deduced that the pressurization time is 10 min (13:30–03:30), from *Purge* to *Production* state. During the production process it is possible to observe small occasional pressure drops, which are the ones that occur due to the operation PSA drying stage. The dryers accumulate the humidity of the hydrogen in its final phase, and periodically purge it to the outside. Because it is a pressure process, without the use of thermal elements, a small portion (1.6 bar) of the pressure of the production hydrogen is used to purge the humidity, which is the reason why instantaneous pressure drops occur. To carry out the controlled shutdown of the plant, the user presses the standby button and it stops in the *Inertization* state (Figure 18, coordinate (18:25, 5)), to purge hydrogen from the pipelines with the use of nitrogen. This process has two phases, firstly the pressure is purged from stack output and secondly the pressure is purged from the hydrogen output line. After *Inertization* is complete, the PEM electrolyzer keeps at *Standby* state (Figure 18, coordinate (20:20, 1)), with hydrogen depressurized and ready to re-start the process or on the contrary, to be disconnected.

In a similar way to the hydrogen flow pressure, Figure 19 allows the tracking of the water and hydrogen flow temperature. The initial temperature in the *Initiate* state is 22 °C, corresponding to the ambient temperature. In the *Inertization* state it is observed how there is a small drop in cooled hydrogen temperature (Figure 19, coordinate (01:50, 1)), this is due to the operation of the cooling subsystem. Since the hydrogen flow temperature at the stack output is inside the allowed range, the cooling is deactivated and the temperature value is stabilized again. During the *Purge* state, water and hydrogen temperature values go up smoothly until the *Production* state (Figure 19, coordinate (08:20, 4)), where the temperature curve slopes start to increase. At time 10:50, the controller is warned that the hydrogen flows temperature needs to be cooled, and it activates the cooling subsystem. Then, the temperature of the hydrogen flow after the cooling phase decreases until it is stabilized to 15 °C. From this moment, the developed control logic guarantees that the cooling subsystem maintains the hydrogen temperature at 15 °C during for the entire duration of the *Production* state. When the user presses the standby button, the *Production* state finishes (Figure 19, coordinate (18:25, 4)), and the systems enters into the *Inertization* state. As a consequence to turning off the system, the water



and hydrogen flow temperatures are established to ambient temperature and the cooling subsystem is deactivated.

Finally, Table 6 shows a summary of the main characteristics of the developed PEM electrolyzer.

**Table 6.** Main characteristics of the developed PEM electrolyzer.

| Parameter                       | Value                                                                         |
|---------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|
| Sustainability                  | 100% renewable<br>DC power supply                                             |
| Stack power consumption         | 10 kWe (at max. production)                                                   |
| Operating range                 | 11.8 kWe (experimental value)<br>0–100%                                       |
| Auxiliary consumption           | 1.25 kW                                                                       |
| Stack efficiency                | 77–91%                                                                        |
| Electrolyzer efficiency         | 52–61%                                                                        |
| Hydrogen production rate        | 0–2.2 Nm <sup>3</sup> /h                                                      |
| Pressurization time (at 20 bar) | 10:00 (mm:ss)                                                                 |
| Operating temperature range     | <68 °C (water flow)<br><72 °C (hydrogen flow)                                 |
| Water consumption               | 1.8 l/h<br>1 $\mu\text{Scm}^{-1}$ < conductivity < 0.056 $\mu\text{Scm}^{-1}$ |

## 6. Conclusions

This paper has described the design, implementation, and practical experimentation of a medium-size PEM electrolyzer for the production of pressurized hydrogen, from water and electric power (renewable if possible, as in our case). From a commercial stack, the key to achieving its best performance has been the optimal design of the BoP, paying special attention to the subsystems that comprise it: the stack power supply subsystem, water management subsystem, hydrogen production subsystem, cooling subsystem and control subsystem. Based on this, the control logic has been developed under the criteria of guaranteeing efficient and safe operation. For this purpose, each subsystem has required its own control logic according to plant technical specification. Additionally, the control logic of the four subsystems has been integrated into the operating states sequence that governs the electrolyzer performance.

The obtained experimental results validate the control logic in various operating cases, including warning and failure cases. Additionally, experimental results show correct operation in all the plant states. To check them, the evolution of the hydrogen flow pressure and temperature as well as water temperature have been analyzed. Comparing the developed electrolyzer with those found in the scientific literature, the first is characterized by its high stack efficiency (>77%) and low pressurization time (10 min) without an external compressor. This feature increases the global efficiency, reducing the consumption from auxiliaries. On the other hand, the current density of 3 A/cm<sup>2</sup> also differentiates the proposed design, since the typical current density reviewed in the literature ranges from 1 to 2 A/cm<sup>2</sup>; this allows the achievement of high hydrogen production rates at low cell voltage. The last improvement of the proposed BoP regarding the literature review is the hydrogen cooling, placed at the stack hydrogen outlet. Therefore, the first gas separator stage (HPS) receives more condensed water, so the hydrogen drying is more efficient from its first phase.

In conclusion, the capacity of the developed PEM electrolysis plant regarding its production rate, wide operating power range, reduced pressurization time and high efficiency has been proved.

**Author Contributions:** Conceptualization, F.S.M. and J.M.A.; methodology, J.J.C.M. and F.S.M.; software, J.J.C.M.; validation, J.J.C.M. and F.J.V.; formal analysis, F.S.M. and J.M.A.; investigation, J.J.C.M. and A.J.C.; resources, J.J.C.M., F.J.V. and A.J.C.; data curation, J.J.C.M.; writing—original draft preparation, J.J.C.M. and F.S.M.; writing—review and editing, F.S.M. and J.M.A.; visualization, J.J.C.M. and F.S.M.; supervision, J.M.A.;

project administration, F.S.M.; funding acquisition, J.M.A. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

**Funding:** This research was funded by “Configuration and management of micro-grid based on renewable energy and hydrogen technology (H2SMART-  $\mu$ GRID)” Spanish Government, grant Ref: DPI2017-85540-R,” and “G2GH2-Going to Green Hydrogen. High efficiency and low degradation system for hydrogen production” by FEDER 2014/20, grant Ref: UHU-1259316.

**Conflicts of Interest:** The authors declare no conflict of interest.

## Abbreviations

|                       |                                                           |
|-----------------------|-----------------------------------------------------------|
| BOL                   | Beginning of life                                         |
| BoP                   | Balance of plant                                          |
| DC                    | Direct current                                            |
| DI                    | Deionized                                                 |
| EMS                   | Energy management system                                  |
| EOL                   | End of life                                               |
| ESS                   | Energy storage system                                     |
| HPS                   | High pressure separator                                   |
| LPS                   | Low pressure separator                                    |
| PEM                   | Polymer exchange membrane                                 |
| PHIL                  | Power-hardware-in-loop                                    |
| PSA                   | Pressure swing adsorption                                 |
| SCADA                 | Supervisory Control And Data Acquisition                  |
| $F$                   | Faraday constant (96485 A·s/mol)                          |
| $I_{stack}$           | Stack current (A)                                         |
| $N_{cells}$           | Cells number                                              |
| $\dot{n}_{H2\_stack}$ | Hydrogen molar rate (mol/h)                               |
| $\eta_{stack}$        | Stack efficiency                                          |
| $HHV_{H2}$            | Hydrogen higher heating value ( $141.86 \cdot 10^6$ J/kg) |
| $I_{stack}$           | Stack current (A)                                         |
| $LHV_{H2}$            | Hydrogen lower heating value ( $120 \cdot 10^6$ J/kg)     |
| $MM_{H2}$             | Hydrogen molar mass ( $2 \cdot 10^{-3}$ kg/mol)           |
| $\dot{m}_{H2\_stack}$ | Stack hydrogen mass rate (kg/h)                           |
| $V_{cell}$            | Cell voltage (V)                                          |
| $V_{stack}$           | Stack voltage (V)                                         |

## References

1. Şahin, M.E.; Blaabjerg, F. A hybrid PV-battery/supercapacitor system and a basic active power control proposal in MATLAB/simulink. *Electronics* **2020**, *9*, 129. [\[CrossRef\]](#)
2. Ogawa, T.; Takeuchi, M.; Kajikawa, Y. Analysis of trends and emerging technologies in water electrolysis research based on a computational method: A comparison with fuel cell research. *Sustainability* **2018**, *10*, 478. [\[CrossRef\]](#)
3. Goel, S.; Sharma, R. Performance evaluation of stand alone, grid connected and hybrid renewable energy systems for rural application: A comparative review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2017**, *78*, 1378–1389. [\[CrossRef\]](#)
4. Balaji, R.; Senthil, N.; Vasudevan, S.; Ravichandran, S.; Mohan, S.; Sozhan, G.; Madhu, S.; Kennedy, J.; Pushpavanam, S.; Pushpavanam, M.; et al. Development and performance evaluation of Proton Exchange Membrane (PEM) based hydrogen generator for portable applications. *Int. J. Hydrogen Energy* **2011**, *36*, 1399–1403. [\[CrossRef\]](#)
5. Briguglio, N.; Brunaccini, G.; Siracusano, S.; Randazzo, N.; Dispenza, G.; Ferraro, M.; Ornelas, R.; Aricò, A.S.; Antonucci, V. Design and testing of a compact PEM electrolyzer system. *Int. J. Hydrogen Energy* **2013**, *38*, 11519–11529. [\[CrossRef\]](#)
6. Maeda, T.; Ito, H.; Hasegawa, Y.; Zhou, Z.; Ishida, M. Study on control method of the stand-alone direct-coupling photovoltaic—Water electrolyzer. *Int. J. Hydrogen Energy* **2012**, *37*, 4819–4828. [\[CrossRef\]](#)

7. Koponen, J.; Kosonen, A.; Ruuskanen, V.; Huoman, K.; Niemelä, M.; Ahola, J. Control and energy efficiency of PEM water electrolyzers in renewable energy systems. *Int. J. Hydrogen Energy* **2017**, *42*, 29648–29660. [\[CrossRef\]](#)
8. Olivier, P.; Bourasseau, C.; Bouamama, B. Dynamic and multiphysic PEM electrolysis system modelling: A bond graph approach. *Int. J. Hydrogen Energy* **2017**, *42*, 14872–14904. [\[CrossRef\]](#)
9. Espinosa-López, M.; Darras, C.; Poggi, P.; Glises, R.; Baucour, P.; Rakotondrainibe, A.; Besse, S.; Serre-Combe, P. Modelling and experimental validation of a 46 kW PEM high pressure water electrolyzer. *Renew. Energy* **2018**, *119*, 160–173. [\[CrossRef\]](#)
10. Stansberry, J.M.; Brouwer, J. Experimental dynamic dispatch of a 60 kW proton exchange membrane electrolyzer in power-to-gas application. *Int. J. Hydrogen Energy* **2020**, *45*, 9305–9316. [\[CrossRef\]](#)
11. Oi, T.; Sakaki, Y. Optimum hydrogen generation capacity and current density of the PEM-type water electrolyzer operated only during the off-peak period of electricity demand. *J. Power Sources* **2004**, *129*, 229–237. [\[CrossRef\]](#)
12. Caparrós Mancera, J.J.; Vivas Fernández, F.J.; Segura Manzano, F.; Andujar Marquez, J.M. Optimized Balance of Plant for a medium-size PEM electrolyzer. Design, Modelling and Control. In Proceedings of the 10th Eurosime 2019, Logroño, Spain, 1–5 July 2019.
13. Ruuskanen, V.; Koponen, J.; Sillanpää, T.; Huoman, K.; Kosonen, A.; Niemelä, M.; Ahola, J. Design and implementation of a power-hardware-in-loop simulator for water electrolysis emulation. *Renew. Energy* **2018**, *119*, 106–115. [\[CrossRef\]](#)
14. Sanchez, V.M.; Barbosa, R.; Arriaga, L.G.; Ramirez, J.M. Real time control of air feed system in a PEM fuel cell by means of an adaptive neural-network. *Int. J. Hydrogen Energy* **2014**, *39*, 16750–16762. [\[CrossRef\]](#)
15. Agbli, K.S.; Péra, M.C.; Hissel, D.; Rallières, O.; Turpin, C.; Doumbia, I. Multiphysics simulation of a PEM electrolyzer: Energetic Macroscopic Representation approach. *Int. J. Hydrogen Energy* **2011**, *36*, 1382–1398. [\[CrossRef\]](#)
16. Awasthi, A.; Scott, K.; Basu, S. Dynamic modeling and simulation of a proton exchange membrane electrolyzer for hydrogen production. *Int. J. Hydrogen Energy* **2011**, *36*, 14779–14786. [\[CrossRef\]](#)
17. Yigit, T.; Selamet, O.F. Mathematical modeling and dynamic Simulink simulation of high-pressure PEM electrolyzer system. *Int. J. Hydrogen Energy* **2016**, *41*, 13901–13914. [\[CrossRef\]](#)
18. Yodwong, B.; Guilbert, D.; Kaewmanee, W.; Phattanasak, M. Energy efficiency based control strategy of a three-level interleaved DC-DC buck converter supplying a proton exchange membrane electrolyzer. *Electronics* **2019**, *8*, 933. [\[CrossRef\]](#)
19. Ayers, K.E.; Anderson, E.B.; Capuano, C.; Carter, B.; Dalton, L.; Hanlon, G.; Manco, J.; Niedzwiecki, M. Research advances towards low cost, high efficiency PEM electrolysis. *ECS Trans.* **2010**, *33*, 3–15.
20. Bordons, C.; García-Torres, F.; Valverde, L. Gestión óptima de la energía en microrredes con generación renovable. *Revista Iberoamericana de Automatica e Informatica Industrial (RIAI)* **2015**, *12*, 117–132. [\[CrossRef\]](#)
21. Medina, P.; Santarelli, M. Analysis of water transport in a high pressure PEM electrolyzer. *Int. J. Hydrogen Energy* **2010**, *35*, 5173–5186. [\[CrossRef\]](#)
22. Andolfatto, F.; Durand, R.; Michas, A.; Millet, P.; Stevens, P. Solid polymer electrolyte water electrolysis: Electrocatalysis and long-term stability. *Int. J. Hydrogen Energy* **1994**, *19*, 421–427. [\[CrossRef\]](#)
23. Vivas, F.J.; De las Heras, A.; Segura, F.; Andújar, J.M. A review of energy management strategies for renewable hybrid energy systems with hydrogen backup. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2018**, *82*, 126–155. [\[CrossRef\]](#)
24. De las Heras, A.; Vivas, F.J.; Segura, F.; Andújar, J.M. How the BoP configuration affects the performance in an air-cooled polymer electrolyte fuel cell. Keys to design the best configuration. *Int. J. Hydrogen Energy* **2017**, *42*, 12841–12855. [\[CrossRef\]](#)



© 2020 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).



## ANEXO II.B

### Optimized Balance of Plant for a Medium-size PEM electrolyzer. Design, Modelling and Control

Caparrós, J. J., Fernández, F. J. V., Manzano, F. S., & Andújar, J. M.

Publicado en:



Revista: Simulation Notes Europe

Editorial: Argesim

Editor Jefe: Felix Breitenecker

Referencia: Volumen 31

Año: 2021

DOI: <https://doi.org/10.11128/sne.31.tn.10574>

Citas

2







## ANEXO II.C

### Certificado de Participación en 10th Eurosim Congress

# 10<sup>th</sup> EUROSIM2019 Congress

## Certificate of attendance X Congress of EUROSIM

Emilio Jiménez Macías, Chairman of the congress, certifies that:

**Julio Jose Caparros Mancera**

Has attended the "10th EUROSIM 2019", held 1.5 July, 2019,  
in Logroño, Spain.



Dr. Emilio Jiménez Macías  
Chair





## ANEXO II.D

### **Optimized Balance of Plant for a medium-size PEM electrolyzer. Design, Modelling and Control**

Caparrós J.J., Vivas F.J., Segura F. and Andújar J.M.

**Presentado en:**



Evento: 2019 10th Eurosime Congress.

Organizador: Federación de Sociedades Europeas de Simulación (Federation of European Simulation Societies; EUROSIM) y el grupo español de simulación CEA-SMSG.

Fecha: 1 – 5 de julio de 2019.

Lugar: Logroño, España.







# **EUROSIM 2019**

## **Abstract Volume**



### **Abstracts of the 10th EUROSIM Congress on Modelling and Simulation**

**Logroño, La Rioja, Spain, July 1-5, 2019**

**Emilio Jiménez, Juan Ignacio Latorre (eds.)**

## CONTENTS

|                                        |     |
|----------------------------------------|-----|
| Foreword – Congress Info .....         | i   |
| Contents – List of Contributions ..... | iii |

### Submitted Contributions

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| A Combined Weighting Method Based on Hierarchical Clustering<br><i>Xiaofeng Hu, Wei Li, Ping Ma, Ming Yang</i> .....                                                                                                                                                                           | 1  |
| Post-Harvest Olive-Table Characterisation by Means of Image Analysis<br><i>Arturo Aquino, Juan Manuel Ponce, Borja Millan, Diego Tejada-Guzmán, José Manuel Andújar</i> .....                                                                                                                  | 2  |
| New Risks and Opportunities for Companies & Engineers in Cyber and Hybrid Scenarios:<br>Intelligent Systems & Soft Computing to Reduce Vulnerabilities<br><i>Agostino G. Bruzzone, Marina Massei, Kirill Sinelshchikov</i> .....                                                               | 3  |
| Influence of process parameters on the morphology of additive manufacturing beads using<br>WAAM technology in high deposition rate processes<br><i>Iván Monzón, Jose Antonio Dieste, Alberto Laguna, Carlos Javierre, Daniel Elduque</i> .....                                                 | 4  |
| Influence of process parameters on the morphology of additive manufacturing beads using<br>thermoset extrusion technology in high deposition rate processes<br><i>Alberto Laguna, Jose Antonio Dieste, Iván Monzón, Carlos Javierre, Daniel Elduque</i> .....                                  | 5  |
| Automated generation and selection of the electronic circuit black-box model inputs<br><i>Vladimir Ceperic, Alma Trazivuk</i> .....                                                                                                                                                            | 6  |
| Simulation of Hydrate Plug Prevention in Natural Gas Pipeline from Bohai Bay to Onshore<br>Facilities in China<br><i>Solomon Aforkoghene Aromada, Bjørn Kvamme</i> .....                                                                                                                       | 7  |
| Production of Methane from Hydrate and CO <sub>2</sub> Zero-Emission Concept<br><i>Solomon Aforkoghene Aromada, Bjørn Kvamme</i> .....                                                                                                                                                         | 8  |
| Modelling of Methane Hydrate Formation and Dissociation using Residual Thermodynamics<br><i>Solomon Aforkoghene Aromada, Bjørn Kvamme</i> .....                                                                                                                                                | 9  |
| A methodology for improving the PI controller of a wind turbine on a semi-submersible offshore<br>platform: development and evaluation of an anti windup algorithm <i>P. Zambrana-Lopez, J.J.<br/>Fernandez-Lozano, J. Fernandez-Quijano, Pedro M. Mayorga Rubio, A.J. Garcia-Cerezo</i> ..... | 10 |
| Estimating the flight departure duration from push-back to take-off<br><i>E.M. de Mol, M. Mitici, F.F. Herrema, and B. Desart</i> .....                                                                                                                                                        | 11 |
| Robust Simulation of Stream-Dominated Thermo-Fluid Systems: From Unidirectional to<br>Bidirectional Applications<br><i>Dirk Zimmer</i> .....                                                                                                                                                   | 12 |
| A socio-technical holistic ABM simulation framework to assess ATC performance variability<br><i>Gabriella Gigante, Domenico Pascarella, Marta Sánchez Cidoncha, Miquel Angel Piera, Juan<br/>José Ramos, Gabriella Duca, Mario Ciaburri, Luiz Manuel Braga, Jose Luis Munoz-Gamarra</i> .....  | 13 |
| Motion Detection in Videos of Coherence Matrices in order to detect Consciousness States<br>in CLIS-patients – an Approach<br><i>V. S. Adama, A. Blankenburg, C. Ernst, R. Kummer, S. Murugaboopathy, and M. Bogdan</i> .....                                                                  | 14 |
| Cable suspended load UAV hybrid automata modelling and neuro-control<br><i>Jesús Enrique Sierra and Matilde Santos</i> .....                                                                                                                                                                   | 15 |
| Wildfire spreading simulator using Fast Marching algorithm<br><i>Juan Carballeira, Carolina Nicolás, Santiago Garrido, and Luis Moreno</i> .....                                                                                                                                               | 16 |

|                                                                                                                                                                                                       |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Multi-objective optimization based on decomposition of weight vectors generated by Latin Hypercube<br><i>Du Zhiwen, Chao Tao, Ma Ping and Yang Ming</i> .....                                         | 17 |
| Dimensional Behavior of recycled Polypropilene<br><i>Isabel Clavería, Daniel Elduque, Carlos Javierre, Carmelo Pina, Raquel Acero</i> .....                                                           | 18 |
| Extendable Hybrid approach to detect conscious states in a CLIS patient using machine learning<br><i>V. S. Adama, S.-J. Wu, N. Nicolaou, and M. Bogdan</i> .....                                      | 19 |
| Machine learning and the digital era from a Process Systems Engineering perspective<br><i>José Luis Pitarch and César de Prada</i> .....                                                              | 20 |
| Analyzing the Effects of Geometrical and Particle Size Uncertainty in Circulating Fluidized Beds using CPFD Simulation<br><i>Janitha C. Bandara, Britt M.E. Moldestad, Marianne S. Eikeland</i> ..... | 21 |
| Control-Oriented Modelling and Simulation - the Impact to the INMOTION Project<br><i>Borut Zupančič, Gašper Mušič, Maja Atanasijević-Kunc, Sašo Blažič, Milan Simčič</i> .....                        | 22 |
| Traffic Jam Assist Simulation and Analysis<br><i>J. Echeto, M. Santos and M. G. Romana</i> .....                                                                                                      | 23 |
| Optimized Balance of Plant for a medium-size PEM electrolyzer. Design, Modelling and Control<br><i>Caparrós J.J., Vivas F.J., Segura F. and Andújar J.M.</i> .....                                    | 24 |
| Machine Learning Perspectives in Concentrating Solar Thermal Technology<br><i>Javier Bonilla, Jose A. Carballo, Manuel Berenguel, Jesús Fernández-Reche, Loreto Valenzuela</i> .....                  | 25 |
| An Adaptable Full-Scale Aircraft Cabin Simulator for Human-in-the-Loop Simulations<br><i>Mario Kallenbach, Stephan Kocks, and Thomas Feuerle</i> .....                                                | 26 |
| Quick, Stat!: A Statistical Analysis of the Quick, Draw! Dataset<br><i>Raul Fernandez-Fernandez, Juan G. Victores, David Estevez, and Carlos Balaguer</i> .....                                       | 27 |
| Role of human resources on TQM benefits<br><i>Jorge Luis García Alcaraz, Juan Carlos Sáenz Diez-Muro and Emilio Jiménez Macías</i> .....                                                              | 28 |
| The simulation modeling as the part of grid methods of uniform probing for the dynamic stochastic systems investigation<br><i>G. M. Antonova</i> .....                                                | 29 |
| Using Deep Learning to classifier emotions in images in the tourism field<br><i>Díaz S., Torres, J.M., and Aguilar, R.M.</i> .....                                                                    | 30 |
| Identification and Validation of a Barge Floating Offshore Wind Turbine Model with Optimized Tuned Mass Damper<br><i>D. Villoslada, M. Santos and M. Tomás-Rodríguez</i> .....                        | 31 |
| Analytical design and validation of OWC chamber device models by means of real-time experimental data<br><i>Aitor J. Garrido, Erlantz Otaola, Manuel De la Sen and Izaskun Garrido</i> .....          | 32 |
| Guarantying consistency of spatio-temporal regions that solve air traffic conflicts<br><i>Thimjo Koca and Miquel Angel Piera</i> .....                                                                | 33 |
| Industrial AGV holistic modelling approach<br><i>Jesús Enrique Sierra</i> .....                                                                                                                       | 34 |
| Towards Clothes Hanging via Cloth Simulation and Deep Convolutional Networks<br><i>David Estevez, Juan G. Victores, Raul Fernandez-Fernandez, and Carlos Balaguer</i> .....                           | 35 |
| Floating Offshore Wind Turbines Oscillations Damping<br><i>M. Tomas-Rodríguez, K. Feroz, and M. Santos</i> .....                                                                                      | 36 |

|                                                                                                                                                                                                                                                 |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Methodology to achieve convergence in a rigorous dynamic model of a superfractionator<br><i>Erika Oliveira-Silva, Cesar de Prada</i> .....                                                                                                      | 37 |
| Encoder-Decoder LSTM for predicting household electricity consumption using public data<br><i>Aguilar, R.M., Hamilton, A., and Cabrera, P.</i> .....                                                                                            | 38 |
| Application of CAE to model and simulate wheel-ground contact in railway vehicle<br><i>Julian Malaka</i> .....                                                                                                                                  | 39 |
| Review of neural modelling on cardiovascular rehabilitation active processes by using<br>cycloergometers<br><i>Gorka Miñano, Mikel Larrea, and Eloy Irigoyen</i> .....                                                                          | 40 |
| Advanced machine learning in recursive data-based modelling<br><i>Esko K. Juuso</i> .....                                                                                                                                                       | 41 |
| Simulation of Regular Waves on Floating Wind Turbines: Preliminary Analysis<br><i>Segundo Esteban, Rafael Lopez, María Guijarro, and Matilde Santos</i> .....                                                                                   | 42 |
| A survey of damage control methods for wind turbines based on sensors: a first approach<br><i>M. Guijarro, S. Esteban and M. Santos</i> .....                                                                                                   | 43 |
| Sequence-to-Sequence Natural Language to Humanoid Robot Sign Language<br><i>Jennifer J. Gago, Valentina Vasco, Bartek Łukawski, Ugo Pattacini, Vadim Tikhonoff, Juan G.<br/>Victores, and Carlos Balaguer</i> .....                             | 44 |
| pyEff: New tool for code efficiency measurement<br><i>Guillermo Calvo Álvarez, Jesús Enrique Sierra</i> .....                                                                                                                                   | 45 |
| Simulation processes for on-board state estimation in a small UAV environment<br><i>Marsel Omeri, Marko Radanovic, Ernesto Emmanuel Santana Cruz, Romualdo Moreno Ortiz</i> .....                                                               | 46 |
| Adapted Laboratory for Mobile Robotics Teaching and its Application to Coordinated<br>Control of Robots<br><i>David Gallarta Sáenz, Pablo Álvarez Benito, Javier Rico-Azagra and Montserrat Gil-Martínez</i> .....                              | 47 |
| Genetic Algorithms in the domain of personalized nutrition<br><i>Petri Heinonen and Esko K. Juuso</i> .....                                                                                                                                     | 48 |
| Python-Based eSES/MB Framework: Model Specification and Automatic Model Generation for<br>Multiple Simulators<br><i>Hendrik Folkerts, Christina Deatcu, and Thorsten Pawletta</i> .....                                                         | 49 |
| Military Operational Decision Maker based on Blocks feedback, using uncertainty techniques<br><i>G. Minguela Castro, Carlos Cerrada, J.A. Cerrada</i> .....                                                                                     | 50 |
| Neural Model Applied to a Conversational Agent in a Closed Domain<br><i>M. Rodriguez, F. Matia, P. San Segundo</i> .....                                                                                                                        | 51 |
| Hybrid Models and Digital Twins for Condition Monitoring: HVAC System for Railway<br><i>Antonio Gálvez, Jokin Rubio, Dammika Severiratne, Asier González, Alberto Jimenez,<br/>Unai Martinez-de-Estarrona, Diego Galar and Esko Juuso</i> ..... | 52 |
| Hydraulic Press Commissioning Cost Reductions via Machine Learning Solutions<br><i>Ignacio Trojaola, Iker Elorza, Eloy Irigoyen, and Aron Pujana</i> .....                                                                                      | 53 |
| Preliminary design of modular electrolyzer for photovoltaic energy utilization in Smart Micro-Grids<br><i>Julián Seco Martín, Antonio José Calderón Godoy, Isaías González Pérez,<br/>Manuel Calderón Godoy</i> .....                           | 54 |
| Human behavior modeling in crowded scenarios by reference nets<br><i>Juan-Ignacio Latorre-Biel, Eduardo Martínez Cámara, Julio Blanco Fernández,<br/>Mercedes Pérez de la Parte, Juan Carlos Sáenz-Diez, Emilio Jiménez Macías</i> .....        | 55 |

|                                                                                                                                                                                                             |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Blockchain techniques applied to Petri Net state space. An approach to ensure security in Petri Net state evolution<br><i>Íñigo Leon, Juan Ignacio Latorre, Emilio Jiménez</i> .....                        | 56 |
| Wine Aging in Reused Oak Barrels Sanitized with Carbon Dioxide<br><i>Francisco J. Flor, Mercedes Pérez, Emilio Jiménez, Eduardo Martínez, Julio Blanco</i> .....                                            | 57 |
| Carbon dioxide as a new oak barrel cleaning process. Influences on the volatile compounds of oak-wood<br><i>Francisco J. Flor, Mercedes Pérez, Emilio Jiménez, Eduardo Martínez, and Julio Blanco</i> ..... | 58 |

### Invited Technical Contributions

|                                                                                                                                                                                          |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Review on Monte Carlo Simulation Stopping Rules: How Many Samples Are Really Enough?<br><i>Martin Bicher, Matthias Wastian, Dominik Brunmeir, Matthias Rößler, and Niki Popper</i> ..... | 59 |
| Modelling landside logistic operations of a Megahub airport with discrete-event simulation<br><i>Rodrigo Romero-Silva, Miguel Mujica Mota</i> .....                                      | 60 |

### Invited Main Contributions

|                                                                                                                                                                      |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Formal Methods and Simulation: Cooperation makes strength<br><i>Manuel Silva</i> .....                                                                               | 61 |
| Renewable sources-based smart micro grids with hydrogen as backup: modeling, control, implementation and management. A real case<br><i>José Manuel Andújar</i> ..... | 63 |
| Nature, Features and Properties of Developments in Modelling and Simulation – from A -Alternative to Z – Zippy<br><i>Felix Breiteneker</i> .....                     | 64 |

EUROSIM 2019 Abstract Volume, 10th EUROSIM Congress, La Rioja, Logroño, Spain, July 1-5, 2019  
ARGESIM Report 58 (ISBN 978-3-901608-92-6), DOI 10.11128/arep.58

## Optimized Balance of Plant for a medium-size PEM electrolyzer. Design, Modelling and Control

Caparrós J.J.<sup>1</sup> [0000-0003-3266-7654][julio.caparros@diesia.uhu.es], Vivas F.J.<sup>2</sup> [0000-0002-2234-9532],  
Segura F.<sup>3</sup> [0000-0002-9969-8773] and Andújar J.M.<sup>4</sup> [0000-0002-0631-0021]

<sup>1</sup> Grupo de Investigación de Control y Robótica TEP-192, Departamento de Ingeniería Electrónica, de Sistemas Informáticos y Automática, Escuela Técnica Superior de Ingeniería. Universidad de Huelva, Spain.  
julio.caparros@diesia.uhu.es

<sup>2</sup> Grupo de Investigación de Control y Robótica TEP-192, Departamento de Ingeniería Electrónica, de Sistemas Informáticos y Automática, Escuela Técnica Superior de Ingeniería. Universidad de Huelva, Spain.  
francisco.vivas@diesia.uhu.es

<sup>3</sup> Grupo de Investigación de Control y Robótica TEP-192, Departamento de Ingeniería Electrónica, de Sistemas Informáticos y Automática, Escuela Técnica Superior de Ingeniería. Universidad de Huelva, Spain.  
francisca.segura@diesia.uhu.es

<sup>4</sup> Grupo de Investigación de Control y Robótica TEP-192, Departamento de Ingeniería Electrónica, de Sistemas Informáticos y Automática, Escuela Técnica Superior de Ingeniería. Universidad de Huelva, Spain.  
andujar@uhu.es

**Abstract.** This paper presents the design, modelling and control simulation of the Balance of Plant (BoP) for a medium-size PEM (Proton Exchange Membrane) electrolyzer. Taking into consideration the main chemical process that occurs in the electrolysis of a PEM electrolyzer, the BoP must be clearly divided into two main parts: water management and hydrogen production. An exhaustive control system is developed to test the working conditions that will allow the PEM electrolyzer to generate hydrogen in a safe and efficient way. The aim of this study is to find an equilibrated solution between minimal BoP and a correct performance, always into safety conditions of hydrogen generation. Automation software is used to model the system and perform a control logic, according to the desirable operation of the PEM electrolyzer. The BoP developed, along with the electrolyzer model and the control logic proposed contribute the PEM electrolysis technology to be expanded in the industrial market and the hydrogen to be widely used as energy carrier, as part of the renewable energy systems.

**Keywords:** PEM electrolyzer, Balance of Plant, Design and Modelling.



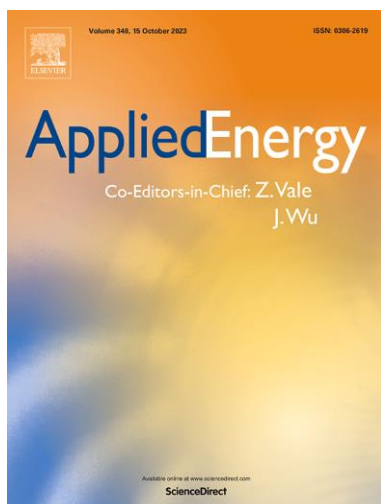
## ANEXO III. Resultados de investigación derivados del objetivo 3

### ANEXO III.A

#### Experimental analysis of the effects of supercapacitor banks in a renewable DC microgrid

Mancera, J. J. C., Saenz, J. L., López, E., Andújar, J. M., Manzano, F. S., Vivas, F. J., & Isorna, F.

#### Publicado en:



Revista: Applied Energy

Editorial: Elsevier

Editor Jefe: Prof. J. Yan

Referencia: Volumen 308

Año: 2022

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2021.118355>

| Categoría                | Ranking de revistas / Total de revistas | Cuartil |
|--------------------------|-----------------------------------------|---------|
| Energy & Fuels           | 15/119                                  | Q1      |
| Engineering, Chemical    | 9/142                                   | Q1      |
| Índice de Impacto (2022) | 11.2                                    |         |
| Citas                    | 20                                      |         |





## ANEXO III.B

## Certificado de Participación en IV Jornadas ScienCity



|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                       |                           |        |            |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|---------------------------|--------|------------|
| <small>           Código Seguro de verificación: 2Bc0xvNzunn0c+q4mU+JknA==. Permite la verificación de la integridad de una copia de este documento electrónico en la dirección: <a href="https://verificafirma.uhu.es/verificafirma">https://verificafirma.uhu.es/verificafirma</a><br/>           Este documento incorpora firma electrónica reconocida de acuerdo a la Ley 59/2003, de 19 de diciembre, de firma electrónica.         </small> |                       |                           |        |            |
| FIRMADO POR                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | SALVADOR PEREZ LITRAN |                           | FECHA  | 29/11/2021 |
| ID. FIRMA                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | firma.uhu.es          | 2Bc0xvNzunn0c+q4mU+JknA== | PÁGINA | 1/1        |
| <br><small>2Bc0xvNzunn0c+q4mU+JknA==</small>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                       |                           |        |            |