

ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL

FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA

**MODELAMIENTO Y SIMULACIÓN DE LA PRODUCCIÓN DE
HIDRÓGENO EN UN ELECTROLIZADOR A PARTIR DE VAPOR
SOBRECALENTADO DE AGUA.**

**TESIS PREVIA A LA OBTENCIÓN DEL GRADO DE MAGÍSTER EN DISEÑO
PRODUCCIÓN Y AUTOMATIZACIÓN INDUSTRIAL**

EDWIN RENÉ AGUILAR JARAMILLO

eraguilar@espe.edu.ec

DIRECTOR: ÁLVARO GONZALO AGUINAGA BARRAGÁN. MSc. PhD.

alvaro.aguinaga@epn.edu.ec

Quito, Mayo-2015

DECLARACIÓN

Yo, Edwin René Aguilar Jaramillo declaro que el trabajo aquí descrito es de mi autoría; que no ha sido previamente presentado para ningún grado o calificación profesional; y, que he consultado las referencias bibliográficas que se incluyen en este documento.

La Escuela Politécnica Nacional, puede hacer uso de los derechos correspondientes a este trabajo, según lo establecido por la Ley de Propiedad Intelectual, por su Reglamento y por la normatividad institucional vigente.

Edwin René Aguilar Jaramillo.

CERTIFICACIÓN

Certifico que el presente trabajo fue desarrollado por Edwin René Aguilar Jaramillo bajo mi supervisión.

Dr. Álvaro Aguinaga B. MSc.
PhD.

DIRECTOR DE PROYECTO

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer en primer lugar a Jehová mi Dios, ya que sin su bondad inmerecida, cuidado, apoyo y ayuda en sentido físico y espiritual no me habría sido posible cumplir con esta etapa de mi vida profesional de manera juiciosa, con gozo y felicidad.

Agradezco a mis padres Ángel y Guadalupe, y a mis hermanas Silvia, Verónica y Maritza por su cariño, atención, estímulo y apoyo incondicional, además de su confianza depositada en mí para alcanzar esta meta.

Quiero además agradecer a mis compañeros de estudio con quienes supimos apoyarnos y compartir buenos y malos momentos a lo largo de nuestros estudios.

Por último quisiera agradecer al Dr. Álvaro Aguinaga y al Ing. Víctor Hugo Hidalgo por sus conocimientos y valiosa experiencia aportados al desarrollo del presente proyecto, así como a todos mis profesores por su trabajo, enseñanzas, paciencia, y colaboración, ofrecidos hacía mi persona, cuyos resultados se ven reflejados tanto en el presente trabajo como en la culminación de mis estudios.

A todos ellos muchas gracias.....

DEDICATORIA

A mis padres por su amor incondicional, lo cual los ha llevado siempre a velar, cuidar y dar lo mejor de sí para todos sus hijos. Doy gracias a mi Dios por tenerlos y habérmelos dado.

CONTENIDO

DECLARACIÓN	II
CERTIFICACIÓN	III
AGRADECIMIENTOS.....	IV
DEDICATORIA.....	V
CONTENIDO.....	VI
LISTADO DE FIGURAS	X
LISTADO DE TABLAS	XII
NOMENCLATURA	XIII
RESUMEN	XVII
PRESENTACIÓN	XVIII
CAPÍTULO 1.....	1
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 ANTECEDENTES.	1
1.2 JUSTIFICACIÓN E IMPORTANCIA.....	4
1.3 OBJETIVOS.	4
1.3.1 OBJETIVO GENERAL.	4
1.3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.	4
CAPÍTULO 2.....	6
2. NOCIONES PRELIMINARES	6
2.1 RESEÑA HISTÓRICA.	6
2.2 ELECTRÓLISIS.....	6
2.3 DESCRIPCIÓN DEL ELECTROLIZADOR.....	8
2.3.1 Electrolito.....	10
2.3.2 Electroodos.....	10
2.3.2.1 Cátodo.....	10
2.3.2.2 Ánodo.	11
2.4 REACCIONES QUÍMICAS Y TEORÍA IÓNICA.	12
2.4.1 Unidad de cantidad de electricidad.	12
2.4.2 Corriente eléctrica en conductores iónicos.	13
2.4.3 Energía libre de Gibbs.....	14
2.4.4 Entropía y Entalpía de Reacciones Electroquímicas.	15
2.4.5 Leyes de Faraday.....	15
2.4.5.1 Primera ley de Faraday.	15
2.4.5.2 Segunda ley de Faraday.	16
2.4.6 Sobrepotencial.	17
2.4.7 Termodinámica de reacciones electroquímicas.....	19
2.4.7.1 Relación entre ΔG y KT (Energía libre y constante termodinámica de equilibrio).	19
2.4.8 Ecuación de Arrhenius.	19
2.4.9 Velocidad de desplazamiento y movilidades iónicas.	20
2.4.9.1 Diferencia de potencial entre electrodos ΔF y distancia entre electrodos, l	20
2.4.10 Migración de Iones (Conductividad Molar).....	20
2.4.11 Regla de Kohlrausch	21
2.4.12 Reacciones Químicas.	23
2.4.12.1 Fundamento de la electrólisis del agua.....	23
2.4.12.2 Comportamiento y formación teórica de la electrólisis con el electrolizador de óxido sólido.....	23
2.4.13 Energía usada por la electrolisis de hidrógeno.	26
2.4.14 Energía usada por la electrólisis usando YSZ como electrolito.....	27

2.4.15 Tipos de Electrolizadores y Ecuación de Nernst.....	29
2.4.16 Electrolizador de Óxido Sólido.	29
2.4.17 Ecuación de Nernst.	29
2.5 ANÁLISIS DE LA INTERFASE ELECTRODO-ELECTROLITO.....	31
2.5.1 Sobrepotencial de activación.	31
2.5.2 Sobrepotencial de concentración.	37
2.5.3 Sobrepotencial óhmico.	41
2.5.4 Capacitancia de doble capa.	41
2.6 ANÁLISIS DEL ELECTROLITO.	46
2.6.1 Efecto de la estabilización en la conductividad iónica.	48
2.6.2 Transporte de oxígeno a través del electrolito YSZ (teoría de Arrhenius, Wagner y Nernst aplicada al YSZ).	48
CAPITULO 3.....	52
3. CIRCUITO ELÉCTRICO EQUIVALENTE DE UNA CELDA ELECTROLÍTICA DE ÓXIDO SÓLIDO SIMPLE PARA LA PRODUCCIÓN DEL GAS H ₂	52
3.1 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIAS.	52
3.2 MODELO DE UNA CELDA ELECTROLÍTICA DE ÓXIDO SÓLIDO SIMPLE MEDIANTE UN EEC.	55
3.3 DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS Y VARIABLES QUE INFLUYEN EN EL PROCESO DE GENERACIÓN DE HIDRÓGENO POR ELECTRÓLISIS A PARTIR DE VAPOR SOBRECALENTADO.	59
3.3.1 Resistencia del electrolito y electrodos.	60
3.3.2 temperatura.	61
3.3.3 Área transversal, alineación y espacio entre los electrodos.	62
3.3.4 Ciclo de trabajo.	64
3.3.5 Voltaje Suministrado.	65
3.4 EFICIENCIA ENERGÉTICA Y CÁLCULO DE FRECUENCIA DE RESONANCIA.....	68
3.5 VALORES DE LOS ELEMENTOS QUE FORMAN EL MODELO DE EEC EN FUNCIÓN DE LAS VARIABLES QUE INCIDEN EN LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO.	72
3.5.1 Función del caudal de H ₂ respecto de la Temperatura.....	74
3.5.2 Función del caudal de H ₂ respecto del Área transversal de los electrodos.....	76
3.5.3 Función del caudal de H ₂ respecto del voltaje de entrada.....	77
3.5.4 Función del caudal de H ₂ respecto del ancho de pulso.	78
3.5.5 Función del caudal de H ₂ respecto del espesor.....	79
CAPÍTULO 4.....	81
4. SIMULACIÓN E IMPLEMENTACIÓN DEL MODELO DE EEC DE UNA CELDA ELECTROLÍTICA DE ÓXIDO SÓLIDO Y ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	81
4.1 IMPLEMENTACIÓN DEL MODELO DE EEC.....	81
4.2 SIMULACIÓN Y VALIDACIÓN DE RESULTADOS.	83
4.2.1 Influencia del tipo de señal de excitación de la celda.	84
4.2.1.1 Aplicación de una señal de excitación tipo DC.	84
4.2.1.2 Aplicación de una señal de excitación en forma de pulsos a frecuencia de resonancia.	85
4.3 INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA EN LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO.....	86
4.4 INFLUENCIA DEL ÁREA TRANSVERSAL DE LOS ELECTRODOS EN LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO.....	90
4.5 INFLUENCIA DEL ESPESOR DEL ELECTROLITO (EQUIVALENTE A LA SEPARACIÓN DE LOS ELECTRODOS) EN LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO.....	94
4.6 INFLUENCIA DEL VOLTAJE DE ENTRADA EN LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO.	98
4.7 EVOLUCIÓN DEL CAUDAL DE HIDRÓGENO RESPECTO DE CADA UNA DE LAS VARIABLES ANALIZADAS.	101

4.8 VENTAJAS DEL PROCESO DE ELECTRÓLISIS POR VAPOR SOBREALENTADO.	103
4.8.1 Aspecto económico de la celda de electrólisis por vapor sobrecalentado.	103
4.8.2 Aspecto energético de la electrólisis de vapor sobrecalentado.	103
4.9 DESVENTAJAS DEL PROCESO DE ELECTRÓLISIS POR VAPOR SOBREALENTADO.	105
CAPÍTULO 5.	106
5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.	106
5.1 CONCLUSIONES.	106
5.2 RECOMENDACIONES.	107
CAPÍTULO 6.	109
6. BIBLIOGRAFÍA Y ANEXOS.	109
6.1 BIBLIOGRAFÍA.	109
6.2 ANEXOS.	115
Anexo A: Código de programa en MATLAB y SIMULINK.	115
Anexo B: Interfaz resultante de la programación para cálculo de parámetros.	140
Anexo C: Modelo de EEC de una celda electrolítica implementado en SimPowerSystems Toolbox de SIMULINK.	142

LISTADO DE FIGURAS

Figura 2.1 Proceso de electrólisis.	7
Figura 2.2 Celda simple de electrolito a base de óxido sólido.	9
Figura 2.3 Potencial de celda de la producción de hidrógeno mediante electrólisis en función de la densidad de corriente.	18
Figura 2.4 Gráficas de YSZ comparado a diferentes temperaturas y con dos materiales aleantes.	22
Figura 2.5 Celda de electrólisis por vapor sobrecalentado.	24
Figura 2.6 Presentación esquemática de una configuración apilada.	25
Figura 2.7 Presentación esquemática de una muestra con electrodos superiores; a) es la vista lateral, b) es la vista superior.	25
Figura 2.8 Visión general esquemática de una muestra con electrodos laterales; a) es la vista lateral, b) es la vista superior.	26
Figura 2.9 Datos de temperatura versus entalpía obtenidas de las experiencias con el Y_2O_3 estabilizado con ZrO_2	28
Figura 2.10 Transferencia de carga en una interfase.	33
Figura 2.11 Energía Potencial – Distancia en un ión que atraviesa la doble capa.	34
Figura 2.12 Variación de j con respecto a η	36
Figura 2.13 Gradiente de concentración tomado como una función lineal.	38
Figura 2.14 Bloque de Candor.	43
Figura 2.15 Impedancia del electrodo AZ91 aleación de magnesio.	45
Figura 2.16 Fabricación y estructura cristalina del material YSZ.	47
Figura 2.17 Circuito equivalente del electrolito.	50
Figura 3.1 La impedancia del sistema representada en el plano complejo o de Argand.	54
Figura 3.2 Región lineal en el dominio de la distorsión para el sistema analizado.	54
Figura 3.3 A la izquierda gráfico de Nyquist y a la derecha los diagramas de Bode para un mismo sistema.	55
Figura 3.4 Impedancias típicas representadas en el plano de Argand.	56
Figura 3.5 Primera topología.	56
Figura 3.6 Segunda topología.	57
Figura 3.7 Modelo EEC para la generación de hidrógeno por electrólisis a partir de vapor sobrecalentado.	57
Figura 3.8 EEC propuesto para la generación de hidrógeno por electrólisis a partir de vapor sobrecalentado.	59
Figura 4.1 Implementación del modelo de EEC utilizando una fuente DC.	81
Figura 4.2 Implementación del modelo de EEC aplicando una fuente de voltaje en forma de pulsos a frecuencia de resonancia.	82
Figura 4.3 Corriente de celda vs [%] de ciclo de trabajo.	83
Figura 4.4 Respuesta del sistema para una señal de excitación tipo DC.	84
Figura 4.5 Respuesta del sistema para una señal en forma de pulsos a frecuencia de resonancia.	85
Figura 4.6 Influencia de la temperatura en la corriente del sistema.	87
Figura 4.7 Valor de corriente a temperatura de 873.15 [K].	88
Figura 4.8 Valor de corriente a temperatura de 1033.15 [K].	89
Figura 4.9 Valor de corriente a temperatura de 1053.12 [K].	89
Figura 4.10 Valor de corriente a temperatura de 1513.15 [K].	90
Figura 4.11 Influencia del área transversal en la corriente del sistema.	91
Figura 4.12 Valor de corriente con área transversal igual a 0.0012 [m ²].	93
Figura 4.13 Valor de corriente con área transversal igual a 0.0026 [m ²].	93

Figura 4.14 Valor de corriente con área transversal igual a 0.0037 [m ²]	94
Figura 4.15 Influencia de la separación de los electrodos en la corriente de la celda.	95
Figura 4.16 Valor de corriente con una separación igual a 0.0008 [m]	96
Figura 4.17 Valor de corriente con una separación igual a 0.0047 [m]	97
Figura 4.18 Valor de corriente con una separación igual a 0.0089 [m].	97
Figura 4.19 Influencia del voltaje de entrada en la corriente de la celda.....	98
Figura 4.20 Valor de corriente con un voltaje de entrada igual a 0.2 [V].	99
Figura 4.21 Valor de corriente con un voltaje de entrada igual a 0.7 [V].	100
Figura 4.22 Valor de corriente con un voltaje de entrada igual a 1.6 [V].	100
Figura 4.23 Caudal de gas H ₂ vs Temperatura.....	101
Figura 4.24 Caudal de gas H ₂ vs área transversal de los electrodos [m ²].	101
Figura 4.25 Caudal de gas H ₂ vs voltaje de alimentación.....	102
Figura 4.26 Caudal de gas H ₂ vs separación de los electrodos.	102

LISTADO DE TABLAS

Tabla 1.1 Propiedades físicas del hidrógeno.	2
Tabla 2.1 Espontaneidad de un proceso en función de ΔG y E_{rev}	14
Tabla 2.2 Ejemplificación de carga y producto para una reacción.	16
Tabla 2.3 Datos arrojados por el análisis mediante EIS del elemento de doble capa.	45
Tabla 3.1 Parámetros estimados de un EEC.	58
Tabla 3.2 Rangos y valores asumidos para los parámetros constantes de la ecuación de Permitividad compleja de Havriliak-Nagami para el electrolito.	66
Tabla 3.3 Rangos y valores asumidos para los parámetros constantes de la ecuación de frecuencia de pico perdido.	66
Tabla 3.4 Rangos y valores asumidos para los parámetros constantes de la ecuación de coeficiente de conductividad iónica experimental.	67
Tabla 3.5 Rangos y valores asumidos para los parámetros constantes de la ecuación de sobrepotencial de activación.	67
Tabla 3.6 Rangos y valores asumidos para los parámetros constantes de la ecuación de sobrepotencial de concentración.	68
Tabla 3.7 Rangos y valores óptimos iniciales asumidos para las variables que incidirán en la producción de hidrógeno.	68
Tabla 4.1 Influencia de la temperatura en la corriente de la celda.	86
Tabla 4.2 Influencia del área transversal en la corriente de la celda.	91
Tabla 4.3 Influencia de la separación de los electrodos en la corriente de la celda.	95
Tabla 4.4 Influencia del voltaje de entrada en la corriente de la celda.	98

NOMENCLATURA

Acrónimos

ADIS	análisis de la diferencia en el espectro de impedancia.
CPE	elemento de fase constante.
DRT	distribución de tiempo de relajación.
EEC	circuito eléctrico equivalente.
EIS	espectroscopia de impedancia electroquímica.
FET	transistor de efecto de campo.
MOSFET	transistor de efecto de campo metal-óxido-semiconductor.
PEM	membrana de intercambio protónico.
SOEC	celda de electrólisis de óxido sólido.
SOFC	celda de combustible de óxido sólido.

Símbolos

A	sección transversal de las placas o electrodos, [m ²]
σ	conductividad eléctrica, [$\frac{S}{m}$]
j	flujo de carga o densidad de corriente, [$\frac{A}{m^2}$]
E	campo eléctrico, [$\frac{V}{m}$]
E_{rev}	potencial electromotriz [V]
ΔG	energía de Gibbs [$\frac{J}{mol}$]
T	temperatura, [K]
ΔS	entropía, [$\frac{J}{K}$]
ΔH	entalpía, [$\frac{J}{mol}$]
Q	carga eléctrica, [C]
n	número de valencia (electrones por ion).
M	masa molar, [$\frac{g}{mol}$]
I	corriente eléctrica, [A]
t	tiempo transcurrido, [s]
η_{EF}	eficiencia de corriente

W	energía eléctrica, $\left[\frac{\text{Wh}}{\text{kg}}\right]$
V_s	voltaje de alimentación de la celda, [V]
nT	sobrepotencial, [V]
R_{TOTAL}	suma de resistencias eléctricas, [Ω]
μ	potencial químico, [J]
k_c	conductividad de un material o sustancia, $\left[\frac{\text{S}}{\text{m}}\right]$
A_F	factor de frecuencia, [Hz]
E_A	energía de activación del proceso, $\left[\frac{\text{J}}{\text{mol}}\right]$
z	número de iones.
F_i	fuerza experimentada por cada ion [N]
F_{friccion}	fuerza de fricción, [N]
u	velocidad por unidad de campo o movilidad $\left[\frac{\text{m}^2}{\text{Vs}}\right]$
f	coeficiente de fricción, $\left[\frac{\text{kg}}{\text{s}}\right]$
s	velocidad del desplazamiento del ion, $\left[\frac{\text{m}}{\text{s}}\right]$
\tilde{N}_+ y \tilde{N}_-	número de iones positivos y negativos por m^3 .
v_+ y v_-	velocidades de iones positivos y negativos, $\left[\frac{\text{m}}{\text{s}}\right]$
z_+ y z_-	cargas de iones positivos y negativos
Λ	conductividad molar del electrolito, $\left[\frac{\text{Sm}^2}{\text{mol}}\right]$
Λ_∞	conductividad equivalente a dilución infinita, $\left[\frac{\text{Sm}^2}{\text{mol}}\right]$
$Q_e(T)$	suma de energía térmica, [J]
P	presión parcial, [Pascal]
\bar{k}	frecuencia de salto de iones hasta la superficie del electrodo, [Hz]
C_R y C_P	concentración de las especies involucradas en la reacción, [mol]
α	coeficiente de transferencia de carga.
$\Delta\phi$	potencial del electrodo, [V]
j_o	densidad de corriente de intercambio, $\left[\frac{\text{A}}{\text{m}^2}\right]$
\dot{n}	flujo del reactivo, $\left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^2 \text{ s}}\right]$
\dot{n}_i	flujo de las especies.

D_i	Difusividad o coeficiente de difusión, $\left[\frac{\text{m}^2}{\text{s}}\right]$
∇c_i	gradiente de concentración, [mol]
c_b	concentración de iones en el volumen del electrolito, $\left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^3}\right]$.
c_s	concentración del reactivo en la superficie del electrodo.
δ	espesor de la capa de difusión Nernstiana, [m]
j_{max}	máxima densidad de corriente, $\left[\frac{\text{A}}{\text{m}^2}\right]$
i	número imaginario, $\sqrt{-1}$.
ω	frecuencia angular del sistema, $\left[\frac{\text{rad}}{\text{s}}\right]$
d	espesor del electrolito o separación de las placas [m]
ϵ^*	permitividad compleja de Havriliak-Nagami, $\left[\frac{\text{F}}{\text{m}}\right]$
σ_T	permitividad del electrolito.

Constantes

F	constante de Faraday, $96485 \left[\frac{\text{C}}{\text{mol}}\right]$
q	carga del electrón, $1.602 * 10^{-19} [\text{C}]$
N_A	número de avogadro, $6.022 * 10^{23} \left[\frac{1}{\text{mol}}\right]$
R	constante universal de los gases, $8.3143 \left[\frac{\text{J}}{\text{k mol}}\right]$
k	constante de Boltzmann, $1.381 * 10^{-23} \left[\frac{\text{J}}{\text{K}}\right]$
ϵ_0	permitividad del vacío, $8.8542 * 10^{-12} \left[\frac{\text{F}}{\text{m}}\right]$

Suscripciones

AZ91	aleación de magnesio
H_2O	agua pura
H_2	hidrogeno puro
O_2	oxígeno puro
O	ion oxigeno
SCF	cobaltita ferrita de lantano dopado con estroncio, $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$.
LSCM	romo magnetita de lantano dopado con estroncio, $(\text{La}, \text{Sr})(\text{Cr}, \text{Mn})\text{O}_3$.

LSGM	maganesita galato de lantano y estroncito, $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Ga}_y\text{Mg}_{1-y}\text{O}_3$
LSCo	cobaltita de lantano dopado con estroncio, $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$.
LSF	ferrita de lantano dopado con estroncio, $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_3$.
LSM	manganito de lantano dopado con estroncio, $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$.
NiScSZ	níquel circonio estabilizado con escandio.
NiYSZ	níquel circonia estabilizado con itria.
Sc-YsZ	escandio circonia estabilizada con itrya.
SFM	óxido de molibdeno hierro y estroncio, $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$.
YSZ	circonia estabilizada con itrya, $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$.
Y_2O_3	óxido de itrio.
ZrO_2	óxido de circonio.

RESUMEN

La investigación presenta un modelo eléctrico equivalente de una celda electrolítica simple, utilizada para la producción de hidrógeno a partir de vapor sobrecalentado de agua, con la finalidad de brindar una base teórica que pueda ser aplicada al momento de elegir o diseñar equipos para sistemas de electrólisis de este tipo.

El documento comprende el estudio de los componentes que conforman el electrolizador, las reacciones químicas que se producen dentro de la celda electrolítica, la cinética tanto de los electrodos como del electrolito de estado sólido, y la espectroscopía de impedancias, esta última útil para interpretar de forma matemática los fenómenos que se presentan en los procesos de electrólisis.

Por lo tanto, dentro de la parte teórica, se analizan intrínsecamente aquellas variables que inciden directamente en la producción de hidrógeno.

Del análisis teórico anterior se define el modelo de circuito eléctrico equivalente que permitirá estimar el caudal de hidrógeno obtenido, el mismo que se obtiene mediante el uso de la ley de Faraday al ser este directamente proporcional a la corriente generada en el circuito eléctrico.

Finalmente la implementación y simulación del modelo análogo por EEC de la celda electrolítica, utilizando las características físicas de un electrolito y electrodos de ánodo y cátodo con materiales YSZ, LSM y Ni-YSZ respectivamente, permitió determinar de forma general que se pueden obtener resultados eficientes en la producción de hidrógeno mientras mayor sea el área transversal del electrolito y menor sea la separación entre los electrodos, al trabajar con una señal de excitación tipo pulsos a frecuencia de resonancia y a temperaturas de vapor sobrecalentado altas.

PRESENTACIÓN

La contaminación, el cambio climático, los conflictos a nivel internacional así como la disminución de las reservas mundiales de petróleo, ha hecho que en los últimos años se piense buscar alternativas como fuentes de energía no renovable.

Una de esas alternativas estudiadas en los últimos años es el hidrógeno, que ha sido catalogado como una fuente de energía renovable que se caracteriza principalmente por ser abundante y amigable con el medio ambiente al generar vapor de agua y calor producto de su combustión.

Por esta razón se han realizado varias investigaciones que buscan desarrollar e implementar sistemas de electrólisis para producción de hidrógeno que sean óptimos y económicos, presentando a la vez un buen grado de eficiencia energética.

El presente proyecto obtiene una base teórica a partir de un modelo matemático que, tomando en cuenta algunas de las variables que inciden en la producción de hidrógeno, sirva para ayudar en el diseño y dimensionamiento de los componentes que en combinación forman los sistemas de electrólisis que usan como entrada vapor sobrecalentado de agua.

Para lograr todo esto se utilizará la metodología, métodos y técnicas de investigación que se describen a continuación:

Metodología para resolver problemas:

1. Planteamiento del problema: Plantear un modelo matemático que permita analizar las variables involucradas en la producción de hidrógeno a fin de mejorar la eficiencia del proceso y permita al mismo tiempo dimensionar equipos de electrólisis.

2. Descripción respecto de la información del sistema: Definir y analizar las reacciones químicas y la respectiva teoría iónica implicada a más de las variables como temperatura, área y separación de los electrodos y voltaje de suministro que incidirán directamente en la mejora de la producción de hidrógeno obtenido a partir de vapor sobrecalentado de agua.
3. Cálculos: Realizar los respectivos cálculos para obtener el respectivo modelo de EEC de la celda electrolítica simple para de esa manera estimar el flujo másico de hidrógeno obtenido en función de las variables anteriormente mencionadas.
4. Solución: Determinar el modelo de EEC de una celda electrolítica simple e implementarlo vía software.
5. Prueba: Simulación y obtención de resultados.

Métodos:

Método analítico: Se describirá y analizará en detalle el proceso de la electrólisis teniendo en este caso como entrada vapor sobrecalentado de agua.

Método deductivo: Se partirá de información aceptada como válida y de un marco general referenciado respecto a diferentes procesos de electrólisis para llegar a una conclusión particular respecto de la obtención de un modelo análogo EEC de una celda electrolítica simple para la producción de hidrógeno a partir de vapor sobrecalentado de agua.

Técnicas:

Las técnicas pertinentes a emplearse para el presente proyecto serán: técnicas de observación y análisis de contenido.

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1 ANTECEDENTES.

Desde hace varias décadas, el hombre ha planteado el uso combinado de la tecnología y de los combustibles fósiles, fuentes de energía como el petróleo y el gas natural, para dar paso a otras tecnologías que facilitan y permiten acceder a servicios de transporte, electricidad, fuerza motriz, comunicaciones, producción de alimentos, etc., que han mejorado paulatinamente el bienestar y la calidad de vida de las personas.

Todo este progreso, que parecía estar orientado hacia un futuro mejor, tiende a colapsar y a resultar inconveniente para el interés común, pues tanto el petróleo como el gas natural han llegado a ser los principales causantes de los altos niveles de contaminación que afectan al ecosistema y por ende a la humanidad.

Con esto en mente se llega a la conclusión de que se debe cambiar la base energética actual por nuevas formas de energía que se caractericen por ser accesibles a escala mundial, abundantes, de bajo costo, tratables y que reduzcan notablemente las emisiones de contaminantes a la atmósfera.

Uno de los combustibles que reúne tales características y que llega a ser una solución como resultado de varios años de investigación es el hidrógeno; gas que puede ser obtenido a partir de uno de los mayores recursos del planeta como lo es el agua a través del uso de diferentes procesos endotérmicos.

Entre las principales características que lo hacen un tipo de combustible alternativo adecuado resaltan principalmente su eficiencia, el ser inagotable, seguro, almacenable, transportable y económico de producir.

Como elemento químico en condiciones normales de presión y temperatura se lo conoce como un gas diatómico (H_2) liviano, incoloro, inodoro, insípido e inflamable.

Su átomo se caracteriza por tener un protón y un electrón. Además, en la naturaleza se lo encuentra como parte de una gran cantidad de compuestos como el agua, hidrocarburos, proteínas, ácidos, etc.

Las propiedades físicas del hidrógeno y su simbología se presentan en la Tabla 1.1

Tabla 1.1 Propiedades físicas del hidrógeno.

Fuente: Aguinaga, A. (2009).

Propiedades físicas del hidrógeno	
Símbolo químico	H ₂
Peso Molecular	2.016 $\left[\frac{\text{g}}{\text{mol}}\right]$
Temperatura de ebullición (1atm)	20.3 [K]
Temperatura crítica	40.1 [K]
Presión crítica	1 [atm]
Densidad fase gaseosa (20°C, 1atm)	0.08342 $\left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}\right]$
Densidad fase líquida (punto de ebullición, 1atm)	70.96 $\left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}\right]$
Peso específico (aire=1)	0.0696

Estas propiedades físicas, adjuntas a sus propiedades principales, hacen del hidrógeno el combustible ideal. Por ejemplo, su molécula se caracteriza por ser pequeña, ligera, simple y relativamente estable, posee el más alto contenido de energía por unidad de peso que cualquier otro combustible, al combinarse con el oxígeno produce electricidad en procesos electroquímicos mientras que al quemarse con oxígeno produce vapor de agua lo que resulta en una reducción de la contaminación, presenta un margen de explosión bajo respecto a otros combustibles por razón de su densidad, entre otros.

Al concluir entonces que el hidrógeno es un vector energético que puede ser empleado para varias aplicaciones sean estas domésticas o industriales, en la actualidad se busca estudiar, desarrollar y optimizar métodos que permitan, a partir de recursos renovables, obtener un índice de producción de hidrógeno eficiente empleando para ello un consumo de energía moderado.

Uno de esos métodos, que ha sido objeto de varias investigaciones para su optimización práctica, es el de la electrólisis que consiste en la obtención del gas hidrógeno a raíz de la descomposición del agua en los gases oxígeno O_2 e hidrógeno H_2 por medio de la corriente eléctrica que circula a través del agua. Para esto se hace uso de un electrolizador o celda electrolítica cuyos principales componentes son: una fuente de poder, un par de electrodos, un electrolito y un diafragma.

Sobre este tema, varias investigaciones han aportado modelos matemáticos electroquímicos, termodinámicos y análogos eléctricos equivalentes para definir el comportamiento dinámico de una celda electrolítica a fin de optimizar el diseño y dimensionamiento de los componentes que integran una celda electrolítica para producir gas hidrógeno de manera eficiente.

Estas investigaciones también han permitido comprobar que el principal inconveniente de la electrólisis convencional es su alto consumo de electricidad para la producción de hidrógeno. En vista de lo cual, producto de varios estudios experimentales, se llega a la conclusión de que la descomposición del agua a altas temperaturas resulta ser más ventajosa, pues con esto parte de la energía total, usada para producir la electrólisis, ahora será suministrada o añadida en forma de calor, para así obtener como resultado una notable mejora en el índice de eficiencia total de energía.

En este contexto, el presente proyecto busca modelar matemáticamente la producción de hidrógeno en un electrolizador mediante el uso de vapor sobrecalentado de agua a fin de brindar una base teórica que pueda ser aplicada al momento de elegir o diseñar equipos para sistemas de electrólisis que permitan producir hidrógeno de forma óptima con un consumo de energía eficiente. A la vez, se pretende incentivar todo proceso de investigación encaminada al aprovechamiento del hidrógeno como vector energético en el país.

1.2 JUSTIFICACIÓN E IMPORTANCIA.

El proyecto va encaminado al desarrollo de una base teórica que permita optimizar el proceso de la electrólisis para así poder dimensionar y diseñar equipos y componentes para sistemas de electrólisis de forma conveniente. Esto ante la necesidad actual de trabajar con una fuente de energía alternativa, como el hidrógeno, cuya producción sea eficiente.

Para ello se presentará de forma documentada el estudio del uso de vapor sobrecalentado de agua para elevar el índice total de eficiencia energética; así como también a través del uso de un sistema análogo-eléctrico equivalente, que describe el comportamiento dinámico de un electrolizador, se presentará el análisis de las principales variables y parámetros que inciden directamente en la producción del gas H_2 , para finalmente obtener un circuito eléctrico equivalente aproximado que permita estimar dicha producción.

1.3 OBJETIVOS.

1.3.1 OBJETIVO GENERAL.

Determinar un modelo matemático a través de un circuito eléctrico equivalente que permita estimar la producción de hidrógeno en un electrolizador a partir de vapor sobrecalentado de agua a fin de analizar parámetros y variables que permitan dimensionar y diseñar equipos de electrólisis que optimicen la producción de hidrógeno a través de un consumo de energía eficiente.

1.3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.

Describir el electrolizador empleado para la producción del gas hidrógeno así como los principios de funcionamiento de la electrólisis.

Analizar la dinámica del electrolizador empleando vapor sobrecalentado de agua.

Determinar el conjunto de ecuaciones matemáticas que describen el comportamiento del electrolizador.

Identificar y analizar las variables y parámetros que inciden en la producción de hidrógeno.

Definir el circuito eléctrico equivalente para el electrolizador que permita estimar la producción de hidrógeno.

CAPÍTULO 2

NOCIONES PRELIMINARES

2.1 RESEÑA HISTÓRICA.

Durante la primera revolución industrial en el año 1800, Nicholson y Carlisle descubren la descomposición del agua de forma electrolítica. Sus experimentos, en un principio, fueron realizados en disoluciones ácidas, pero al descubrir problemas tales como la estabilidad y el costo de los materiales empleados optaron por utilizar disoluciones alcalinas. Tres décadas más tarde, para el año de 1833, Michael Faraday, físico-químico inglés, desarrolla las leyes básicas de la electrólisis que llevan su nombre y que permiten tanto la comprensión y el uso práctico de procesos electrolíticos.

Para 1902, ya con el conocimiento necesario, se diseñan y entran en operación más de 400 unidades electrolíticas industriales y en 1939 se instala una planta con capacidad de 10000 Nm³/h de gas H₂. En 1948 fue construido el primer electrolizador presurizado por Zdansky-Lonza. Finalmente, en 1966 y 1972 se desarrollaron respectivamente los primeros electrolizadores de polímeros sólidos y óxidos sólidos. Se conoce que la crisis del petróleo de 1973 motivó a que se desarrolle aún más este tipo de tecnología para generar hidrógeno como fuente alternativa de energía pero con la reanudación de las exportaciones dicha motivación fue perdiéndose.

Actualmente, la búsqueda de una fuente de energía sostenible adjunto a la urgencia de reducir la contaminación ambiental han hecho que se reinicien las investigaciones alrededor de varios procesos, entre ellos los electrolíticos, que permitan la obtención del gas hidrógeno de manera económica y eficiente.

2.2 ELECTRÓLISIS.

La electrólisis convencional consiste en la descomposición de la molécula de agua por medio de la electricidad a fin de producir gas hidrógeno y oxígeno, para lo cual se requiere de una celda electrolítica o electrolizador como unidad base en

el que se producirá la reacción no espontánea de separación al hacer circular corriente continua en un medio alcalino de manera conveniente.

Siendo el agua en estado líquido un aislante eléctrico por lo general se le adiciona un catalizador, que puede ser un ácido o una base, para hacer de ella un medio conductor a fin de que dentro del proceso el hidrógeno y el oxígeno sean liberados tanto en el cátodo como en el ánodo respectivamente. El proceso de la electrólisis que se produce dentro del electrolizador se observa en la Figura 2.1

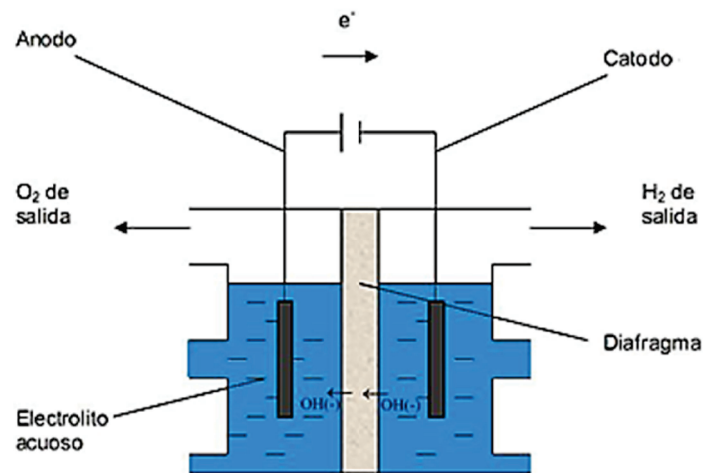


Figura 2.1 Proceso de electrólisis.

Fuente: López, J. (2010).

Uno de los problemas que presenta la electrólisis alcalina es su alto consumo de energía eléctrica, lo cual ha generado en las últimas décadas la búsqueda de varias alternativas que brinden una solución a dicho problema.

Entre una de esas alternativas se destaca la electrólisis a alta temperatura, la cual permite alcanzar una mayor eficiencia energética al hacer que parte importante de la energía requerida para el proceso de electrólisis sea añadida en forma de calor, energía que resulta ser más económica que la energía eléctrica; además, el trabajo a alta temperatura favorece la descomposición del agua y permite la aceleración cinética de reacción y la reducción de la pérdida de energía lo que redundará a su vez en una mayor eficiencia global del sistema.

La electrólisis a alta temperatura es similar a la electrólisis convencional analizada anteriormente, salvo que en la primera se utiliza vapor sobrecalentado de agua. El ingreso de vapor no disociado se lo puede realizar por el lado del cátodo (electrólisis por conducción de los iones O^{2-}) o por el lado del ánodo (electrólisis por conducción de los protones H^+). La diferencia entre ambos modos de operación radica en el rango de temperatura a emplear para la producción de hidrógeno, pues mientras que el primero opera en rangos de temperatura de 1123 K o más, el segundo lo hace en rangos de entre 773 K a 873 K.

En el caso de la electrólisis por conducción de los iones O^{2-} al ingresar vapor sobrecalentado y al mismo tiempo aplicar tensión al electrolizador, el agua se divide en gas hidrógeno, que se obtiene en el lado del cátodo e iones oxígeno, estos últimos son transportados a través del material cerámico conductor de iones al ánodo donde forman finalmente gas oxígeno.

Por otro lado, en el caso de la electrólisis por conducción de los protones H^+ al ingresar vapor por el lado del ánodo y al aplicar tensión las moléculas del agua se dividen en oxígeno e iones H^+ . Los protones pasan por una membrana conductora hacia el cátodo donde se reducen a gas hidrógeno a través de la incorporación de electrones desde el circuito externo, mientras que el gas oxígeno finalmente se acumula en el ánodo.

El estudio de la producción de hidrógeno por conducción de protones H^+ como se supo mencionar, utiliza un rango de temperaturas de trabajo bajo lo cual resulta muy atractivo y conveniente para nuestro propósito. Sin embargo, pocos estudios hay al respecto de este proceso, adjunto a su competitividad que aún no ha sido confirmada; razón por la que en el presente proyecto se tratará directamente con la electrólisis por conducción de iones O^{2-} del cual existen suficiente conocimiento y estudios en términos de composición y configuración de la celda electrolítica.

2.3 DESCRIPCIÓN DEL ELECTROLIZADOR.

El electrolizador es el dispositivo físico en el cuál se produce la descomposición del vapor de agua, en este caso, en hidrógeno y oxígeno al hacer circular una corriente eléctrica de forma conveniente.

Entre las diferentes configuraciones de un electrolizador se tienen:

Celda simple:

Compuesta por dos electrodos, ánodo y cátodo, de materiales diferentes con un electrólito en medio operado en un ambiente dual.

Stack o agrupamiento de celdas:

Consiste en la unión de varias celdas en serie a través de placas interconectoras con el fin de lograr una mayor potencia eléctrica.

Celda simétrica:

La cual se está compuesta de dos electrodos de la misma composición con un electrólito en medio, la misma que opera a una determinada atmósfera de reacción.

De todas estas celdas se pasará a estudiar a continuación SOFC, objeto del presente estudio y modelamiento ya que ésta constituye por así decirlo la base para el resto de configuraciones mencionadas anteriormente.

Una SOFC está configurada de acuerdo con la Figura 2.2 presentada a continuación:

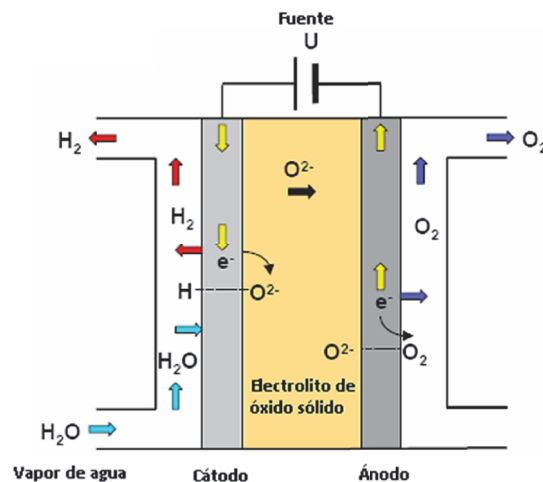


Figura 2.2 Celda simple de electrolito a base de óxido sólido.

Fuente: Annabelle Brisse, J. S. (2008).

El detalle de sus componentes es el siguiente:

2.3.1 ELECTROLITO.

Es un tipo de óxido sólido, material duro y cerámico, cuya función principal es la de separar las atmósferas oxidante y reductora permitiendo a la vez el transporte de iones óxido a altas temperaturas sin manifestación de pérdidas representativas.

Entre las principales características que debe reunir están las siguientes:

- Buen conductor iónico;
- Aislante eléctrico;
- Ser capaz de minimizar las pérdidas óhmicas;
- Químicamente estable a altas temperaturas y a los ambientes de reducción y oxidación;
- No ser poroso y al mismo tiempo compatible con los electrodos;
- No costoso.

Los materiales más utilizados para este tipo de electrólisis, de acuerdo a su conductividad iónica frente a la temperatura y a otros a estudios realizados que resaltan su conveniencia y ventaja son YSZ, Sc-YSZ y LSGM.

Para el presente trabajo se empleará como electrolito YSZ, caracterizado por su buena estabilidad química, mecánica y conducción iónica apropiada a altas temperaturas.

De varias combinaciones realizadas en [6], [15] se ha elegido como ejemplo para el presente trabajo la siguiente: $0.88\text{ZrO}_2 - 0.12\text{Y}_2\text{O}_3$, es decir 88% de circonia y 12% de itria, el cuál trabajará en DC a una temperatura mayor a los 923 K.

2.3.2 ELECTRODOS.

2.3.2.1 Cátodo.

Es el lado por el cual se alimenta el vapor de agua y en el que al aplicar un potencial eléctrico las moléculas de agua se disocian para formar iones de gas

oxígeno e hidrógeno, siendo este último el que es recogido y almacenado. Para esto el cátodo requiere ser de un material que posea las siguientes características[6]:

- Una conductividad eléctrica elevada que permita el transporte de los electrones a través de un circuito externo;
- Buena conductividad iónica;
- Químicamente estable en ambientes altamente óxido reductores;
- Poroso para permitir el paso del gas donde ocurre la reacción electrocatalítica;
- Compatible con el electrolito desde el punto de vista térmico, químico y mecánico para así por ejemplo ayudar a presentar, en la interfase electrodo-electrolito, la menor resistencia eléctrica posible;
- Una estructura adecuada y conveniente que permita evitar la pérdida por transferencia de masa pero que a la vez permita una buena distribución de la corriente.

Al igual que el electrolito, los materiales más utilizados para el cátodo, según estudios realizados y que ofrecen los mejores resultados dentro de la electrólisis a alta temperatura son: Ni-YSZ, Ni-ScSZ, LSCM y SFM.

El material del electrodo de hidrógeno a ser escogido en esta ocasión será Ni-YSZ principalmente por sus propiedades electrocatalíticas, debido a un compuesto cermet poroso (compuesto cerámico-metal) que proporciona rutas para el paso de electrones, iones de oxígeno y gas, y por poseer un coeficiente de expansión térmica conveniente cerca del electrolito.

2.3.2.2 Ánodo.

Es el lado en donde los iones oxígenos transportados, a través del electrolito, se oxidan formando gas oxígeno liberando a su vez electrones. Algunos requerimientos que debe cumplir el ánodo son [6]:

- Alta conductividad iónica y eléctrica;
- Estable en medios oxidantes;

- Buena compatibilidad química con el electrolito;
- Delgado y poroso, para permitir el paso del gas y evitar la pérdida por transferencia de masa a la vez que deja lugar a una buena distribución de la corriente;
- Buen coeficiente de expansión térmica.

Actualmente existen una gran variedad de materiales para ser utilizados como ánodo dentro de la electrólisis a alta temperatura, entre los más destacados se tiene: LSM, LSCo, LSF y LSCF.

El material del electrodo de oxígeno a ser utilizado como ejemplo para el presente trabajo será LSM, esto por su buena conductividad eléctrica, sobresalientes propiedades catalíticas a elevadas temperaturas de funcionamiento, un buen comportamiento de expansión térmica en las cercanías del electrolito y una excelente estabilidad a largo plazo.

2.4 REACCIONES QUÍMICAS Y TEORÍA IÓNICA.

Antes de entrar en materia, y conocer los parámetros de la electrólisis de vapor sobrecalentado, es necesario definir y comprender los fenómenos del proceso electroquímico que se lleva a cabo en el interior de una celda electrolítica con vapor sobrecalentado.

2.4.1 UNIDAD DE CANTIDAD DE ELECTRICIDAD.

El proceso de electrólisis incluye siempre la transferencia de electrones entre los electrodos, y de iones en el electrolizador (sea solución o electrolito de estado sólido), que produce la migración de iones entre los respectivos electrodos[31].

La unidad de carga molar viene dada por la constante de Faraday, la misma que está definida en (2.1).

$$F = q N_A \quad (2.1)$$

Al reemplazar las constantes q y N_A en (2.1) se obtiene:

$$F = (1.602 * 10^{-19}) * (6.022 * 10^{23}) = 96485.3399 \left[\frac{C}{mol} \right]$$

Transporte de cargas en un conductor:

En primer lugar se define el flujo de carga a través de un conductor como(2.2).

$$j = \frac{1}{A} * \frac{dQ}{dt} \quad (2.2)$$

Siendo dQ la carga que atraviesa una sección transversal del conductor en un tiempo dt con $1 A = 1 \frac{C}{s}$.

La intensidad de corriente de 1 A equivale a un flujo de $6,25 * 10^8$ electrones en un segundo.

Ahora es apropiado conocer el fundamento de la conductividad eléctrica, si se sabe que una carga fluye porque experimenta una fuerza eléctrica originada por un campo eléctrico (E).

A la relación entre j y E se le denomina conductividad eléctrica como (2.3).

$$\sigma = \frac{j}{E} \quad (2.3)$$

Estos parámetros son fundamentales en el estudio de la electrólisis, y serán utilizados de manera exhaustiva en lo posterior.

2.4.2 CORRIENTE ELÉCTRICA EN CONDUCTORES IÓNICOS.

En un proceso electrolítico, la corriente posee un rol fundamental en el transporte del material, porque tiene la capacidad de conducir electricidad junto con la sustancia que reacciona a su campo eléctrico cuando las condiciones son apropiadas, es decir que se produce un flujo de materia en relación a la corriente circulante.

Si se conocen dos conceptos previos y básicos de un proceso electrolítico: 1) que en los metales, los electrones transportan toda la corriente y 2) que en un

conductor iónico, la corriente es transportada por el movimiento de iones positivos y negativos; entonces la presencia de un campo eléctrico modifica el movimiento del ión de manera que adquiere una componente direccional neta (gradiente de concentración) a través del electrolito de estado sólido dependiendo del potencial eléctrico y la concentración de parámetros como el reactivo.

2.4.3 ENERGÍA LIBRE DE GIBBS.

La diferencia de potencial aplicada entre los electrodos puede emplearse para realizar un trabajo eléctrico máximo. Si E_{rev} es el potencial mínimo necesario para llevar a cabo la reacción de electrólisis del agua y n_{mol} es el número de moles de electrones transferidos en la reacción, la cantidad máxima de trabajo útil que puede obtenerse del sistema llevando a cabo la reacción en sentido opuesto será (2.4).

$$\Delta G = -n_{mol}FE_{rev} \quad (2.4)$$

Siendo ΔG la energía libre de Gibbs.

Esta ecuación también permite anticipar la naturaleza de la reacción electroquímica conociendo el signo del E_{rev} , puesto que afirma que a un cambio positivo de energía libre de origen eléctrico de una celda electrolítica corresponde una disminución del trabajo eléctrico realizado por el sistema, como se muestra en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1 Espontaneidad de un proceso en función de ΔG y E_{rev} .

ΔG	E_{rev}	Reacción
0	0	Equilibrio
-	+	Inverosímil
+	-	Espontánea

Entonces, E_{rev} corresponde con el trabajo reversible y, consecuentemente, recibe el nombre de potencial reversible termodinámico. En condiciones estándar, a saber, 1 bar de presión, y a una temperatura de referencia de 298 K, la reacción

global de electrólisis del agua presenta una variación de energía libre de Gibbs igual a 273.2 KJmol^{-1} .

2.4.4 ENTROPÍA Y ENTALPÍA DE REACCIONES ELECTROQUÍMICAS.

Diferenciando la ecuación ΔG respecto a T , a presión p constante resulta (2.5).

$$\left(\frac{d(\Delta G)}{dT}\right)_p = -n_{\text{mol}}F \left(\frac{dE_{\text{rev}}}{dT}\right)_p \quad (2.5)$$

Por consiguiente, un cambio de entropía, con ΔE como potencial, es (2.6).

$$\Delta S = n_{\text{mol}}F \left(\frac{d(\Delta E)}{dT}\right)_p \quad (2.6)$$

Según Helmholtz y Gibbs, un cambio de energía libre, es decir, $\Delta G - \Delta H$ llega a ser igual a (2.7).

$$\Delta G - \Delta H = T \left(\frac{d(\Delta G)}{dT}\right)_p \quad (2.7)$$

Sustituyendo los términos que definen ΔG y $T \left(\frac{d(\Delta G)}{dT}\right)_p$ se tiene (2.8).

$$-n_{\text{mol}}F\Delta E - \Delta H = -n_{\text{mol}}FT \left(\frac{d(\Delta E)}{dT}\right)_p \quad (2.8)$$

Resolviendo (2.8) se obtiene (2.9).

$$\Delta H = -n_{\text{mol}}F \left[\Delta E - T \left(\frac{d(\Delta E)}{dT}\right)_p \right] \quad (2.9)$$

2.4.5 LEYES DE FARADAY.

2.4.5.1 Primera ley de Faraday.

La primera ley de Faraday, en este caso, enuncia que la masa de una sustancia depositada en un electrodo durante un proceso de electrólisis es directamente

proporcional a la cantidad de electricidad transferida a este electrodo. La cantidad de electricidad se refiere a la cantidad de carga eléctrica. La ejemplificación de carga y producto para una reacción se presenta en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2 Ejemplificación de carga y producto para una reacción.

Fuente: Ehl, Rosemary Gene; Ihde, Aaron J. (1954)

Proceso	Cantidad depositada	moles e ⁻ necesarios	Carga eléctrica
$\text{Na}^+ + 1\text{e}^- \rightarrow \text{Na}$	1 mol Na	1 mol e ⁻	96500C = 1F
$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mg}$	1 mol Mg	2 mol e ⁻	2 · 96500C = 2F
$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Al}$	1 mol Al	3 mol e ⁻	3 · 96500C = 3F

Para el caso estudiado serán 4 electrones, esto se mostrará en el apartado de reacciones químicas.

2.4.5.2 Segunda ley de Faraday.

Para una determinada cantidad de electricidad (carga eléctrica total), la masa de un material elemental alterado en un electrodo es directamente proporcional al peso equivalente del elemento. El peso equivalente de una sustancia es su masa molar dividida por un entero que depende de la reacción que tiene lugar en el material.

Al aplicar la ley de Faraday se puede calcular la cantidad depositada de material H₂ en la salida (cátodo) del proceso definido en (2.10).

$$m = \frac{Q}{qn} * \frac{M}{N_A} = \frac{1}{qN_A} * \frac{QM}{n} = \frac{1}{F} * \frac{QM}{n} = \frac{1}{96485.3399} * \frac{QM}{n} \quad (2.10)$$

Resolviendo (2.10) se obtiene la masa de H₂ producida en el electrodo en gramos.

$$m = \frac{ItM}{96485.3399n}$$

El porcentaje de conversión de vapor a hidrógeno se calcula dividiendo la cantidad molar de hidrógeno producido para la cantidad molar de vapor en la entrada.

La relación anterior supone una eficiencia en el uso de corriente. Sin embargo, de la práctica se sabe que esto es un caso hipotético e ideal, y que normalmente un cierto porcentaje de electrones se deriva, ya sea a la deposición de otra sustancia, o a la descomposición de agua y por ende en desprendimiento de gas hidrógeno.

En conclusión, el peso de material efectivamente depositado m_{REAL} versus el que teóricamente debía haberse precipitado $m_{\text{TEÓRICO}}$ constituye la eficiencia de corriente [51], que se indica como η_{EF} en (2.11).

$$\eta_{\text{EF}} = \frac{m_{\text{REAL}}}{m_{\text{TEÓRICO}}} \quad (2.11)$$

Entonces, relacionando la eficiencia con la ley de Faraday de transferencia de materia se tiene (2.12).

$$m_{\text{REAL}} = \frac{QMIt}{nF} * \eta_{\text{EF}} \quad (2.12)$$

La cantidad de energía eléctrica transferida para obtener un kg de producto, se encuentra definida por (2.13).

$$W = \frac{V_s It * 10^{-3}}{m_{\text{REAL}}} \quad (2.13)$$

2.4.6 SOBREPOTENCIAL.

Para que la reacción de electrólisis del agua tenga lugar a una velocidad adecuada es necesario aplicar un sobrepotencial nT , de forma que se superen las barreras energéticas de activación, los gradientes de concentración y las pérdidas óhmicas. Además, es esencial un aporte adicional de energía para conducir los procesos de migración iónica y vencer la resistencia del circuito eléctrico. Esta energía extra causa una caída de potencial en la celda, $I * R_{\text{TOTAL}}$ (donde I es la intensidad a través de la celda y R_{TOTAL} es la suma de las resistencias eléctricas y

de transporte de la celda, función de las propiedades del electrolito, la forma de los electrodos y el diseño de la celda)[72]. El potencial de celda, E_{celda} , puede escribirse como(2.14).

$$E_{\text{celda}} = E_{\text{rev}} + \sum nT + I * R_{\text{celda}} \quad (2.14)$$

El sobrepotencial total es la suma de los sobrepotenciales o barreras energéticas de las reacciones de evolución de hidrógeno y oxígeno y la diferencia de concentración del electrolito. La totalidad de sobrepotencial puede calcularse empleando(2.15).

$$\sum nT = |nT_{\text{ánodo}}(j)| + |nT_{\text{cátodo}}(j)| \quad (2.15)$$

Tanto los sobrepotenciales como las pérdidas óhmicas aumentan con la densidad de corriente, afectando a la eficiencia del proceso, puesto que la energía eléctrica se degrada en calor, debiéndose tener en cuenta en cualquier consideración el balance de energía. La Figura 2.3 muestra cómo afecta la aportación de cada término a la expresión del voltaje de celda[33].

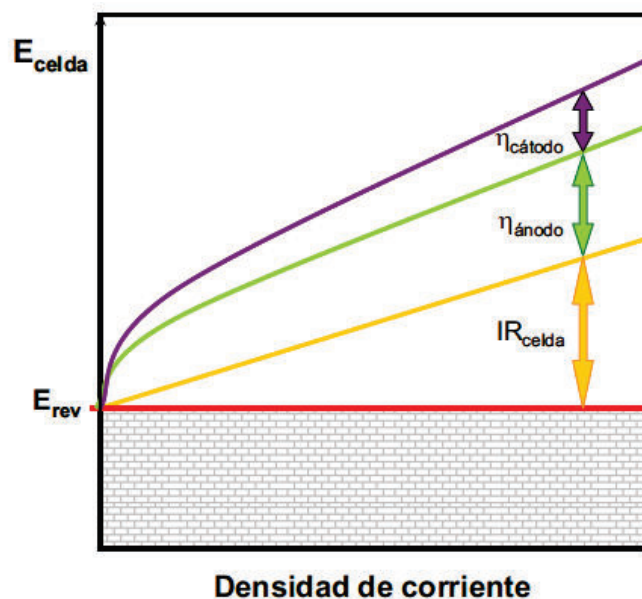


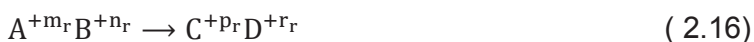
Figura 2.3 Potencial de celda de la producción de hidrógeno mediante electrólisis en función de la densidad de corriente.

Fuente: Herraiz, I. (Mayo de 2012).

2.4.7 TERMODINÁMICA DE REACCIONES ELECTROQUÍMICAS.

2.4.7.1 Relación entre ΔG y K_T (Energía libre y constante termodinámica de equilibrio).

En la reacción definida por (2.16)



Donde $m_r + n_r = p_r + r_r$, y se establece equilibrio en (2.17)



Siendo μ el potencial químico de la sustancia, la cual depende directamente de los iones de la sustancia.

Se reconoce que los potenciales químicos están relacionados a la actividad termodinámica y se la demuestra para poder llegar a la ecuación (2.18) del cambio de energía libre de la celda:

$$\Delta G^{celda} = \Delta G^{o celda} + RT \left(\frac{(X_{C^{+p_r}})^{Y_r} (X_{D^{+r_r}})^{\delta_r}}{(X_{A^{+m_r}})^{\alpha_r} (X_{B^{+n_r}})^{\beta_r}} \right) \quad (2.18)$$

Siendo "x" las presiones parciales de cada componente.

Así se constituye la base para la ecuación de Nernst presentada más adelante.

2.4.8 ECUACIÓN DE ARRHENIUS.

Las constantes de velocidad, y por lo tanto la velocidad de la reacción $k_v(T)$, dependen de la temperatura a la cual se produce la reacción. Esta relación es de tipo exponencial y está contemplada en la ecuación planteada por Arrhenius, pues la transferencia de material químico constituye la base de la electrólisis, así, uno de los parámetros más importantes es su velocidad como en (2.19) [13].

$$k_v(T) = A_F e^{-\frac{E_A}{RT}} \quad (2.19)$$

2.4.9 VELOCIDAD DE DESPLAZAMIENTO Y MOVILIDADES IÓNICAS.

2.4.9.1 Diferencia de potencial entre electrodos ΔF y distancia entre electrodos, l .

Los iones en disolución entre estos electrodos, experimentan un campo uniforme de magnitud $E = \frac{\Delta F}{l}$. En este campo eléctrico la fuerza que siente cada ión vendrá dada por (2.20) [70], [5].

$$F_i = z * q * E \quad (2.20)$$

Los cationes responden al campo acelerando su movimiento hacia el electrodo negativo y los aniones hacia el positivo. La aceleración no es duradera porque aparece la fuerza de fricción definida en (2.21) [5].

$$F_{friccion} = f * s \quad (2.21)$$

Las dos fuerzas actúan en sentido contrario y los iones alcanzan una velocidad estacionaria cuando ambas fuerzas se equilibran, (2.20) y (2.21) se igualan produciendo(2.22).

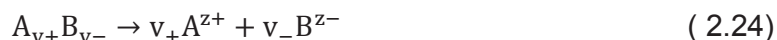
$$s = \frac{zqE}{f} \quad (2.22)$$

Con la movilidad $u = \frac{z * e}{f}$, (2.22) puede ser expresada como(2.23)

$$s = u * E \quad (2.23)$$

2.4.10 MIGRACIÓN DE IONES (CONDUCTIVIDAD MOLAR).

Si se considera un electrolito completamente dissociado como en (2.24) [5].



Por la ley fundamental del transporte, la densidad de corriente está dada por(2.25).

$$j = \tilde{N}_+ v_+ z_+ q + \tilde{N}_- v_- z_- q \quad (2.25)$$

Si hay \tilde{c} moles de compuesto presentes por cada m^3 , se tiene (2.26) y (2.27).

$$\tilde{N}_+ = v_+ \tilde{c} N_A \quad (2.26)$$

$$\tilde{N}_- = v_- \tilde{c} N_A \quad (2.27)$$

Como $F = N_A q$, la expresión para j se convierte en (2.28).

$$j = v_+ \tilde{c} N_A v_+ z_+ q + v_- \tilde{c} N_A v_- z_- q \quad (2.28)$$

Sustituyendo las movilidades, $v = uE$ en (2.28) se obtiene (2.29).

$$j = \tilde{c} F (v_+ z_+ u_+ + v_- z_- u_-) * E \quad (2.29)$$

Comparando con la ley de Ohm ($j = k_c E$), se obtiene (2.30) para la conductividad:

$$k_c = \tilde{c} F (v_+ z_+ u_+ + v_- z_- u_-) \quad (2.30)$$

Y la conductividad molar del electrolito queda definida por (2.31).

$$\Lambda = \frac{k_c}{\tilde{c}} \left[\frac{\text{Sm}^2}{\text{mol}} \right] \quad (2.31)$$

Donde \tilde{c} en la fórmula de Λ se encuentra simplificado, a fin de obtener las unidades adecuadas.

2.4.11 REGLA DE KOHLRAUSCH .

Esta regla sirve para justificar la conductividad iónica en electrolitos disueltos al infinito en la conductividad iónica del electrolito [5].

La conductividad iónica tiene un factor que representaría la ionización de los elementos involucrados, si esta se encontrara en una solución infinita [72]. Así se tiene (2.32).

$$\Lambda = \Lambda_\infty - A\sqrt{c} \quad (2.32)$$

Donde Λ_{∞} es la conductividad equivalente a dilución infinita y A es una constante característica del tipo del electrolito, por ejemplo para representar: 1-1 en NaCl; 2-1 en H_2SO_4 ; o 1-3 en $AlCl_3$, etc. a una temperatura constante.

Kohlrausch estableció experimentalmente que la conductividad equivalente a dilución infinita, Λ_{∞} permite establecer algunas conclusiones:

En diluciones infinitas los iones (que participan en la reacción) tienen sus propias conductividades equivalentes $\Lambda_{\infty} = \lambda_{+}^0 + \lambda_{-}^0$; esto denota una particularidad en la conductividad de los iones, puesto que indica la conductividad individual que tendrá el ión al estar en reacción.

Por lo anterior, si se hace una extrapolación de la medida que aumenta la concentración en moles de los iones, entonces también habrá una variación en la conductividad del elemento, sea este fuerte o débil. Lo que quiere decir que se tiene una afinidad de los iones para entrar en reacción. Más claramente se denota esto en la Figura 2.4 del ejemplo siguiente:

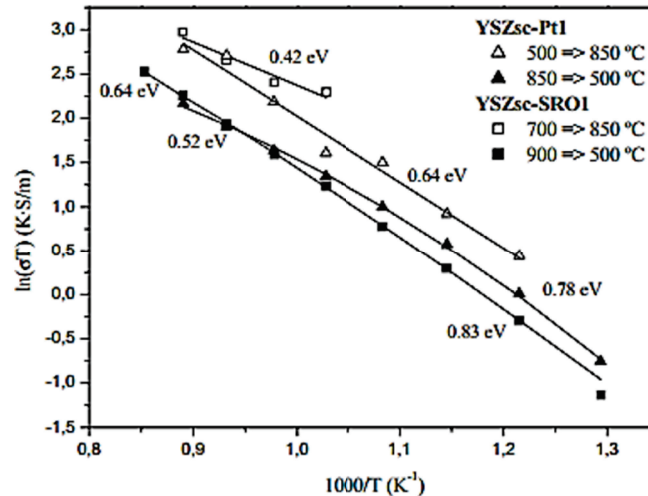


Figura 2.4 Gráficas de YSZ comparado a diferentes temperaturas y con dos materiales aleantes.

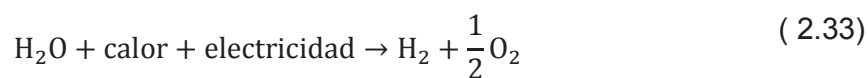
Fuente: Stortelder Jetske, K. (Agosto de 2005)

2.4.12 REACCIONES QUÍMICAS.

2.4.12.1 Fundamento de la electrólisis del agua.

Siendo el agua una de las sustancias más estables de la naturaleza, su disociación, para la producción de hidrógeno y oxígeno moleculares, es difícil, no espontánea y con alto grado de consumo de energía [39].

La reacción neta de electrólisis del agua puede expresarse en (2.33) de la siguiente manera:



Que indica que por cada mol de agua ingresada, se obtiene un mol de hidrógeno y medio mol de oxígeno.

En una celda electrolítica la energía eléctrica se suministra aplicando una diferencia de potencial entre dos electrodos acoplados con un electrolito. La conversión de la energía eléctrica en energía química tiene lugar en la interfase electrodo-electrolito a través de reacciones de transferencia de carga.

2.4.12.2 Comportamiento y formación teórica de la electrólisis con el electrolizador de óxido sólido.

Ahora se indica el proceso que tiene lugar a nivel químico, empezando con la alimentación gaseosa, (vapor de agua) que se hace circular por el cátodo; teniendo la reacción [10] [62],

En el cátodo definida por (2.34):



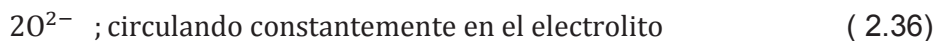
Como el electrolito es impermeable al hidrógeno gaseoso, los iones O^{2-} migran a través del electrolito hacia el ánodo bajo la acción del campo eléctrico, donde forman el oxígeno gaseoso.

En el ánodo(2.35)



Por último, se sabe que el electrolito funciona como catalizador,

En el electrolito(2.36)



En resumen, las reacciones químicas producidas en la celda electrolítica se presentan a continuación en la Figura 2.5.

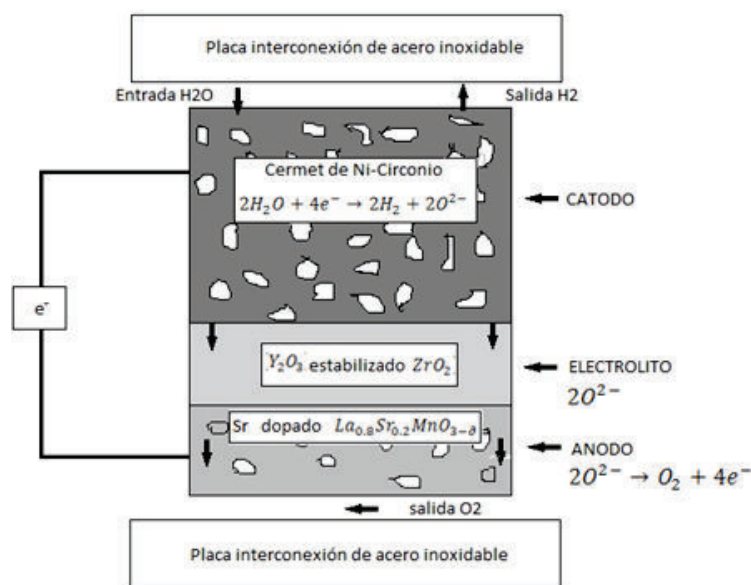


Figura 2.5 Celda de electrólisis por vapor sobrecalentado.

Fuente: Annabelle Brisse, J. S. (2008).

Cabe destacar que todo el proceso comprende un estado de oxidación mientras esté en funcionamiento, es decir que el compuesto inicial se disgrega por la energía aplicada, en compuestos que tienden a combinarse debido a su inestabilidad (como el oxígeno que circula por el electrolito, hasta combinarse en 2 moléculas de sí mismo para formar el gas de oxígeno).

Ahora, se tiene que tomar en cuenta que el proceso requiere de altas energías tanto calóricas como eléctricas.

Sin embargo, la disposición de las celdas juega también un papel importante en el desempeño del proceso, principalmente en la conductividad en tiempo real.

De dos a tres materiales diferentes tienen que ser depositados sobre el mismo sustrato (utilizado solamente para fijar a una base no conductora los elementos reaccionantes) en diferentes formas geométricas. Preferentemente, esto se debe hacer in situ, sin necesidad de retirar la muestra de la cámara de vacío para evitar la contaminación.

Para los cálculos de conductividad se requiere que la geometría de la muestra, la superficie del electrodo y la distancia entre los electrodos sean conocidas. Algunas de las configuraciones más conocidas se presentan y detallan a continuación en la Figura 2.6 y la Figura 2.7[81].

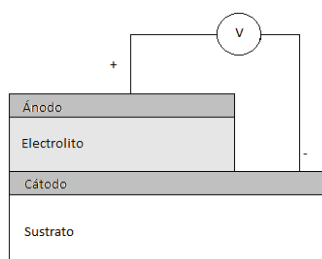
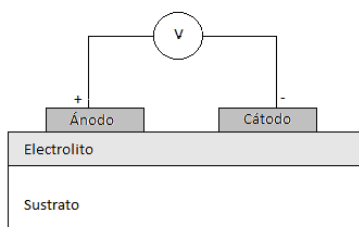
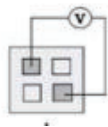


Figura 2.6 Presentación esquemática de una configuración apilada.

Fuente: Stortelder Jetske, K. (Agosto de 2005)



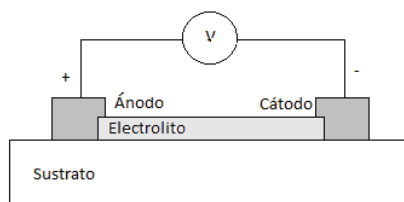
a)



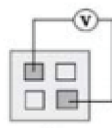
b)

Figura 2.7 Presentación esquemática de una muestra con electrodos superiores; a) es la vista lateral, b) es la vista superior.

Fuente: Stortelder Jetske, K. (Agosto de 2005)



a)



b)

Figura 2.8 Visión general esquemática de una muestra con electrodos laterales; a) es la vista lateral, b) es la vista superior.

Fuente: Stortelder Jetske, K. (Agosto de 2005)

Configuración en pila: La configuración en pila como indica la figura es la estructura más compleja de lograr, pero es la más eficiente porque ocupa eficientemente la superficie del electrodo y el electrolito ocupando toda su superficie logrando hacer crecer su conductividad.

Configuración de electrodos en el tope: Esta configuración permite una producción rápida de oxígeno pues el electrolito es el más grande elemento activo en toda la celda. Pero tiene el inconveniente de que tiene poca precisión, lo que afecta en gran medida a los electrodos, si estos no son uniformes.

Configuración lado a lado: Esta configuración permite un flujo constante y uniforme pero es poco rápido a pesar de sus buenos resultados en una menor conductividad.

2.4.13 ENERGÍA USADA POR LA ELECTROLISIS DE HIDRÓGENO.

La energía total usada para la reacción química requerida para la producción electrolítica de hidrógeno $\Delta H(T)$, a una temperatura T es la suma de la energía térmica $Q_e(T)$, y la demanda de energía eléctrica $\Delta G(T)$, como se muestra en (2.37)

$$\Delta H(T) = Q_e(T) + \Delta G(T) \quad (2.37)$$

Donde $Q_e(T)$ se define por (2.38).

$$Q_e(T) = T * \Delta S(T) \quad (2.38)$$

Siendo S la entropía, y $\Delta G(T)$ es la variación de la energía libre de Gibbs de la reacción.

2.4.14 ENERGÍA USADA POR LA ELECTRÓLISIS USANDO YSZ COMO ELECTROLITO.

A 473 K a 1873 K el Y_2O_3 estabilizado con ZrO_2 sigue una ley de Arrhenius no lineal.

Para estudiar el comportamiento de la temperatura en este material es necesario encajar el rango completo de temperaturas contenidas en una función teórica que permita entender los parámetros físicos implicados tales como: entropía, entalpía, energías contenidas y liberadas (Energía libre de Gibbs), etc.

Conociendo la fórmula empírica de la entalpía dependiente de valores locales de temperatura (absoluta) se puede afirmar (2.39) [14].

$$\Delta H(T) = E_f + E_b \tanh \left[\beta \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_f} \right) \right] \quad (2.39)$$

Donde, E_f , E_b , β y T_f son parámetros ajustables, independientes de la temperatura. A (2.39) se la puede conocer también como función energía de activación.

En [15], se ha logrado sintetizar una ecuación que comprende el estudio de la conductividad iónica y parámetros energéticos junto con la entalpía, usando una exponencial para aproximar la curva de energías respecto la temperatura como se muestra en la Figura 2.9, modelo que ha sido aceptado para diferentes modelos de materiales cerámicos:

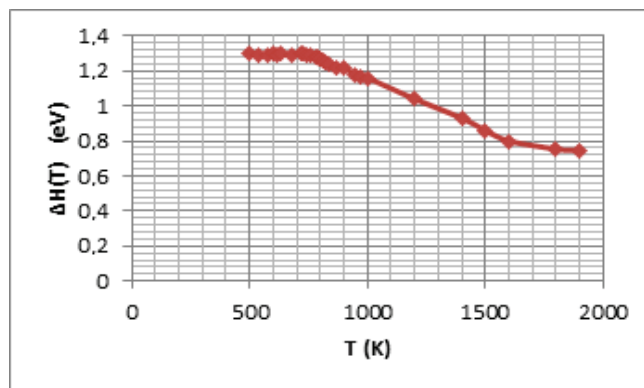


Figura 2.9 Datos de temperatura versus entalpía obtenidas de las experiencias con el Y_2O_3 estabilizado con ZrO_2

Fuente: Cachadiña, I., & Solier, J. (1993).

Con lo que, la ley de Arrhenius para la conductividad iónica se puede escribir como (2.40).

$$\sigma T = A(T) \exp \left\{ - \frac{\left(E_f + E_b \tanh \left[\beta \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_f} \right) \right] \right)}{kT} \right\} \quad (2.40)$$

En donde $A(T)$ es un factor pre-exponencial dependiente de la temperatura.

Así, los valores conseguidos en este caso son: 1.01 eV, 0.29 eV, 3278 K y 1328 K de E_f , E_b , β y T_f respectivamente para el YSZ[15].

Para el modelo anterior, se tiene un ajuste de $\Delta H_a = 0.57$ eV y $\Delta H_m = 0.73$ eV, (entalpía por asociación en grupo y entalpía por migración de las vacancias de oxígeno, respectivamente) que sumados dan $\Delta H(T) = 0.57 + 0.73 = 1.3$ eV, y que a su vez corresponde a la energía extrínseca al estado asociado (estado de activación), sin embargo esto no sucede a temperaturas en el rango de $1073 \leq T \leq 1873$ K.

Aun así, es factible calcular dichos parámetros para el rango $1073 \leq T \leq 1873$ K por el método exponencial, obteniendo como resultado $\Delta H_a = 0.69$ eV y $\Delta H_m = 0.61$ eV, lo que servirá para conocer el dato de entalpía.

Esta ecuación pertenece a la ley de Arrhenius sobre las concentraciones y conductividades [5].

2.4.15 TIPOS DE ELECTROLIZADORES Y ECUACIÓN DE NERNST.

El electrolizador, a breves rasgos, se define como el sistema físico o aparato que lleva a cabo la electrólisis.

Los componentes básicos de un electrolizador son comunes para todos los sistemas de electrólisis. Más aún, dependiendo del electrolito utilizado, los electrolizadores pueden clasificarse principalmente en: electrolizadores alcalinos, electrolizadores de membrana de intercambio protónico (PEM) y electrolizadores de óxido sólido.

Para el presente estudio, como se mencionó al principio del capítulo, se utilizará el electrolizador de óxido sólido.

2.4.16 ELECTROLIZADOR DE ÓXIDO SÓLIDO.

Estos operan a temperaturas muy altas, entre 773 K y 1873 K, explotando al máximo el efecto ventajoso de las altas temperaturas sobre las cinéticas y termodinámicas en el control de la electrólisis del agua, para la generación de hidrógeno a partir de vapor de agua.

Las celdas de óxido sólido trabajan entre los potenciales más bajos posibles (0.95V y 1.33 V), comparados con los otros tipos de electrolizadores.

El electrolito de este tipo de celdas son cerámicas sólidas, que son buenas conductoras del ión O^{2-} . La temperatura de operación se decide por la conductividad iónica del electrolito.

2.4.17 ECUACIÓN DE NERNST.

La ecuación de Nernst se utiliza para calcular el potencial de reducción de un electrodo fuera de las condiciones estándar definidas en (2.41)(concentración 1 mol, presión de 1 atm, temperatura de 298.15 K)[5]. Se llama así en honor al científico alemán Walther Nernst, que fue quien la formuló en 1889.

$$E_e = E^o - \frac{RT}{nF} \ln(Q_r) \quad [V] \quad (2.41)$$

Donde E_e es el potencial corregido del electrodo, E^0 es el potencial en condiciones estándar en [V] (los potenciales están tabulados para diferentes reacciones de reducción), Q_r es el cociente de reacción y $\ln(Q_r)$ es la relación en la actividad de los iones del producto sobre la actividad de los iones del reactivo (es decir la cantidad de iones que participan en la reacción).

Con esos antecedentes, y puesto que para el caso estudiado la reacción general por el electrolito de estado sólido está definida por (2.42).



Para reacciones de la forma: $mM \rightarrow aA + bB$, y la expresión en Q_r por lo antes especificado, sería (2.43).

$$Q_r = \frac{[a_M]^{m_m}}{[a_A]^{a_m} * [a_B]^{b_m}} \quad (2.43)$$

Donde a_A , a_B y a_M son las actividades del productos y los reactivos (es decir solamente las concentraciones molares del reactivo/producto) respectivamente, y los coeficientes m_m , a_m y b_m que representan la cantidad molar que estabiliza la reacción. Si se relaciona esto con la actual investigación se obtiene(2.44).

$$2 * ([a_{\text{H}_2\text{O}}]^1 + 2e^-) = 2 \left([a_{\text{H}_2}]^1 + [a_{\text{O}_2}]^{1/2} \right) \quad (2.44)$$

De donde se tiene (2.45).

$$Q_r = \frac{[a_{\text{H}_2\text{O}}]^1}{[a_{\text{H}_2}]^1 * [a_{\text{O}_2}]^{1/2}} \quad (2.45)$$

Sin embargo, todavía no se conocen los valores puntuales que se pueden ocupar en esta reacción, entonces, para esto se tiene la presión parcial.

Puesto que el reactivo, que en este caso sería el agua en fase gaseosa que es la constante en el proceso, y como además se asumen las condiciones ideales para el cálculo de gases reales, las actividades de la concentración molar en moles se pueden relacionar con sus presiones parciales, conociendo la presión local que

ejerce el elemento (en tablas ya establecidas) al estar en un compuesto cuando tiende a cero la presión externa al elemento.

Para darse una idea de cómo se define la teoría de presiones parciales, se conoce que la presión parcial de un gas ideal en una mezcla es igual a la presión que ejercería en caso de ocupar él solo el mismo volumen a la misma temperatura. Esto sucede porque las moléculas de un gas ideal están tan alejadas unas de otras que no interactúan entre ellas. La mayoría de los gases reales se acerca bastante a este modelo.

De esto se tiene (2.46).

$$p_i = a * P \quad (2.46)$$

Donde P representa la presión estándar, p_i la presión parcial del gas y a la fracción molar, es decir la cantidad molar con el que iguala la ecuación en este caso; con lo que se podría representar (2.47).

$$Q_r = \frac{[p^*_{H_2O}]^1}{[p^*_{H_2}]^1 * [p^*_{O_2}]^{1/2}} \quad (2.47)$$

Y en la ecuación de Nernst dada por (2.48).

$$E = E_o - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{[p^*_{H_2O}]^1}{[p^*_{H_2}]^1 * [p^*_{O_2}]^{1/2}} \right) [V] \quad (2.48)$$

Que es el compendio de lo antes visto.

2.5 ANÁLISIS DE LA INTERFASE ELECTRODO-ELECTROLITO.

2.5.1 SOBREPOTENCIAL DE ACTIVACIÓN.

En un proceso de electrólisis conocido, las reacciones químicas y conversión de los reactivos ocurren en las uniones existentes entre el electrolito y los electrodos, a cada una de estas uniones se les llega a denominar como la interfase electrodo-electrolito.

Al existir dentro de la celda electrolítica dos tipos de electrodos, ánodo y cátodo, se llegaría a tener dos interfases electrodo-electrolito respectivamente.

Conocer profundamente todos los procesos que allí se llevan a cabo es esencial para el estudio de la producción del gas hidrógeno a partir de vapor sobrecalentado de agua.

Dado que los electrodos son hechos de un material metálico (conductor de electrones) y que el electrolito es un conductor de iones, se produce una separación y acumulación de cargas en ambos lados de cada interfaz, lo cual se conoce como el fenómeno de capacitancia de doble capa; así como también producen al mismo tiempo, en dichas interfases, ciertas reacciones electroquímicas [26].

Los electrodos poseen una capa catalítica de tal forma que cuando un electrón cruza esta capa, ya sea para pasar del electrodo a un ión o viceversa, se dice que se produce la transferencia de carga, proceso que genera una corriente en el sistema.

Debe recalcar, de acuerdo con lo anterior, que tanto si un electrón pasa del electrodo al electrolito en una interfaz, como si lo hace del electrolito al electrodo en la otra, la corriente se produce en el mismo sentido.

Este fenómeno se llega a ilustrar en la Figura 2.10 en la que por ejemplo, si los iones al lado del electrolito aceptan o ceden electrones al electrodo dentro de la reacción, este intercambio modifica la valencia y por tanto se produce un flujo de corriente.

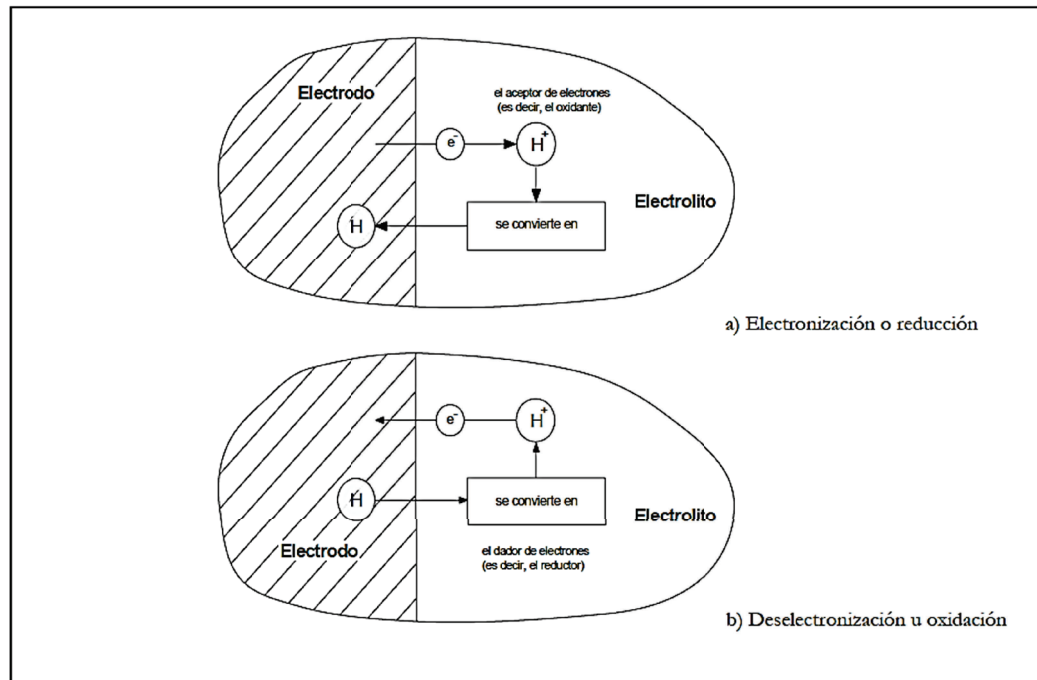


Figura 2.10 Transferencia de carga en una interfase.

Fuente: Escobedo, E., & Zamora, L. (Agosto de 2006).

Se puede distinguir en el proceso de transferencia de carga dos tipos del mismo, uno de electroneización en el cual un ión acepta un electrón del electrodo, por lo tanto su estado de valencia disminuye en uno o se reduce (reducción), y un proceso de deselectroneización, caso en el que un ión cede un electrón del electrodo, por lo tanto su estado de valencia aumenta en uno o se aumenta (oxidación).

Cuando un ión se está desplazando a través de la doble capa hasta el electrodo entonces en algún punto de este recorrido se produce la transferencia de carga, en la Figura 2.11 se muestra la variación de la energía del ión con respecto al recorrido, se puede apreciar entonces que se necesita cierta cantidad de energía para que se produzca la transferencia de carga, a esta energía se le conoce como energía de activación.

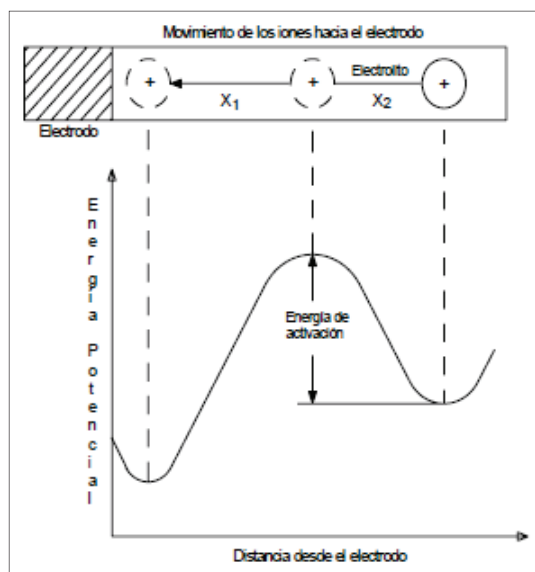


Figura 2.11 Energía Potencial – Distancia en un ión que atraviesa la doble capa.

Fuente: Escobedo, E., & Zamora, L. (Agosto de 2006).

El punto específico (situado entre un estado inicial y uno final) a lo largo de la trayectoria, en donde ocurre la transferencia de carga se denomina coeficiente de transferencia de carga y se denota como α .

Teniendo en cuenta los trabajos de Butler y Volmer, se tiene que la densidad de corriente asociada a la transferencia de carga [26] está dada por (2.49).

$$\vec{j} = zFA\vec{k}C_R e^{-\frac{(1-\alpha)zF\Delta\phi}{RT}} \quad (2.49)$$

$$\hat{j} = zFA\vec{k}C_P e^{\frac{\alpha zF\Delta\phi}{RT}} \quad (2.50)$$

Las ecuaciones (2.49) y (2.50), están conformadas por los parámetros \vec{j} y \hat{j} , que corresponden a la densidad de corriente en el electrodo, electronización y deselectionización respectivamente, ambas dadas por (2.51).

$$j = \frac{I}{A} \left[\frac{A}{m^2} \right] \quad (2.51)$$

Para condiciones de equilibrio, se tiene que la densidad de corriente de electronización \vec{j} es igual a la densidad de corriente de deselectronización \overleftarrow{j} , esto es (2.52).

$$\vec{j} = \overleftarrow{j} \quad (2.52)$$

La ecuación (2.52) implica un potencial de equilibrio en la interfase, por lo tanto se tiene (2.53).

$$\Delta\phi = \Delta\phi_e \quad (2.53)$$

Donde $\Delta\phi_e$ representa el potencial de equilibrio de la interfaz, una vez definido esto, podemos escribir como (2.54).

$$j_o = \vec{j} = \overleftarrow{j} \quad (2.54)$$

Con la densidad de corriente j_o que varía dependiendo de la reacción en cuestión y del tipo de material de electrodo.

Si el proceso no se encuentra en equilibrio, entonces se tiene una densidad de corriente resultante j , que es la diferencia entre las densidades de corriente de deselectronización y electronización, definida por (2.55).

$$j = \overleftarrow{j} - \vec{j} \quad (2.55)$$

Reemplazando las ecuaciones (2.49) y (2.50) en la ecuación(2.55), se obtiene(2.56).

$$j = zFA\overleftarrow{k}C_P e^{\frac{\alpha zF\Delta\phi}{RT}} - zFA\overrightarrow{k}C_R e^{-\frac{(1-\alpha)zF\Delta\phi}{RT}} \quad (2.56)$$

Con $\Delta\phi \neq \Delta\phi_e$, por lo tanto, para definir una relación entre estas dos variables, se introducir un potencial de desviación η , definida en (2.57).

$$\eta = \Delta\phi - \Delta\phi_e \quad (2.57)$$

Entonces, la ecuación(2.57)se puede representar como (2.58).

$$\Delta\phi = \Delta\phi_e + \eta \quad (2.58)$$

Utilizando las ecuaciones (2.54), (2.55), (2.56), (2.57) y (2.58) se encuentra la ecuación de Butler-Volmer, fundamental en electródica (campo de la electroquímica que estudia las reacciones electroquímicas) en (2.58).

$$j = j_o \left[e^{\frac{\alpha z F \eta}{RT}} - e^{-\frac{(1-\alpha) z F \eta}{RT}} \right] \quad (2.58)$$

Si η aumenta, se aprecia que el término de electronización aumenta, mientras que el término de deselectionización disminuye, por lo que para $\eta > 0.12 V$ la ecuación(2.58), se puede aproximar a la ecuación(2.59), esto se ilustra en la Figura 2.12.

$$j = j_o e^{\frac{\alpha z F \eta}{RT}} \quad (2.59)$$

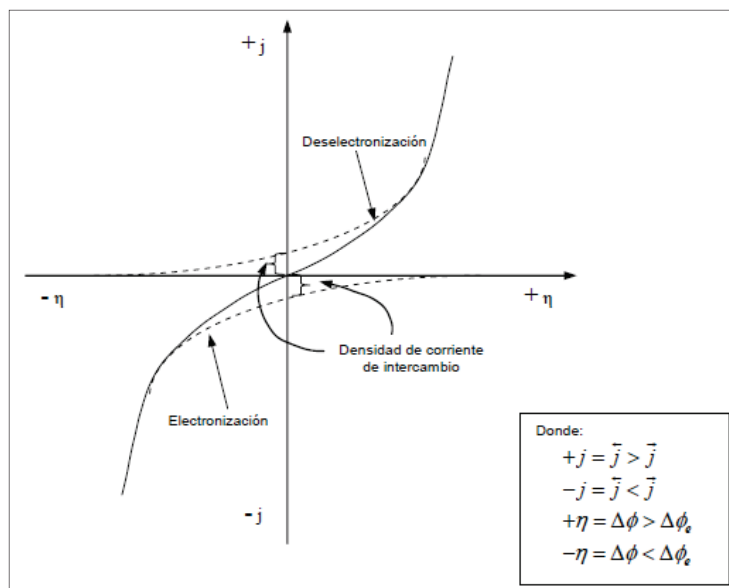


Figura 2.12 Variación de j con respecto a η .

Fuente: Escobedo, E., & Zamora, L. (Agosto de 2006).

Por último, reordenando la ecuación(2.59) en términos de η , y nombrando a η como η_{ACT} , se obtiene la ecuación de Tafel dada por (2.60).

$$\eta_{ACT} = \frac{2.3RT}{\alpha z F} \log\left(\frac{j}{j_o}\right) \quad (2.60)$$

Finalmente, se concluye que la energía de activación se manifestará como un voltaje requerido para que se produzca el proceso de transferencia de carga o la activación, a este voltaje se le conoce como sobrepotencial de activación, el cual le produce pérdidas al potencial de Nernst o potencial reversible.

Los intervalos de variación definidas para cada uno de los parámetros de la ecuación(2.60)en base a [15], [26], [10], [62] son:

T: Debido a que se está utilizando vapor de agua sobrecalentado para esta investigación, T debe ser mayor a 647 K y considerando que las celdas SOEC trabajan eficientemente a temperaturas de entre 773 K y 1873 K para(2.60)se seleccionará una temperatura de trabajo de 1123.15 K.

α : puede variar continuamente en el intervalo]0; 1[, aunque su rango habitual de variación es de 0.54 a 0.65.

z: tomando en cuenta lo mencionado en el apartado de reacciones químicas este parámetro tomará el valor de 4 para ambas interfases.

j: siendo la salida del sistema, su variación dependerá de la variación de los parámetros mencionados en este numeral, por otra parte el rango habitual en el que se encuentra el área activa del electrodo para muchas celdas SOEC va desde 0.000033 m² hasta 0.0045 m².

j_0 : refleja propiedades del mecanismo y velocidad de reacción en las interfases, sus valores de variación están dados en varios órdenes de magnitud, para la presente investigación se utilizará un valor de $3500 \left[\frac{A}{m^2} \right]$.

2.5.2 SOBREPOTENCIAL DE CONCENTRACIÓN.

Hasta el momento sólo se han considerado pérdidas debido a la energía necesaria que se tiene que dar a un ión para que haya la transferencia de carga o activación (sobrepotencial de activación), sin embargo, en la electrólisis también existen fenómenos de transferencia de masa, y es razonable esperar pérdidas debido a estos fenómenos.

La velocidad de las reacciones químicas que se producen en el ánodo y en el cátodo es afectada por la concentración de suministro presente en los mismos, debido a que no se puede consumir inmediatamente todo el volumen de suministro, entonces es necesaria cierta cantidad de energía para mantener esa concentración de suministro.

Análogo al sobrepotencial de activación, esta energía se manifiesta en un voltaje que el sistema toma de sí mismo (y por lo tanto le produce pérdidas), conocido como sobrepotencial de concentración [26].

Antes de presentar la definición matemática del sobrepotencial de concentración, se deben tomar en cuenta ciertas consideraciones, la primera de ellas está representada por la primera ley de Fick, fundamental en el estudio de la transferencia de masa, esta está definida por (2.61).

$$\dot{n}_i = -D_i \nabla c_i \quad (2.61)$$

Para estudiar los efectos de transporte de masa en la presente investigación se utilizará la aproximación de película de Nernst o Nernstiana (aproximación utilizada ampliamente en celdas SOEC), que afirma que la superficie del electrodo está cubierta por una película inactiva uniforme, esto produce una convección suficientemente adecuada para que la concentración se mantenga uniforme en el exterior, por otra parte, se asume que la difusión se da en dirección normal a la superficie de concentración, por lo tanto se puede expresar ∇c_i como una función lineal, esto se ilustra en la Figura 2.13.

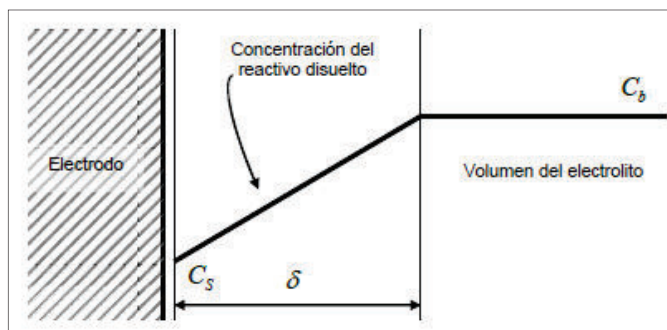


Figura 2.13 Gradiente de concentración tomado como una función lineal.

Fuente: Escobedo, E., & Zamora, L. (Agosto de 2006).

De lo anterior se desprende (2.62).

$$\dot{n} = D \frac{(c_b - c_s)}{\delta} \quad (2.62)$$

Siendo D el coeficiente de difusión. Si se considera el momento en el que se produce una densidad de corriente, se tiene (2.63).

$$\dot{n} = \frac{j}{zF} \quad (2.63)$$

Si se sustituye la ecuación (2.62) en la ecuación (2.63) y se reordena los términos se obtiene (2.64).

$$j = zFD \frac{(c_b - c_s)}{\delta} \quad (2.64)$$

Expresión de la que se puede deducir una densidad de corriente máxima determinada por (2.65)

$$j_{\max} = zFD \frac{c_b}{\delta} \quad (2.65)$$

La cual expresa el hecho de que en algún punto no se podrá mantener la densidad de corriente debido a la insuficiencia de concentración de reactivo en la superficie del electrodo c_s .

Otro de los puntos a considerar en la definición del sobrepotencial de concentración es el potencial en el volumen del electrolito que viene dado por (2.66).

$$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln(c_b) \quad (2.66)$$

Con E^0 igual al potencial de celda en condiciones de presión y temperatura estándar, conocido también como potencial estándar del electrodo.

Mientras que el potencial en la superficie del electrodo se puede expresar como (2.67).

$$E_s = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln(c_s) \quad (2.67)$$

Por último el sobrepotencial de concentración (n_{con}) se define como la diferencia entre el potencial en el volumen y el potencial en el electrolito, esto da como resultado (2.68).

$$n_{con} = -(E - E_s) \quad (2.68)$$

Reemplazando las ecuaciones (2.66) y (2.67) en la ecuación (2.68), se tiene (2.69).

$$n_{con} = - \left\{ \left[E^0 - \frac{RT}{zF} \ln(c_b) \right] - \left[E^0 - \frac{RT}{zF} \ln(c_s) \right] \right\} \quad (2.69)$$

Cuya simplificación resulta en (2.70).

$$n_{con} = - \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{c_s}{c_b} \right) \quad (2.70)$$

Sustituyendo la ecuación (2.64) en la ecuación (2.70) y la ecuación resultante se reemplaza en la ecuación (2.65), se tiene finalmente una definición matemática pertinente para el sobrepotencial de concentración, esta es (2.71).

$$n_{con} = - \frac{RT}{zF} \ln \left(1 - \frac{j}{j_{max}} \right) \quad (2.71)$$

En (2.71) j_{max} corresponde a la máxima densidad de corriente que se da en el proceso si $c_s = 0$, su ecuación está definida por (2.72)

$$j_{max} = zFD \frac{c_b}{\delta} \quad (2.72)$$

En donde, para la celda SOEC, se asumirán los valores de los parámetros en (2.72) conforme el análisis realizado basado en [26], [10], [62] :

δ : Su variación se da en el rango de los nanómetros, un valor típico es 0.1 nm.

D: se utilizará un valor de $5.1821 * 10^{-6} \left[\frac{m^2}{s} \right]$.

c_b : Para el agua, que es la entrada del sistema electroquímico, las concentraciones de iones de hidrógeno H^+ pueden variar desde $10^{-10} \left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^3} \right]$ hasta $10^{-3} \left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^3} \right]$. Se tomará para este caso el valor de $10^{-10} \left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^3} \right]$.

2.5.3 SOBREPOTENCIAL ÓHMICO.

Los electrodos utilizados están hechos de un material conductor cubierto con un electrocatalizador (material que incrementa la velocidad de la reacción que participa en una reacción electroquímica); los cuales presentan una pequeña oposición al flujo de electrones que, como en cualquier conductor, dependerá de la longitud, área y resistividad a su vez dependiente de la temperatura. Se definirá a esta resistencia inherente a cualquier conductor como resistencia electrónica R_{e^-}

Para la determinación de una resistencia óhmica total se considerarán también otros elementos de la celda tales como: placas colectoras, capa de difusión y cables de conexión, que en conjunto dan como resultado una resistencia de celda denominada R_{CELDA} [43] [26]. Así, se define una resistencia total del hardware R_H como (2.73).

$$R_H = R_{e^-} + R_{\text{CELDA}} \quad (2.73)$$

Por lo que el sobrepotencial óhmico (η_{ohm}) estará determinado por (2.74).

$$\eta_{\text{ohm}} = jR_H \quad (2.74)$$

Es necesario en este punto concluir finalmente, después de todo el análisis aquí realizado, que para la presente investigación se presentan tres clases de pérdidas, a saber, una pérdida debida a la energía necesaria para transferir carga, una pérdida debida a la energía necesaria para transferir masa y por último una pérdida óhmica debida a la resistencia propia del hardware del sistema.

2.5.4 CAPACITANCIA DE DOBLE CAPA.

Al realizar el análisis espectroscópico de un sistema electroquímico usualmente se presentan fenómenos que no pueden ser descritos de manera adecuada

mediante elementos ideales como resistencias, capacitores o inductores, esto normalmente es resuelto mediante la introducción de un elemento no ideal al sistema, generalmente un elemento de fase constante o capacitancia de doble capa que denominaremos CPE (constant phase element) o un elemento de Warburg.

La definición matemática del elemento CPE viene dada por la ecuación (2.75) [26], en la que Y_0 y n_{CPE} son parámetros que se analizarán en breve, mientras que i es el número imaginario, $\sqrt{-1}$ y ω es la frecuencia angular del sistema, esto es $\omega = 2\pi f$, donde f es la frecuencia en Hz.

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Y_0(i\omega)^{n_{CPE}}} \quad (2.75)$$

Y_0 es una constante que depende la temperatura y se mide en $[Fs^{n_{CPE}-1}]$; mientras que n_{CPE} es una constante que depende de la geometría de la superficie del electrodo y de la temperatura, si bien su relación con la geometría del electrodo es compleja, su relación con la temperatura es inversa y pequeña, es decir, que para que n_{CPE} disminuya un poco, deberá haber un gran incremento de temperatura, por lo que en lo siguiente se despreciará la influencia de la temperatura en el valor de n_{CPE} .

Es necesario observar que el valor de n_{CPE} determina la naturaleza eléctrica del elemento CPE, esto es, cuando $n_{CPE} = 0$ CPE es un elemento puramente resistivo, cuando $n_{CPE} = 1$ CPE es un elemento puramente capacitivo, cuando $n_{CPE} = -1$ CPE es un elemento puramente inductivo y cuando $n_{CPE} = 0.5$ CPE es un elemento Warburg [53], [52].

Actualmente no se tiene una interpretación física adecuada para el elemento CPE, aunque es asociado con varias propiedades del electrodo, las cuales se definen y analizan a continuación[36].

Rugosidad superficial y heterogeneidades: Los electrodos rugosos han sido modelados mediante superficies fractales (cuyo concepto matemático analiza la autosimilaridad y autosemejanza de una curva o superficie, que ha sido ampliamente utilizado para analizar los fenómenos presentes en un electrodo), lo

cual permite un análisis matemático de los mismos mediante parámetros que dependen de las dimensiones presentes en la superficie fractal, a continuación se presenta el bloque de Candor ilustrado en la Figura 2.14, éste permite, bajo ciertos parámetros, determinar el valor de n_{CPE} de la ecuación (2.75).

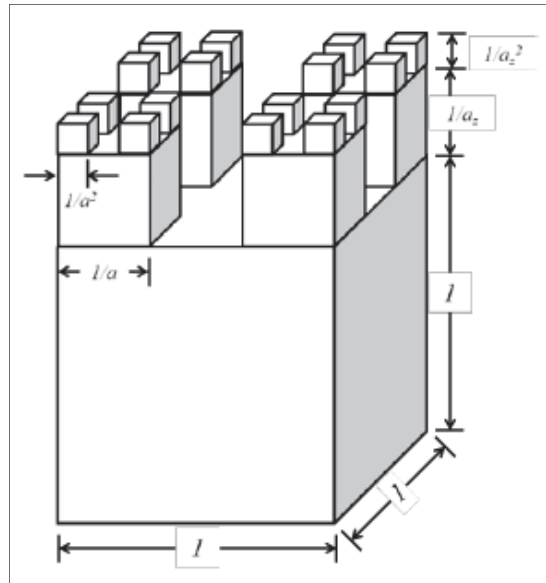


Figura 2.14 Bloque de Candor

Fuente:Huggins, R. (2011).

El valor de n_{CPE} está dado por la ecuación (2.76), en la cual es necesario advertir que para que el elemento CPE se torne un elemento puramente capacitivo, el valor de aa_z debe ser igual a 4.

$$n_{CPE} = 1 - \frac{\ln\left(\frac{4}{aa_z}\right)}{\ln\left(\frac{a}{a_z}\right)} \quad (2.76)$$

Se debe recalcar en este punto que la dispersión de capacitancia se debe más al desorden atómico en la superficie del electrodo (heterogeneidad a nivel atómico) más que a la rugosidad (irregularidades geométricas mucho más grandes que las atómicas).

Porosidad del electrodo: El valor de la porosidad del electrodo, definida como la relación entre el volumen de los espacios vacíos en la superficie de un material y el volumen total del mismo, es determinante para el tratamiento matemático de la impedancia de una interfaz. Cabe recordar que para la presente investigación se está utilizando un electrodo poroso para el cátodo del tipo Ni – YSZ.

Variación de la composición del revestimiento: Se debe conocer de antemano que el revestimiento es conocido como una capa que se agrega a la superficie del electrodo y que favorece las reacciones que allí se llevan a cabo; mientras que la relajación dieléctrica dentro de los campos eléctricos es un fenómeno análogo a la histéresis en campos magnéticos, que es analizado en espectroscopía de impedancias, que guarda relación con el comportamiento de la CPE. De esto se desprende que la relajación dieléctrica del revestimiento de la barrera cambia con la distancia al sustrato metálico debido a inhomogeneidades en las propiedades de la capa; este comportamiento se puede llegar a modelar mediante un elemento tipo CPE.

No uniformidad en la distribución del potencial y la corriente: La presencia de un elemento CPE debido a la no uniformidad en la distribución del potencial y la corriente se da mayoritariamente en electrodos con geometría de disco, sin embargo, la presencia de estos fenómenos no ha sido asociada adecuadamente con la impedancia del electrodo.

Una vez presentados los fenómenos y características geométricas que influyen en la impedancia del electrodo, se mostrará el análisis espectroscópico de un electrodo poroso similar al Ni – YSZ, el electrodo AZ91 (aleación de magnesio) [41]. Para dicho análisis se trabajó con frecuencias desde los 500 mHz hasta 65 kHz con un voltaje pico a pico de 10 mV. La Figura 2.15 muestra los datos arrojados por el análisis mediante EIS:

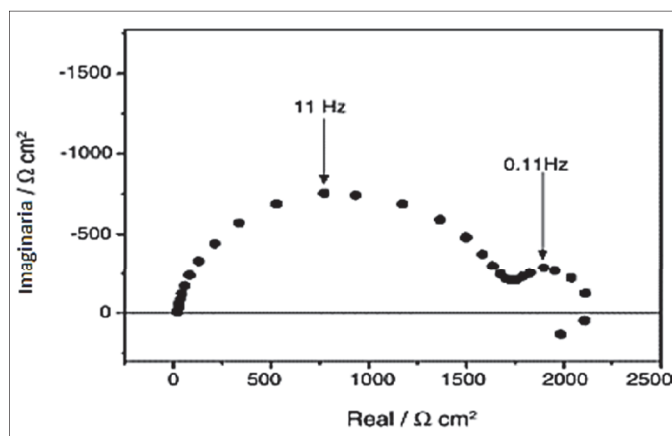


Figura 2.15 Impedancia del electrodo AZ91 aleación de magnesio.

Fuente: Jorcin, J.-B., Orazem, M., & Pébèr, N. (2006).

Mediante la técnica de EEC es posible determinar los valores del circuito equivalente, los cuales se muestran en la Tabla 2.3, estas mediciones están tomadas con referencia a la distancia de separación de la periferia del electrodo, normalmente en el rango de los μm :

Tabla 2.3 Datos arrojados por el análisis mediante EIS del elemento de doble capa.

Fuente: Jorcin, J.-B., Orazem, M., & Pébèr, N. (2006).

Distancia Radial	$C * 10^{-8}$ (F)	n_{CPE}
0	10.70	1.00
500	10.90	1.00
1000	10.40	1.00
1500	10.10	1.00
2000	9.70	1.00
2500	10.50	0.99
3000	11.00	0.99
3500	10.00	0.94
4000	11.40	0.89
4500	10.60	0.85
5000	9.00	0.85

La Tabla 2.3 muestra claramente que $n_{CPE} \sim 1$. Debido a las semejanzas entre el electrodo utilizado y el analizado anteriormente se utilizará un valor de $n_{CPE} = 1$, por lo que CPE será un elemento puramente capacitivo.

Al definir el valor de $n_{CPE} = 1$, ahora se hace necesario un análisis de las unidades de los parámetros mencionados, por lo que para acoplar las unidades de Y_0 con un capacitor se utiliza la ecuación (2.77) propuesta por Jovic [53] [27]:

$$C = Y_0(\omega'')^{n_{CPE}-1} \quad (2.77)$$

Donde ω'' en este caso corresponde a la frecuencia a la que la parte imaginaria de la impedancia de la interfaz es máxima. La impedancia de la interfaz viene dada por (2.78).

$$z = z' + jz'' \quad (2.78)$$

Es necesario establecer un respectivo acople de unidades, el cual se realiza como se muestra en (2.79).

$$C_E \rightarrow \left[\frac{S^{n_{CPE}}}{\Omega} \right] * \left[\left(\frac{1}{S} \right)^{n_{CPE}-1} \right] = \left[\frac{S}{\Omega} \right] = [F] \quad (2.79)$$

2.6 ANÁLISIS DEL ELECTROLITO.

El YSZ se utiliza como electrolito sólido, el cual permite la conducción de iones de oxígeno, mientras bloquea la conducción electrónica.

Con el fin de alcanzar la suficiente conducción de iones, una celda con un electrolito de YSZ debe hacerse funcionar a altas temperaturas (773 K – 1873 K).

La conductividad iónica de óxido de circonio estabilizado depende de la concentración de dopante y el tamaño de los aceptores. Un mínimo de energía de activación se encuentra para aceptores con un radio iónico que coincide exactamente con los iones de Zr^{4+} , de los cuales el ión Y^{3+} es uno. La adición de Y_2O_3 estabiliza la estructura de fluorita cúbico circonio (forma cristalina) a

temperatura ambiente y cambia el óxido de circonio no conductor en un material de conducción de iones [12].

A continuación se muestra de manera gráfica, en la Figura 2.16, la estructura de tipo cristalina a más de la adición de vacancias para la fabricación del material YSZ.

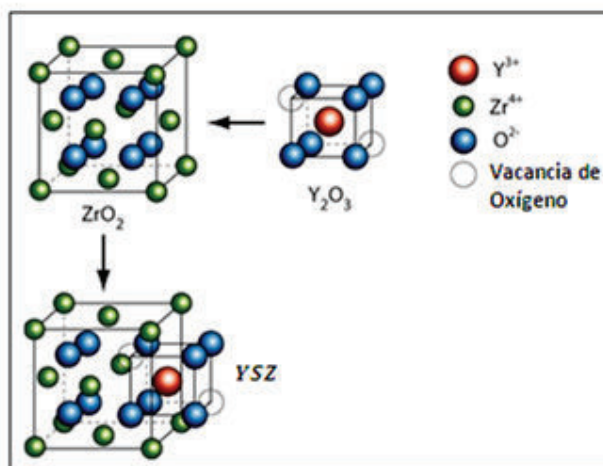


Figura 2.16 Fabricación y estructura cristalina del material YSZ.

Fuente: Cabero, M. (Junio de 2012).

Cuando se dopa ZrO₂ con Y₂O₃, los cationes Zr⁴⁺ en la red ZrO₂ son sustituidos por los cationes Y³⁺, formando así las vacancias de oxígeno para mantener la neutralidad de carga en la red. Las vacancias de oxígeno permiten que los iones de oxígeno se muevan a través del electrolito saltando de vacancia a vacancia en la red cristalina.

Las vacancias de oxígeno son móviles a altas temperaturas y dan lugar a una alta conductividad iónica de oxígeno. Más de 99% de la corriente a través del YSZ se lleva por iones óxido. Las vacancias de oxígeno experimentan dos tipos de interacciones en la red, la repulsión entre las vacancias de oxígeno y a otros portadores de carga positiva, y la atracción entre las vacancias de oxígeno y el aceptor (Itrio).

La conductividad iónica del YSZ aumenta con el aumento de la concentración de dopante (linealmente para bajas concentraciones de dopante), a continuación se satura, y luego empieza a disminuir.

La conductividad iónica máxima se encuentra alrededor del 8-9% (a 1273 K) en moles de Y_2O_3 de dopaje. A mayor dopaje, la atracción entre las vacancias de oxígeno y los de itrio dará lugar a la formación de complejos disminuyendo la movilidad de las vacancias de oxígeno. El complejo tiene una carga efectiva positiva cuando una vacancia de oxígeno está unida a sólo un catión.

2.6.1 EFECTO DE LA ESTABILIZACIÓN EN LA CONDUCTIVIDAD IÓNICA.

La adición de itrio al zirconio puro, sustituye algunos de los iones Zr^{4+} en la red de circonio con iones Y^{3+} . Esto produce vacancias de oxígeno, ya que tres iones O_2 reemplazan cuatro iones de O_2 . También le permite al itrio estabilizado con circonio conducir iones O^{2-} (y por lo tanto conducir una corriente eléctrica), siempre que haya suficiente movilidad de vacancias, una propiedad que aumenta con la temperatura. Esta capacidad para transportar iones O^{2-} hace que el itrio estabilizado con circonio sea muy adecuado para usarse en celdas de electrólisis de óxido sólido.

2.6.2 TRANSPORTE DE OXÍGENO A TRAVÉS DEL ELECTROLITO YSZ (TEORÍA DE ARRHENIUS, WAGNER Y NERNST APLICADA AL YSZ).

El transporte de oxígeno a través de YSZ se puede describir con la teoría de Wagner, como se muestra en (2.80).

$$j(O_2) = \frac{RT}{4^2 F^2 L} \sigma_a \ln \left(\frac{P_{O_2,1}}{P_{O_2,2}} \right) \quad (2.80)$$

Como se puede apreciar, la ecuación (2.80), se asemeja bastante a la relación de Nernst para la relación de voltajes, pero con las siguientes consideraciones:

Aquí $j(O_2)$ es el flujo de oxígeno $\frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \text{s}}$, L el ancho de del electrolito en metros y $P_{O_2,1}$, $P_{O_2,2}$ las presiones parciales a ambos lados del electrolito. Se asume que el flujo

de oxígeno no se limita por la reacción de intercambio en la superficie, sino solo por la difusión másica. σ_T es la conductividad total que viene dada por (2.81).

$$\sigma_T = \sigma_i + \sigma \quad (2.81)$$

Donde σ_i es la conductividad iónica y σ es la conductividad eléctrica. Esta relación indica que la conductividad total depende de un valor iónico y uno eléctrico.

A su vez la conductividad iónica, se expresa por (2.82).

$$\sigma_i = n_i q_i \mu_i \quad (2.82)$$

En donde n_i es el número de portadores de carga por unidad de volumen, q_i su carga en [eV] y μ_i su movilidad.

Hasta ahora se ha explicado de donde se obtienen los parámetros que intervienen en el flujo de los iones de oxígeno. Sin embargo, de acuerdo con [15], se tiene otra relación para la conductividad total a la cual está sometido el YSZ que tiene a su vez una serie de parámetros constantes a calcular para cuando se trata de un proceso de electrólisis a altas temperaturas con el YSZ, pues este elemento sigue la ley Arrhenius no lineal, como se muestra en (2.83).

$$\sigma_T = A(T) \exp \left\{ - \frac{ \left(E_f + E_b \tanh \left[\beta \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_f} \right) \right] \right) }{ kT } \right\} \left[\frac{S}{lm} \right] \quad (2.83)$$

Que como se vio, en apartados anteriores, es la conductividad total del sistema para la aplicación de electrólisis de vapor sobrecalentado.

Conforme [26] [43] [52] [15], se pueden representar a los elementos internos del proceso electrolítico como una resistencia R_e y una capacitancia compleja C_e en paralelo.

Con esto, el modelo eléctrico de la impedancia para el electrolito sería como se muestra en la Figura 2.17.

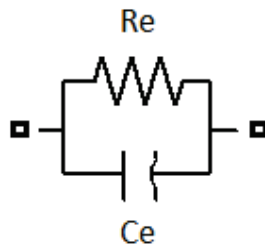


Figura 2.17 Circuito equivalente del electrolito.

Si la admitancia compleja total de la celda de acuerdo con [16] es (2.84).

$$Y^*(\omega) = G + i\omega C^*(\omega) + Y_e^* \quad [S] \quad (2.84)$$

Donde Y_e^* es la admitancia en la interfaz electrodo-electrolito, $C^*(\omega)$ representa la respuesta de la masa dieléctrica incluida la capacitancia geométrica debido a la constante dieléctrica de alta frecuencia ϵ_o y $G = \frac{1}{R_e}$ que es la conductancia másica (es decir de la masa activa que genera la capacitancia).

El modelo de circuito permite separar la conductividad, el dieléctrico y las contribuciones de la interfase a la admitancia total. Esta se usa para conocer la capacidad de conducción que tiene el electrolito. Ahora es necesario conocer los valores de R_e y C_e del modelo descrito para lo cual se tiene que la respuesta dieléctrica másica: $\epsilon^* = \frac{C^*(\omega)}{L_r \epsilon_o}$, con L_r como factor que describe la relación entre el área del electrodo y su espesor, puede ser representada por la ecuación de Havriliak-Negami en (2.85).

$$\epsilon^* = \frac{\epsilon_s - \epsilon_\alpha}{\left[1 + \left(\frac{j\omega}{\omega_p}\right)^{1-\alpha_e}\right]^{\beta_e}} + \epsilon_\alpha \left[\frac{F}{m}\right] \quad (2.85)$$

Siendo $0 \leq \alpha_e \leq 1$, $0 \leq \beta_e \leq 1$. ϵ_s la permisividad estática dieléctrica y ω_p la frecuencia de pico de pérdida (que depende de la frecuencia de resonancia) y, como indica su nombre, representa la frecuencia con la que varían los picos de acuerdo a su ancho de pulso; esto es así porque el YSZ tiene influencia directa sobre la frecuencia de resonancia, y que a su vez depende de la temperatura y otros parámetros como se puede apreciar en(2.86)[15].

$$\omega_p = \omega_{p0} \exp\left(-\frac{E_d}{kT}\right) \quad [\text{Hz}] \quad (2.86)$$

Siendo E_d la energía de activación para la relajación dieléctrica en [eV] y ω_{p0} un factor pre-exponencial obtenido de forma gráfica en [Hz].

Todo el cálculo antes escrito sugiere que el rango al cual el proceso de relajación del dipolo que da aumento a la pérdida del pico es controlado por el rango de saltos de vacancias de oxígeno entre los aniones no equivalentes.

Con esto, podemos determinar la impedancia del electrolito de acuerdo a las variables globales que determinan su comportamiento, a saber, temperatura, ancho de pulso (a la frecuencia de resonancia), y área del electrolito.

Es necesario acotar entonces los términos de los que dependen las variables de resistencia y capacitancia del modelo, como se muestra en (2.87) y (2.88) respectivamente:

Resistencia:

$$R_e = \frac{d}{\sigma_T A} [\Omega] \quad (2.87)$$

Capacitancia:

$$C_e = \epsilon^* \epsilon_0 \frac{A}{d} [\text{F}] \quad (2.88)$$

CAPITULO 3

CIRCUITO ELÉCTRICO EQUIVALENTE DE UNA CELDA ELECTROLÍTICA DE ÓXIDO SÓLIDO SIMPLE PARA LA PRODUCCIÓN DEL GAS H₂.

3.1 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIAS.

La Espectroscopía de Impedancia Electroquímica, EIS, es un método ampliamente utilizado para entender los fenómenos que se presentan no sólo en la electrólisis por vapor sobrecalentado, sino en muchos y variados sistemas en los que no se puede determinar su impedancia por métodos convencionales.

EIS es utilizada en las celdas de electrólisis como una herramienta experimental de gran ayuda, tanto al momento de caracterizar los materiales de los electrodos y del electrolito como al analizar la influencia de parámetros como la temperatura, el área transversal y la distancia entre electrodos en el comportamiento de la celda.

EIS está basada en la medición de la función de transferencia del sistema como una consecuencia de la introducción de una señal de distorsión al mismo, es decir, si se aplica una señal de distorsión $a(t)$ al sistema, este emitirá una respuesta $b(t)$, donde $a(t)$ y $b(t)$ están relacionadas por (3.1).

$$B(\omega) = H(\omega) * A(\omega) \quad (3.1)$$

Con $A(\omega)$ y $B(\omega)$ como las transformadas de Fourier de $a(t)$ y $b(t)$ respectivamente, y $H(\omega)$ como la función de transferencia del sistema.

La señal aplicada es normalmente sinusoidal, es decir que $a(t) = a_0 \text{sen}(\omega t)$, de modo que la respuesta del sistema tendrá la forma $b(t) = b_0 \text{sen}(\omega t + \varphi)$, donde $\omega = 2\pi f$, es la frecuencia angular del sistema y φ es el ángulo de desfase entre $a(t)$ y $b(t)$.

Si caracterizamos lo anteriormente dicho para nuestro sistema, podemos expresar la ecuación (3.1) como la ecuación(3.2).

$$\Delta V(\omega) = Z(\omega) * \Delta I(\omega) \quad (3.2)$$

Donde $\Delta V(\omega)$ es la variación del voltaje del sistema, $\Delta I(\omega)$ es la variación de la corriente del mismo y $Z(\omega)$ es la impedancia, que por analogía con (3.1) es la función de transferencia.

En modo potencioestático $\Delta V(\omega)$ es aplicada al sistema y este responde con una señal $\Delta I(\omega)$, mientras que en modo galvanoestático, $\Delta I(\omega)$ es aplicada al sistema y este responde con una señal $\Delta V(\omega)$, en lo siguiente se supondrá que se está trabajando en modo galvanoestático.

Según Lvovich, la impedancia es definida como una resistencia compleja que se presenta cuando la corriente fluye a través de un circuito compuesto por resistores, capacitores e inductores. A continuación se muestra como expresar la impedancia como un número complejo rectangular:

Primero se presenta la ecuación de Euler como (3.3) [26], [62], [65].

$$e^{i\varphi} = \cos\varphi + i\text{sen}\varphi \quad (3.3)$$

Donde $i = \sqrt{-1}$. Entonces la forma polar de $Z(\omega)$, se muestra a continuación como (3.4).

$$Z(\omega) = |Z(\omega)|e^{i\varphi} \quad (3.4)$$

Por último, se reemplaza (3.3) en (3.4) se obtiene (3.5).

$$Z(\omega) = |Z(\omega)| \cos \varphi + i|Z(\omega)|\text{sen}(\varphi) = Z_R + iZ_{IM} \quad (3.5)$$

La representación de $Z(\omega)$ en el plano complejo se muestra en la Figura 3.1.

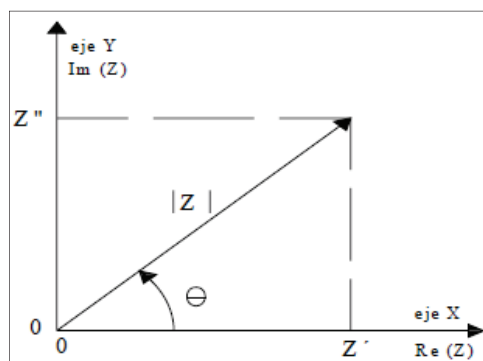


Figura 3.1 La impedancia del sistema representada en el plano complejo o de Argand.

Fuente: Escobedo, E., & Zamora, L. (Agosto de 2006).

Se debe tener en cuenta que el sistema electroquímico analizado es variante en el tiempo y no lineal, de manera que la amplitud de la señal de distorsión debe ser pequeña para que se pueda considerar una respuesta lineal por parte del mismo, esto se ilustra en la Figura 3.2.

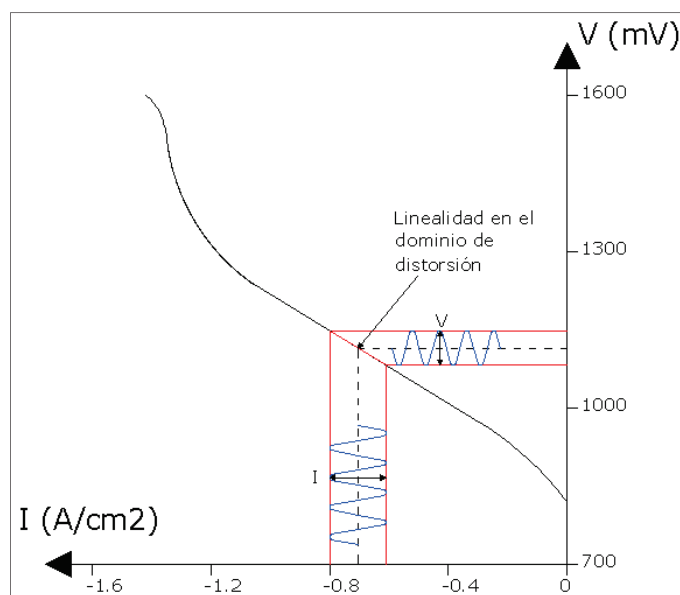


Figura 3.2 Región lineal en el dominio de la distorsión para el sistema analizado.

Fuente: Nechache, A., Cassir, M., & Ringuedé, A. (2014).

La EIS es realizado para un amplio rango dentro del espectro de frecuencia, normalmente desde mHz hasta kHz, baja, media y alta frecuencia, y los datos obtenidos son representados usualmente en un diagrama de Nyquist o uno de Bode, el primero de estos grafica la variación de Z con respecto a ω en el plano complejo, el segundo analiza Z en términos de la variación de su magnitud y ángulo de fase con respecto a la variación de ω . En la Figura 3.3 se muestran ejemplos de diagramas de Nyquist y Bode para un sistema:

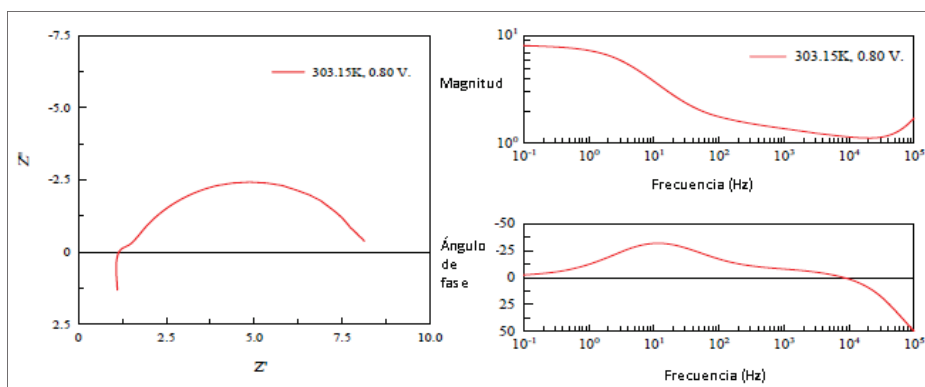


Figura 3.3A la izquierda gráfico de Nyquist y a la derecha los diagramas de Bode para un mismo sistema.

Fuente: Escobedo, E., & Zamora, L. (Agosto de 2006).

Las herramientas utilizadas para el análisis de los resultados de la EIS son: EEC, la DTR y el ADIS. A continuación se da una breve introducción a la herramienta EEC, que es la utilizada en la presente investigación.

3.2 MODELO DE UNA CELDA ELECTROLÍTICA DE ÓXIDO SÓLIDO SIMPLE MEDIANTE UN EEC.

Esta técnica de análisis consiste en empear la impedancia medida del sistema con una configuración de resistores, capacitores, inductores y de ser necesario, elementos no ideales como capacitancias de doble capa, de manera que el sistema quede reducido a un circuito que responda eléctricamente de igual forma que el sistema electroquímico y en el cual los valores de los elementos sean función de los parámetros del sistema electroquímico analizado y de esta manera, reducir en gran medida la complejidad del mismo.

Se puede observar entonces que cada elemento de este circuito eléctrico equivalente representará un fenómeno del sistema analizado, los gráficos de impedancias típicas para los elementos básicos mencionados anteriormente se muestran en la Figura 3.4.

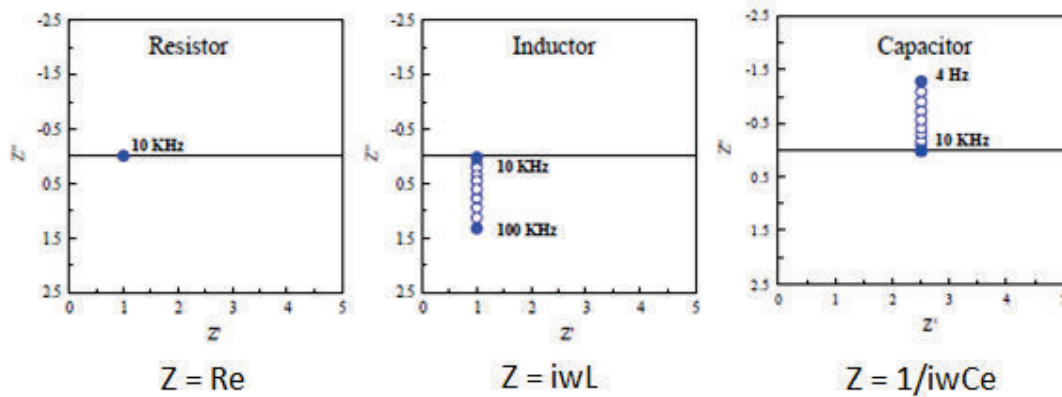


Figura 3.4 Impedancias típicas representadas en el plano de Argand.

Fuente: Escobedo, E., & Zamora, L. (Agosto de 2006).

El diagrama de impedancia puede ser separado en varios rangos de frecuencia, en donde cada parte o elemento del EEC, cuyos valores son establecidos de forma experimental, representa un rango de trabajo: baja, media y alta frecuencia. En la Figura 3.5 y en la Figura 3.6 se muestran dos tipos de topologías para celdas SOEC basadas en el razonamiento anterior [62]:

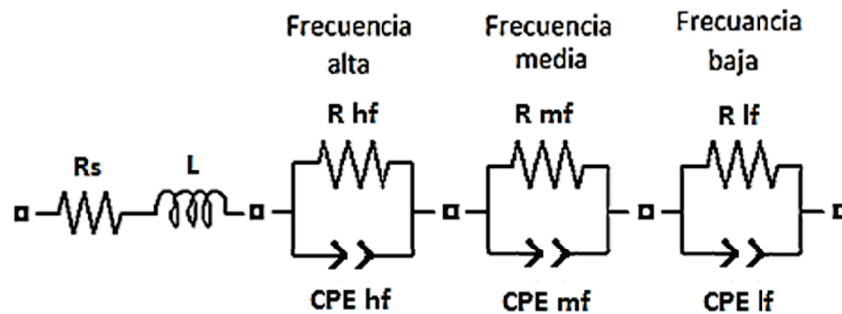


Figura 3.5 Primera topología

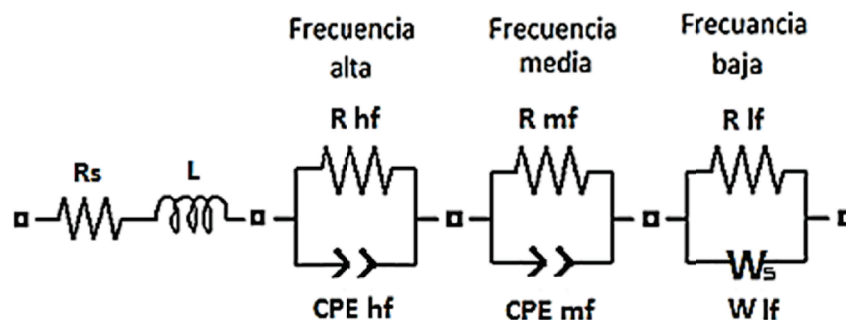


Figura 3.6 Segunda topología

Por último se dirá que el modelo de EEC es una forma conveniente de representar sistemas electroquímicos. El problema radica en encontrar la topología más adecuada para el sistema, es decir aquella que represente de manera clara cada uno de los fenómenos que en él se presentan. La Figura 3.7 muestra una tercera topología propuesta para el análisis de la producción de hidrógeno a partir de vapor sobrecalentado [26]:

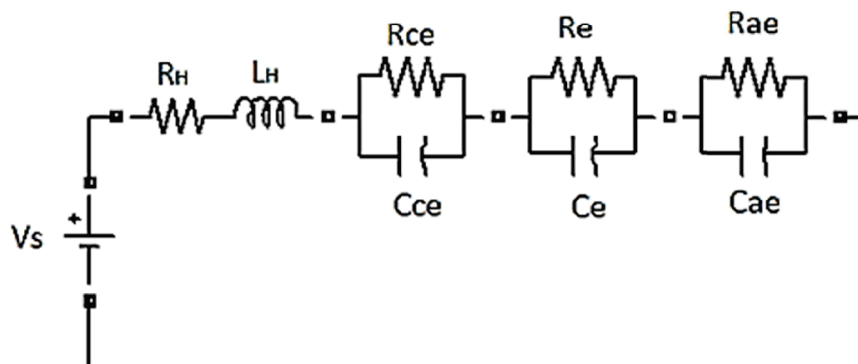


Figura 3.7 Modelo EEC para la generación de hidrógeno por electrólisis a partir de vapor sobrecalentado.

Esta última topología, elegida convenientemente para el presente trabajo, tiene la ventaja de que cada elemento representa uno o varios fenómenos presentes en la electrólisis. La definición de cada elemento se presenta a continuación:

L_H : Inductancia asociada al hardware del sistema [H];

R_H : Resistencia asociada al hardware del sistema [Ω];

R_{ce} : Resistencia de la interfaz cátodo-electrolito [Ω];

C_{ce} : Capacitancia de doble capa de la interfaz cátodo-electrolito [F];

R_{ae} : Resistencia de la interfaz ánodo-electrolito [Ω];

C_{ae} : Capacitancia de doble capa de la interfaz ánodo-electrolito [F];

R_e : Resistencia del electrolito [Ω];

C_e : Capacitancia del electrolito [F].

Se conoce que en una celda de combustible SOFC, cuyo comportamiento y modelo EEC es semejante al de la celda SOEC, conforme aumenta la temperatura la impedancia generada por el ánodo es menor a la generada por el cátodo el cual tiene mayor influencia sobre las pérdidas en la celda. Esta conclusión se obtiene en base a los resultados registrados en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1 Parámetros estimados de un EEC.

Fuente: Escobedo, E., & Zamora, L. (Agosto de 2006).

T [K]	Punto de análisis	OCP (Potencial de circuito abierto) [V]	L (Inductancia) [μ H]	Rm (Resistencia de membrana polimérica) [Ω]	Ra (Resistencia a la transferencia de carga en el ánodo) [Ω]	Ca (Capacitancia del ánodo) [F]	Rc (Resistencia a la transferencia de carga en el cátodo) [Ω]	Cc (Capacitancia del cátodo) [F]
303.15	E#2	0.9220	0.4240	0.076	0.1057	0.0038	1.3282	0.0096
	E#3	0.9130	0.2200	0.2102	0.0754	0.0015	0.4786	0.0022
	E#4	0.9000	0.4270	0.2128	0.0640	0.0024	0.3940	0.0723
313.15	E#2	0.9120	0.2460	0.2024	0.0971	0.0025	0.9996	0.0114
	E#3	0.8700	0.4600	0.2054	0.0633	0.0010	0.3804	0.0019
	E#4	0.8600	0.2630	0.2100	0.1053	0.0080	0.3484	0.1077
323.15	E#2	0.9150	0.2580	0.1970	0.0874	0.0023	1.0910	0.0097
	E#3	0.8530	0.2550	0.2002	0.0558	0.0007	0.3888	0.0018
	E#4	0.8480	0.2250	0.2026	0.0888	0.0072	0.3164	0.1178
333.15	E#2	0.9080	0.4240	0.1780	0.0525	0.0010	0.8262	0.0137
	E#3	0.8500	0.4240	0.1792	0.0383	0.0004	0.3348	0.0017
	E#4	0.8450	0.4290	0.1800	0.0646	0.0047	0.2760	0.1200
343.15	E#2	0.9020	0.4210	0.1671	0.0513	0.0008	0.9080	0.0140
	E#3	0.8500	0.4200	0.1684	0.0433	0.0005	0.3400	0.0016
	E#4	0.8400	0.4320	0.1688	0.0838	0.0060	0.2484	0.1176

Conforme a esto y a la similitud de la forma de trabajo de las celdas electrolíticas SOFC y SOEC en el dominio de la frecuencia [26], se dirá que para el presente trabajo la impedancia del cátodo tiene una influencia importante sobre las pérdidas de la celda mientras que la impedancia del ánodo no, razón por la que la impedancia de este último se considerará despreciable conforme aumenta la temperatura, lo que quiere decir que $R_{ae} \sim 0$ y $C_{ae} \sim 0$.

Al ser R_a y C_a insignificantes con respecto a R_c y C_c y más aún a mayor temperatura, es evidente entonces que a 1123.15 K se puede despreciar la impedancia de la interfaz ánodo-electrolito. Con esto finalmente, en la Figura 3.8, se muestra el EEC que se utilizará para la investigación:

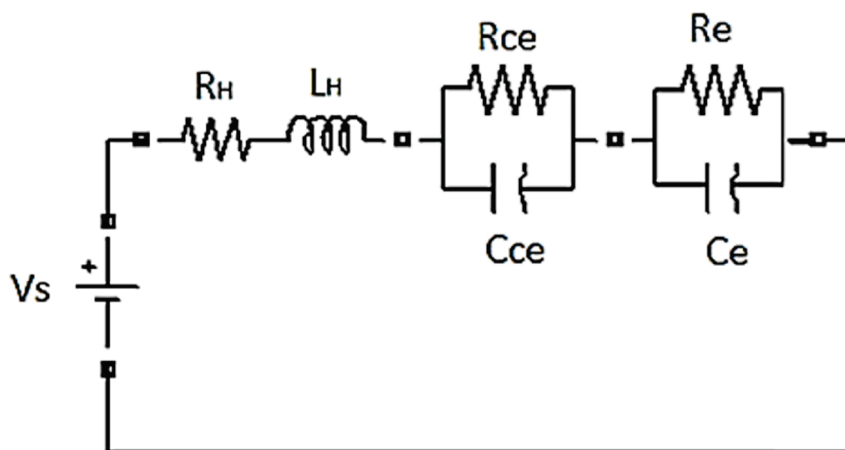


Figura 3.8 EEC propuesto para la generación de hidrógeno por electrólisis a partir de vapor sobrecalentado.

3.3 DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS Y VARIABLES QUE INFLUYEN EN EL PROCESO DE GENERACIÓN DE HIDRÓGENO POR ELECTRÓLISIS A PARTIR DE VAPOR SOBRECALENTADO.

Tomando en cuenta lo descrito en [44], se considerarán algunas variables que pueden influir en este caso para la obtención de hidrógeno a partir de vapor sobrecalentado en una celda electrolítica simple, las cuales serán: temperatura, área transversal y separación de los electrodos y voltaje.

Antes de esto primero se empezará asumiendo, en base a varias investigaciones, los valores de los parámetros que permitirán determinar la dinámica de una celda

electrolítica, para posteriormente, mediante simulación e implementación del modelo análogo de EEC de la celda, analizar la incidencia de las variables anteriormente mencionadas lo cual ayudará en la dimensión adecuada de equipos de electrólisis.

3.3.1 RESISTENCIA DEL ELECTROLITO Y ELECTRODOS.

En base a todo lo hasta aquí expuesto, las expresiones para el cálculo de la resistencia, para cada parte constituyente del modelo de la celda se muestran en(3.6) y (3.7) [16].

$$R_{ce} = \frac{A \left[\frac{2.3RT}{\alpha zF} \log_{10} \left(\frac{I}{A j_o} \right) - \frac{RT}{zF} \ln \left(1 - \frac{I}{A j_{max}} \right) \right]}{I} \quad (3.6)$$

$$R_e = \frac{d}{A(T) \exp \left\{ - \frac{(E_f + E_b \tanh \left[\beta \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_f} \right) \right])}{kT} \right\} * A} \quad (3.7)$$

Que corresponden a los valores de resistencia para la interfaz cátodo-electrolito y electrolito respectivamente.

Con esto en mente, a continuación se ha dimensionado una celda electrolítica, en base a valores tomados dentro de rangos de operación considerables [11], [15] [62] para proceder a modelarla a través de la analogía EEC.

$$d = 0.005 \text{ [m]}$$

$$A = 0.0016 \text{ [m}^2\text{]}$$

$$T = 1123.15 \text{ [K]}$$

$$E_f = 1.01 \text{ [eV]}$$

$$E_b = 0.29 \text{ [eV]}$$

$$\beta = 3278 \text{ [K]}$$

$$T_f = 1328 \text{ [K]}$$

$$R = 8.3144 \left[\frac{\text{J}}{\text{K mol}} \right]$$

$$\alpha = [0; 1]$$

$$z = 4 \text{ iones}$$

$$F = 96485 \left[\frac{\text{C}}{\text{mol}} \right]$$

$$j_o = 3500 \left[\frac{\text{A}}{\text{m}^2} \right]$$

$$j_{\text{max}} = 20000 \left[\frac{\text{A}}{\text{m}^2} \right]$$

Datos con los que se tiene:

$$R_{\text{ce}} = 68.1488 * 10^{-3} [\Omega]$$

$$R_e = 0.15 [\Omega]$$

Por último se tiene la resistencia de hardware que, para calcularla, se debe considerar el área transversal y el largo de cada cable a más de todo elemento que provoque resistencia. Resulta poco práctico suponer que dicha resistencia sea mayor a 1 ohmio [62], [43], razón por la que se ha optado por:

$$R_H = 0.1 [\Omega]$$

3.3.2 TEMPERATURA.

En la electrólisis de vapor sobrecalentado, la temperatura es la variable determinante en la efectividad del proceso pues las características termodinámicas del agua afirman un aumento de la energía cinética de la sustancia que, siendo bien aprovechada, reduce drásticamente el uso de la energía eléctrica [92]. Sin embargo, hay que tomar en cuenta que la manipulación de esta temperatura a presión constante es el principal factor por el cual el estudio de la electrólisis de vapor sobrecalentado es complejo hasta en un cierto grado.

Adicionalmente, se conoce también que el calor puede reducir el potencial reversible del agua (conocido también como el equilibrio de voltaje).

Un rango de temperatura con el cual se han obtenido buenos resultados de electrólisis al utilizar YSZ como electrolito es [10], [15], [62]:

$$T = [773; 1873][K]$$

Lo cual nos indica que el proceso depende en gran medida de altas temperaturas, pues es en este rango en donde ocurren las transferencias de electrones óptimos en los electrodos y electrolito. El valor de la temperatura con la que se trabajará inicialmente para posteriormente proceder a variarla será de 1123.15 [K].

3.3.3 ÁREA TRANSVERSAL, ALINEACIÓN Y ESPACIO ENTRE LOS ELECTRODOS.

Antes de empezar, se debe resaltar que el área transversal del electrolito (A) es equivalente al área transversal de los electrodos por la estructura de la celda, por lo que en este trabajo el área A calculado en las fórmulas del electrolito corresponderá recíprocamente al área transversal de los electrodos, parámetro a considerar y variar dentro del proceso de la producción de hidrógeno.

Es necesario considerar el efecto del área, pues se sabe que la impedancia (resistencia y capacitancia) depende en gran medida de su área, obteniendo una resistencia menor y un flujo más rápido de los electrones.

Además, se han observado efectos del vacío entre interfases, debido a la formación de burbujas de gas [43], pero que no repercuten de mayor forma en el proceso de electrólisis por la naturaleza del vapor.

Es así, y debido al factor que provocan las interfases junto con el efecto de doble capa de los electrodos, que se puede determinar la capacitancia de la interfaz en (3.8).

$$C_{ce} = Y_o(\omega)^{n_{CPE}} \quad (3.8)$$

Y la capacitancia del electrolito en (3.9).

$$C_e = \left[\frac{\epsilon_s - \epsilon_\alpha}{\left[1 + \left(\frac{i\omega}{\omega_{po} \exp\left(-\frac{E_d}{kT}\right)} \right)^{1-\alpha_e} \right]^{\beta_e}} + \epsilon_\alpha \right] * 808541 * 10^{-12} * \frac{A}{d} \quad (3.9)$$

Con sus respectivas constantes asociadas:

$$\epsilon_s = 352.9478 * 10^6 [F]$$

$$\epsilon_o = 8.845 * 10^{-12} \left[\frac{F}{m} \right]$$

$$\omega_{po} = 10 * 10^6 [Hz]$$

$$\epsilon_\alpha = 176.471 \left[\frac{F}{m} \right]$$

$$E_d = 1.0748 * 10^{-20} [J]$$

$$k = 1.3806 * 10^{-23} \left[\frac{J}{K} \right]$$

$$\alpha_e = 0.5$$

$$\beta_e = 0.5$$

$$Y_o = 1 [mF]$$

$$n_{CPE} = 1$$

Con las que se tiene que:

$$C_{ce} = 1 [mF]$$

$$C_e = 1 [mF]$$

En lo que respecta a cables y conexiones, conforme [43] y [77] se asume una inductancia de cables y conexiones L_{cc} :

$$L_{cc} = L_H = 1 \mu H$$

De acuerdo con la ecuación de la resistividad, se sabe que el tamaño del conductor influye en la magnitud de la misma.

Se debe tomar en cuenta que la resistencia a la corriente se reduce si el área sobre la cual actúa es mayor en comparación con su longitud, por lo que la altura de un electrodo (parte superior del electrodo) es un factor un tanto determinante en el proceso. Además, el poner el electrodo en posición vertical aumenta la eficiencia que puede ser obtenida. Esto último es causado por la reducida resistencia óhmica que existe en esta zona [44].

De acuerdo con [62], [10] y del análisis del modelo EEC de la celda los valores iniciales de espesor del electrolito (que tiene que ver directamente con la separación de los electrodos) y área transversal de los electrodos para la interfaz cátodo-electrolito-ánodo correspondientes para una temperatura de 1123.15 [K] serán:

$$d = 0.005 \text{ [m]}$$

$$A = 0.0016 \text{ [m}^2\text{]}$$

3.3.4 CICLO DE TRABAJO.

Al trabajar a frecuencia de resonancia se observará que se logra una mejora en la eficiencia energética del sistema que trabajar solo a un valor de fuente DC constante.

Para este caso en particular existen estudios que corroboran un amplio margen de frecuencia que se pueden aplicar [43], [45]; pero para este caso se ha podido establecer una frecuencia de resonancia $f = 6821.31 \text{ Hz}$ aplicada al modelo por EEC producto de su resonancia.

Es así que se puede variar el ciclo de trabajo dentro de un rango de porcentajes siguiente:

$$\text{ciclo de trabajo} = [0 - 100][\%]$$

El valor de ciclo de trabajo con el cual se logró una mejor eficiencia en el proceso de producción de hidrógeno luego del análisis del modelo matemático EEC de la celda fue del 50%.

3.3.5 VOLTAJE SUMINISTRADO.

Los estudios para una electrólisis a partir de vapor sobrecalentado de agua estable [62], [10] han demostrado una tendencia a los valores pequeños en cuanto se refiere al voltaje suministrado; es así que se tienen los siguientes valores para un rango de 1073 K a 1272 K y una producción de iones de factor 5 (véase los temas correspondientes a la teoría de Nernst y presiones parciales):

$$V = [1.64, 1.23, 1.5][V]$$

$$\text{a un valor de } j = [16000, 3000, 10000] \left[\frac{A}{m^2} \right]$$

De estos valores, el voltaje de entrada V_s correspondiente para las condiciones iniciales de la celda electrolítica, que ha permitido lograr una mejor eficiencia del proceso es:

$$V_s = 1.33 [V]$$

Luego de todo este análisis respecto de la dinámica de la celda electrolítica simple a considerar, a continuación se presenta los valores finales que tomarán los parámetros en la producción de hidrógeno a partir de vapor sobrecalentado de agua para cada una de las respectivas ecuaciones planteadas a lo largo del presente trabajo desde la Tabla 3.2 hasta la Tabla 3.7.

Tabla 3.2 Rangos y valores asumidos para los parámetros constantes de la ecuación de Permitividad compleja de Havriliak-Nagami para el electrolito.

$\epsilon^* = \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{\left[1 + \left(\frac{j\omega}{\omega_p}\right)^{1-\alpha_e}\right]^{\beta_e}} + \epsilon_\infty$	Permitividad compleja de Havriliak - Nagami para el electrolito.	[S]	Rango	Valor
α_e	Constantes de simetría.		[0;1]	0.5
β_e				
ϵ_s	Permitividad estática dieléctrica.	$\left[\frac{F}{m}\right]$	$352.9478 \cdot 10^6$	$352,9478 \cdot 10^6$
ϵ_∞	Constante dieléctrica de alta frecuencia.	$\left[\frac{F}{m}\right]$	176.471	176.471
ω_p	Frecuencia del pico perdido.	[Hz]		depende de otras ctes.

Tabla 3.3 Rangos y valores asumidos para los parámetros constantes de la ecuación de frecuencia de pico perdido.

$\omega_p = \omega_{p0} \exp\left(-\frac{E_d}{kT}\right)$	Frecuencia de pico perdido.	[Hz]	Rango	Valor
E_d	Energía de activación para la relajación dieléctrica.	[J]	$1,0748 \cdot 10^{-20}$	$1,0748 \cdot 10^{-20}$
K	Constante de Boltzmann.	$\left[\frac{J}{K}\right]$	$1,3806 \cdot 10^{-23}$	$1,3806 \cdot 10^{-23}$
T	Temperatura variable del proceso.	[°C]		variable

Tabla 3.4 Rangos y valores asumidos para los parámetros constantes de la ecuación de coeficiente de conductividad iónica experimental.

$\sigma_T = A(T) \exp \left\{ - \frac{(E_f + E_b \tanh [\beta (\frac{1}{T} - \frac{1}{T_f})])}{kT} \right\}$	Coefficiente de conductividad iónica experimental.	$[\frac{S}{m}]$	Rango	Valor
E_f	Parámetros variables independientes de la temperatura.	[eV]		1.01
E_b		[eV]		0.29
B		[K]		3278
T_f		[K]		1328
T	Temperatura del proceso.	[K]		Depende de otras constantes.

Tabla 3.5 Rangos y valores asumidos para los parámetros constantes de la ecuación de sobrepotencial de activación.

$\eta_{ACT} = \frac{2.3RT}{\alpha z F} \log \left(\frac{j}{j_o} \right)$	Sobrepotencial de activación	[V]	Rango	Valor
R	Constante de los gases.	$[\frac{J}{K} * mol]$	8.3144	8.3144
T	Temperatura de operación absoluta.	[K]		1073.15
A	Coefficiente de transferencia de carga.		[0;1]	0.5
Z	Número de electrones implicados en la reacción.			4
F	Constante de Faraday.	$[\frac{C}{mol}]$	96485	96485
j	Densidad de corriente del electrodo.	$[\frac{A}{m^2}]$		variable
j_o	Densidad de corriente de intercambio.	$[\frac{A}{m^2}]$		0.35

Tabla 3.6 Rangos y valores asumidos para los parámetros constantes de la ecuación de sobrepotencial de concentración.

$n_{con} = -\frac{RT}{zF} \ln\left(1 - \frac{j}{j_{max}}\right)$	Sobrepotencial de Concentración	[V]	Rango	Valor
R	Constante de los gases.	$\left[\frac{J}{K} * mol\right]$	8.3144	8.3144
T	Temperatura de operación absoluta.	[K]		1073.15
z	Número de electrones implicados en la reacción.			4
F	Constante de Faraday.	$\left[\frac{C}{mol}\right]$	96485	96485
j_{max}	Densidad de corriente máxima.	$\left[\frac{A}{m^2}\right]$		2

Tabla 3.7 Rangos y valores óptimos iniciales asumidos para las variables que incidirán en la producción de hidrógeno.

Variable	Descripción	Unidad	Rango	Valor
d	Espesor (separación electrodos).	[m]	[0;0.01]	0.005
A	Área transversal electrodos.	[m ²]	[0;0.0045]	0.0016
V _S	Voltaje de Entrada.	[V]	[0;2]	1.33
D	Ciclo de Trabajo (Duty Cycle) .	[%]	[0;100]	50
T	Temperatura.	[K]	[773.15;1873.15]	1123.15

3.4 EFICIENCIA ENERGÉTICA Y CÁLCULO DE FRECUENCIA DE RESONANCIA.

Aumentar la eficiencia del proceso de electrólisis es algo que se busca en la práctica puesto que los gastos de electricidad son representativos en los costos de producción de hidrógeno. El valor de tensión requerida para una celda electrolítica es más alto que el voltaje de descomposición de una molécula de agua. Este exceso de tensión se conoce como sobrepotencial de la celda.

Entre los esfuerzos para reducir dicho sobrepotencial hasta el momento se ha visto que el uso de vapor sobrecalentado ayuda a optimizar el consumo de energía al aportar parte de la energía total en forma de calor, y que el análisis de ciertas variables que inciden en la producción de hidrógeno pueden brindar una base teórica que puede ser aplicada al momento de elegir componentes o diseñar sistemas de electrólisis que permitan el uso de la energía total de forma eficiente.

Ahora se plantea una forma adicional de mejorar la eficiencia energética de una celda electrolítica la cual consiste en alcanzar niveles de corriente más altos de corriente mientras se aplica un mínimo voltaje posible a la celda.

Esto se conseguirá aprovechando el modelo EEC de dos etapas descrito anteriormente, ya que este circuito permitirá determinar la frecuencia de resonancia a la cual se consigue el menor valor de impedancia de la celda. De esto se podrá definir una fuente de alimentación que trabaje a frecuencia de resonancia, con lo cual se logrará un mayor margen de ahorro energético en celdas electrolíticas que emplean como entrada vapor sobrecalentado de agua.

En miras de mejorar entonces aún más la eficiencia energética de la celda electrolítica se procede al cálculo de la frecuencia de resonancia.

La Figura 3.7 muestra el circuito que modela la respuesta eléctrica de la electrólisis con tres etapas. Se ha escogido como se conoce un electrolito de estado sólido (YSZ) y vapor de agua sobrecalentado para la producción de hidrógeno.

La impedancia total del circuito será la suma de cada una de las impedancias que intervienen en él, esto es (3.10).

$$Z_{TOTAL} = Z_H + Z_{ce} + Z_e + Z_{ae} \quad (3.10)$$

Donde se tiene que:

Z_H : Impedancia de cableado y conexiones

Z_{ce} : Impedancia de la interfaz cátodo-electrólito

Z_e : Impedancia del electrólito

Z_{ae} : Impedancia de la interfaz ánodo-electrólito

A continuación se procederá a calcular cada una de estas impedancias como en (3.11).

$$Z_H = R_H + i\omega L_H \quad (3.11)$$

$$Z_{ce} = R_{ce} \text{ paralelo } C_{ce} = \left(\frac{1}{R_{ce}} + i\omega C_{ce} \right)^{-1} = \frac{R_{ce}}{1 + i\omega C_{ce} R_{ce}}$$

$$Z_{ce} = \frac{R_{ce}}{1 + i\omega C_{ce} R_{ce}} * \frac{1 - i\omega C_{ce} R_{ce}}{1 - i\omega C_{ce} R_{ce}} = \frac{R_{ce}}{1 + \omega^2 C_{ce}^2 R_{ce}^2} - i \frac{\omega C_{ce} R_{ce}^2}{1 + \omega^2 C_{ce}^2 R_{ce}^2}$$

Observando la similitud existente entre la segunda y tercera etapa con respecto a la primera podemos escribir:

$$Z_e = \frac{R_e}{1 + \omega^2 C_e^2 R_e^2} - i \frac{\omega C_e R_e^2}{1 + \omega^2 C_e^2 R_e^2}$$

$$Z_{ae} = \frac{R_{ae}}{1 + \omega^2 C_{ae}^2 R_{ae}^2} - i \frac{\omega C_{ae} R_{ae}^2}{1 + \omega^2 C_{ae}^2 R_{ae}^2}$$

Por lo que impedancia total del circuito queda como:

$$Z_{TOTAL} = \left(R_{CC} + \frac{R_{ce}}{1 + \omega^2 C_{ce}^2 R_{ce}^2} + \frac{R_e}{1 + \omega^2 C_e^2 R_e^2} + \frac{R_{ae}}{1 + \omega^2 C_{ae}^2 R_{ae}^2} \right) + i \left(\omega L_{CC} - \frac{\omega C_{ce} R_{ce}^2}{1 + \omega^2 C_{ce}^2 R_{ce}^2} - \frac{\omega C_e R_e^2}{1 + \omega^2 C_e^2 R_e^2} - \frac{\omega C_{ae} R_{ae}^2}{1 + \omega^2 C_{ae}^2 R_{ae}^2} \right)$$

Para obtener la frecuencia de resonancia del circuito se hace:

$$Z_{TOTAL_{IM}} = \omega L_H - \frac{\omega C_{ce} R_{ce}^2}{1 + \omega^2 C_{ce}^2 R_{ce}^2} - \frac{\omega C_e R_e^2}{1 + \omega^2 C_e^2 R_e^2} - \frac{\omega C_{ae} R_{ae}^2}{1 + \omega^2 C_{ae}^2 R_{ae}^2}$$

$$\omega L_H - \frac{\omega C_{ce} R_{ce}^2}{1 + \omega^2 C_{ce}^2 R_{ce}^2} - \frac{\omega C_e R_e^2}{1 + \omega^2 C_e^2 R_e^2} - \frac{\omega C_{ae} R_{ae}^2}{1 + \omega^2 C_{ae}^2 R_{ae}^2} = 0$$

La ecuación a resolver, si en el sistema no se desprecia la interfaz ánodo-electrolito, para obtener la frecuencia de resonancia sería:

$$\begin{aligned} & \omega L_H (1 + \omega^2 C_{ce}^2 R_{ce}^2) (1 + \omega^2 C_e^2 R_e^2) (1 + \omega^2 C_{ae}^2 R_{ae}^2) \\ & - \omega C_{ce} R_{ce}^2 (1 + \omega^2 C_e^2 R_e^2) (1 + \omega^2 C_{ae}^2 R_{ae}^2) \\ & - \omega C_e R_e^2 (1 + \omega^2 C_{ce}^2 R_{ce}^2) (1 + \omega^2 C_{ae}^2 R_{ae}^2) \\ & - \omega C_{ae} R_{ae}^2 (1 + \omega^2 C_{ce}^2 R_{ce}^2) (1 + \omega^2 C_e^2 R_e^2) = 0 \end{aligned}$$

Mientras que la impedancia total del circuito para dos etapas, despreciando la impedancia de la interfaz ánodo-electrolito (Figura 3.8), que es la configuración a utilizarse en el presente trabajo, será (3.12).

$$Z_{TOTAL} = Z_H + Z_{ce} + Z_e \quad (3.12)$$

Se procederá entonces a calcular cada una de estas impedancias:

$$Z_H = R_H + i\omega L_H$$

$$Z_{ce} = R_{ce} \text{ paralelo } C_{ce} = \left(\frac{1}{R_{ce}} + i\omega C_{ce} \right)^{-1} = \frac{R_{ce}}{1 + i\omega C_{ce} R_{ce}}$$

$$Z_{ce} = \frac{R_{ce}}{1 + i\omega C_{ce} R_{ce}} * \frac{1 - i\omega C_{ce} R_{ce}}{1 - i\omega C_{ce} R_{ce}} = \frac{R_{ce}}{1 + \omega^2 C_{ce}^2 R_{ce}^2} - i \frac{\omega C_{ce} R_{ce}^2}{1 + \omega^2 C_{ce}^2 R_{ce}^2}$$

$$Z_e = \frac{R_e}{1 + \omega^2 C_e^2 R_e^2} - i \frac{\omega C_e R_e^2}{1 + \omega^2 C_e^2 R_e^2}$$

Por lo que impedancia total del circuito quedaría como:

$$\begin{aligned} Z_{TOTAL} = & \left(R_H + \frac{R_{ce}}{1 + \omega^2 C_{ce}^2 R_{ce}^2} + \frac{R_e}{1 + \omega^2 C_e^2 R_e^2} \right) \\ & + i \left(\omega L_H - \frac{\omega C_{ce} R_{ce}^2}{1 + \omega^2 C_{ce}^2 R_{ce}^2} - \frac{\omega C_e R_e^2}{1 + \omega^2 C_e^2 R_e^2} \right) \end{aligned}$$

Para obtener la frecuencia de resonancia para esta configuración de dos etapas se hace:

$$Z_{TOTALIM} = \omega L_H - \frac{\omega C_{ce} R_{ce}^2}{1 + \omega^2 C_{ce}^2 R_{ce}^2} - \frac{\omega C_e R_e^2}{1 + \omega^2 C_e^2 R_e^2}$$

$$\omega L_H - \frac{\omega C_{ce} R_{ce}^2}{1 + \omega^2 C_{ce}^2 R_{ce}^2} - \frac{\omega C_e R_e^2}{1 + \omega^2 C_e^2 R_e^2} = 0$$

Finalmente la ecuación a resolver para obtener la frecuencia de resonancia del sistema sería (3.13):

$$\omega L_H (1 + \omega^2 C_{ce}^2 R_{ce}^2) (1 + \omega^2 C_e^2 R_e^2) - \omega C_{ce} R_{ce}^2 (1 + \omega^2 C_e^2 R_e^2) - \omega C_e R_e^2 (1 + \omega^2 C_{ce}^2 R_{ce}^2) = 0 \quad (3.13)$$

Utilizando los datos obtenidos en el estudio teórico, se tiene que la frecuencia de resonancia con la que se trabajará es:

$$\omega = 42859.5548 \left[\frac{\text{rad}}{\text{s}} \right] \rightarrow f = 6821.31 \text{ [Hz]}$$

3.5 VALORES DE LOS ELEMENTOS QUE FORMAN EL MODELO DE EEC EN FUNCIÓN DE LAS VARIABLES QUE INCIDEN EN LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO.

A continuación se realiza un análisis, de forma analítica, de cómo algunas variables influyen sobre la producción de hidrógeno, para de esta manera obtener conclusiones útiles sobre la eficiencia del sistema.

De acuerdo a esto, las leyes de Faraday para electrólisis y la reacción producida en el cátodo vistas en el capítulo 2, se define la función para conocer la producción de hidrógeno sobre la cual actuarán todas las funciones del sistema, con $M = 4.032 \left[\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right]$ y $n = 4$:

$$\phi_{H_2} = \frac{M}{nF} \int_0^t I(t) dt = (10.4466 * 10^{-6}) * \int_0^t I(t) dt$$

En donde $\phi_{H_2} \left[\frac{g}{seg} \right]$ es el caudal de hidrógeno (flujo másico) que depende de la ley de Faraday con la corriente I en el tiempo de operación.

Se procederá entonces a variar la corriente respecto de las variables globales que gobiernan el sistema.

Así entonces se tiene los siguientes valores para:

Resistencia R_{ce} :

$$R_{ce} = \frac{A \left[\frac{2.3RT}{\alpha z F} \log_{10} \left(\frac{I}{A j_0} \right) - \frac{RT}{zF} \ln \left(1 - \frac{I}{A j_{max}} \right) \right]}{I}$$

Capacitancia C_{ce} :

$$C_{ce} = Y_o(\omega)^{n_{CPE}}$$

Se sabe que:

$$R_e = \frac{d}{\sigma_T A}$$

Con σ_T conocido, se tiene que la resistencia R_e es:

$$R_e = \frac{d}{A(T) \exp \left\{ - \frac{\left(E_f + E_b \tanh \left[\beta \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_f} \right) \right] \right)}{kT} \right\} * A}$$

Así mismo:

$$C_e = \epsilon^* \epsilon_0 \frac{A}{d}$$

con ϵ^* y ω_p conocidos, el valor de C_e es:

$$C_e = \left[\frac{\epsilon_s - \epsilon_\alpha}{\left[1 + \left(\frac{j\omega}{\omega_p} \right)^{1-\alpha_e} \right]^{\beta_e}} + \epsilon_\alpha \right] * 808541 * 10^{-12} * \frac{A}{d}$$

$$\text{Si } \omega_p = \omega_{p0} \exp\left(-\frac{E_d}{kT}\right)$$

$$C_e = \left[\frac{\epsilon_s - \epsilon_\alpha}{\left[1 + \left(\frac{j\omega}{\omega_{p0} \exp\left(-\frac{E_d}{kT}\right)} \right)^{1-\alpha_e} \right]^{\beta_e}} + \epsilon_\alpha \right] * 808541 * 10^{-12} * \frac{A}{d}$$

3.5.1 FUNCIÓN DEL CAUDAL DE H₂ RESPECTO DE LA TEMPERATURA.

El trabajo consiste en encontrar la relación del caudal respecto de la temperatura como variante y los otros datos globales como constantes:

$$\emptyset H_2 = f(\text{temperatura})$$

Si:

$$L_H = 1 [\mu H]$$

$$R_H = 0.1 [\Omega]$$

$$R_{ce} = \frac{105856 * 10^{-3} T \log_{10} \left(\frac{I}{5.6} \right) - 344.6919 * 10^{-6} \ln \left(1 - \frac{I}{32} \right)}{I}$$

$$R_e = \frac{d}{2 \exp \left\{ -\frac{\left(1.01 - 0.29 \tanh \left[3278 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{1328} \right) \right] \right)}{0.00044T} \right\}} * A$$

$$R_e = (15.625 * 10^{-3}) \exp \left\{ -\frac{\left(1.01 - 0.29 \tanh \left[3278 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{1328} \right) \right] \right)}{0.00044T} \right\}$$

Entonces se tendría en el modelo de EEC que:

$$I(s) = \frac{V_s}{0.1 + s(1 * 10^{-6}) + \frac{R_{ce}}{1+sC_{ce}R_{ce}} + \frac{R_e}{1+sC_eR_e}}$$

$$I(s) = \frac{1.33}{0.1 + s * (1 * 10^{-6}) + \frac{R_{ce}}{1+sC_{ce}R_{ce}} + \frac{R_e}{1+sC_eR_e}}$$

En donde reemplazando los valores de R_{ce} , C_{ce} , R_e , C_e se obtiene que:

$$I(s) = \frac{1.33}{X + Y}$$

Con:

$$X = 0.1 + s * (1 * 10^{-6}) + \frac{105856 * 10^{-3} T \log_{10}\left(\frac{1}{5.6}\right) - 344.6919 * 10^{-6} \ln\left(1 - \frac{1}{32}\right)}{1}$$

$$1 + s * 1 * 10^{-6} * \frac{105856 * 10^{-3} T \log_{10}\left(\frac{1}{5.6}\right) - 344.6919 * 10^{-6} \ln\left(1 - \frac{1}{32}\right)}{1}$$

y:

$$Y = \frac{(15.625 * 10^{-3}) \exp\left\{-\frac{(1.01 - 0.29 \tanh\left[3278\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{1328}\right)\right])}{0.00044T}\right\}}{1 + s * 1 * 10^{-6} * (15.625 * 10^{-3}) \exp\left\{-\frac{(1.01 - 0.29 \tanh\left[3278\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{1328}\right)\right])}{0.00044T}\right\}}$$

Reemplazando el valor de $I(s)$ obtenido se encuentra finalmente el valor de caudal de hidrógeno en función de la temperatura:

$$\phi_{H_2}(s) = (10.4466 * 10^{-6}) \frac{I(s)}{s}$$

3.5.2 FUNCIÓN DEL CAUDAL DE H_2 RESPECTO DEL ÁREA TRANSVERSAL DE LOS ELECTRODOS.

Con:

$$\phi_{H_2} = f(\text{área})$$

Se tienen las mismas fórmulas de dependencia descritas anteriormente, pero adaptadas para cuando el área es la variante:

$$R_{ce} = \frac{A \left[0.113 \log_{10} \left(\frac{I}{0.35A} \right) - 24.1963 * 10^{-3} \ln \left(1 - \frac{I}{2A} \right) \right]}{I}$$

$$R_e = \frac{0.5}{0.3319 * A} = \frac{1.5065}{A}$$

El valor de la corriente en el modelo de EEC es:

$$I(s) = \frac{V_s}{0.1 + s * (1 * 10^{-6}) + \frac{R_{ce}}{1+s*C_{ce}*R_{ce}} + \frac{R_e}{1+s*C_e*R_e}}$$

$$I(s) = \frac{1.33}{0.1 + s * (1 * 10^{-6}) + \frac{R_{ce}}{1+s*C_{ce}*R_{ce}} + \frac{R_e}{1+s*C_e*R_e}}$$

$$I(s) = \frac{1.33}{0.1 + s * (1 * 10^{-6}) + G + H}$$

Donde:

$$G = \frac{A \left[0.113 \log_{10} \left(\frac{I}{0.35A} \right) - 24.1963 * 10^{-3} \ln \left(1 - \frac{I}{2A} \right) \right]}{I}$$

$$H = \frac{1 + s * 1 * 10^{-6} * \frac{A \left[0.113 \log_{10} \left(\frac{I}{0.35A} \right) - 24.1963 * 10^{-3} \ln \left(1 - \frac{I}{2A} \right) \right]}{I}}{I}$$

Y:

$$H = \frac{\frac{1.5065}{A}}{1 + s * 1 * 10^{-6} * \frac{1.5065}{A}}$$

Al igual que en el caso anterior, el valor de caudal de hidrógeno obtenido en función del área es:

$$\phi_{H_2}(s) = (10.4466 * 10^{-6}) \frac{I(s)}{s}$$

3.5.3 FUNCIÓN DEL CAUDAL DE H₂ RESPECTO DEL VOLTAJE DE ENTRADA.

Con:

$$\phi_{H_2} = f(\text{Voltaje de Entrada})$$

Se tienen las mismas fórmulas para el voltaje de entrada, pero adaptadas para cuando el voltaje de entrada es variante.

En este punto, nótese que los datos a considerar son constantes, esto se debe a que el voltaje de entrada no interviene en las fórmulas directamente.

Entonces, como en (3.14)

$$V_S = Z * I \quad (3.14)$$

Se tendría el valor de caudal de hidrógeno obtenido en función del voltaje:

$$\frac{\phi_{H_2}(s)}{V_S(s)} = \frac{10.4466 * 10^{-6}}{Z(s)} * \frac{1}{s}$$

$$Z(s) = 0.1 + s * 1 * 10^{-6} + \frac{68.1488 * 10^{-3}}{1 + s * 68.1488 * 10^{-6}} + \frac{0.15}{1 + s * 0.15 * 10^{-3}}$$

$$\emptyset H_2(s) = \frac{10.4466 * 10^{-6} V_s}{0.1 + s * 1 * 10^{-6} + \frac{68.1488 * 10^{-3}}{1 + s * 68.1488 * 10^{-6}} + \frac{0.15}{1 + s * 0.15 * 10^{-3}}} * \frac{1}{s}$$

3.5.4 FUNCIÓN DEL CAUDAL DE H₂ RESPECTO DEL ANCHO DE PULSO.

Si:

$$\emptyset H_2 = f(\text{Ancho de Pulso})$$

Se tiene que:

$$C_e = \left[\frac{176.4710 * 10^6}{\left[1 + \left(\frac{2\pi f}{5 * 10^6} \right)^{0.8} \right]^{0.5}} + 176.4710 * 10^6 \right] * 8.8541 * 10^{-12} * \frac{0.0016}{0.005}$$

$$C_e = \left[\frac{176.4710 * 10^6}{\left[1 + \left(\frac{2\pi f}{5 * 10^6} \right)^{0.8} \right]^{0.5}} + 176.4710 * 10^6 \right] * 2.833 * 10^{-12}$$

Y con esto reemplazando en Z:

$$Z(i\omega) = 0.1 + i\omega(1 * 10^{-6}) + \frac{68.1488 * 10^{-3}}{1 + i\omega * (68.1488 * 10^{-6})} + B$$

Con:

$$B = \frac{0.15}{1 + i\omega * 4.2499 * 10^{-13} * \left[\frac{176.4710 * 10^6}{\left[1 + \left(\frac{2\pi f}{5 * 10^6} \right)^{0.8} \right]^{0.5}} + 176.4710 * 10^6 \right]}$$

Si $I = \frac{V}{Z}$ y $f = \frac{\omega}{2\pi}$, el caudal de hidrógeno es:

$$\phi_{H_2}(i\omega) = (10.4466 * 10^{-6}) * \frac{V_s(i\omega)}{Z(i\omega)} * \frac{1}{i\omega}$$

Que dejándolo como función de dependencia:

$$\phi_{H_2}(i\omega) = (10.4466 * 10^{-6}) * \frac{1.33}{0.1 + i\omega(1 * 10^{-6}) + \frac{68.1488 * 10^{-3}}{1 + i\omega * (68.1488 * 10^{-6})} + B} * \frac{1}{i\omega}$$

3.5.5 FUNCIÓN DEL CAUDAL DE H₂ RESPECTO DEL ESPESOR.

Con:

$$\phi_{H_2} = f(\text{espesor})$$

Las fórmulas para cuando el espesor es variante son:

$$Re = \frac{d}{5.3104}$$

$$C_e = (352.9438 * 10^6) * (8.854 * 10^{-8}) * \frac{0.016}{d}$$

$$C_e = \frac{500 * 10^{-6}}{d}$$

Con los que el valor de la impedancia sería:

$$Z(s) = 0.1 + s(1 * 10^{-6}) + \frac{68.1488 * 10^{-3}}{1 + s * (68.1488 * 10^{-6})} + \frac{\frac{d}{5.3104}}{1 + s * \frac{d}{5.3104} * \frac{500 * 10^{-6}}{d}}$$

$$Z(s) = 0.1 + s(1 * 10^{-6}) + \frac{68.1488 * 10^{-3}}{1 + s * (68.1488 * 10^{-6})} + \frac{\frac{d}{5.3104}}{1 + s * 0.00009415}$$

Sabiendo que $I = \frac{V}{Z}$, se obtiene:

$$\phi_{H_2}(s) = (10.4466 * 10^{-6}) * \frac{V_S(s)}{Z(s)} * \frac{1}{s}$$

De lo cual:

$$\phi_{H_2}(s) = (10.4466 * 10^{-6}) * \frac{1.33}{0.1 + s(1 * 10^{-6}) + \frac{68.1488 * 10^{-3}}{1 + s * (68.1488 * 10^{-6})} + \frac{\frac{d}{5.3104}}{1 + s * 0.00009415}} * \frac{1}{s}$$

CAPÍTULO 4

SIMULACIÓN E IMPLEMENTACIÓN DEL MODELO DE EEC DE UNA CELDA ELECTROLÍTICA DE ÓXIDO SÓLIDO Y ANÁLISIS DE RESULTADOS.

4.1 IMPLEMENTACIÓN DEL MODELO DE EEC.

La implementación del modelo de EEC de la celda electrolítica se lo hizo utilizando la herramienta Power Systems Toolbox de Matlab.

Las celdas para la electrólisis se ilustran esquemáticamente en la Figura 4.1 para cuando se utiliza una fuente DC y para cuando se utiliza una fuente de voltaje aplicada en forma de pulsos a frecuencia de resonancia.

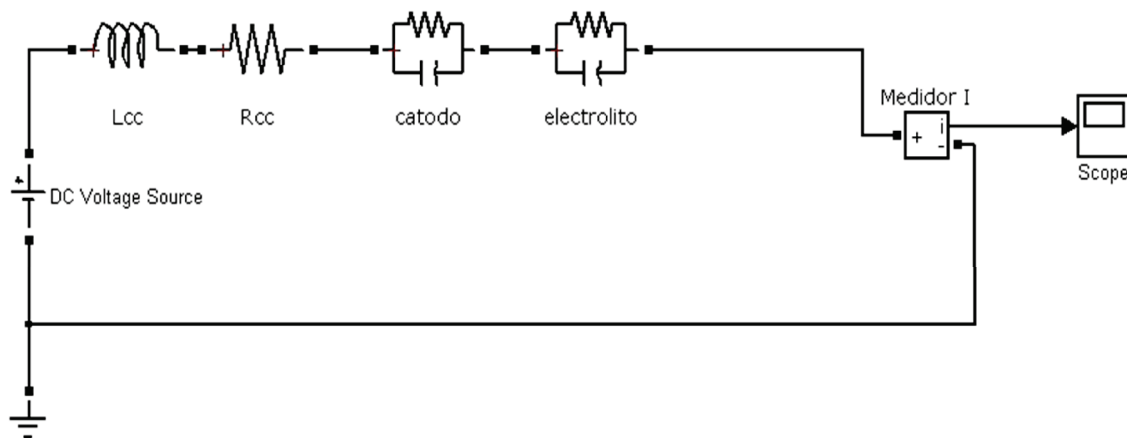


Figura 4.1 Implementación del modelo de EEC utilizando una fuente DC.

En este modelo se puede apreciar la inductancia y resistencia de cableado y conexiones así como el equivalente eléctrico del cátodo y del electrolito de la celda asumiendo que la impedancia del ánodo es despreciable.

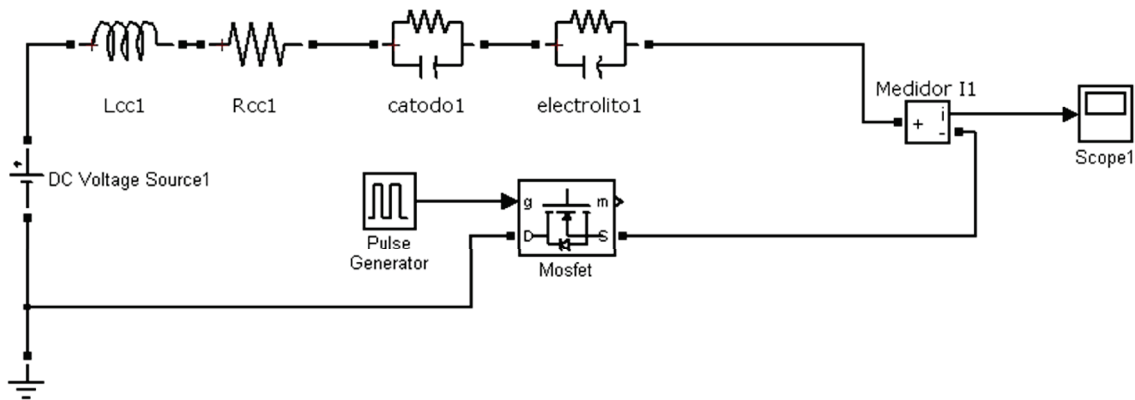


Figura 4.2 Implementación del modelo de EEC aplicando una fuente de voltaje en forma de pulsos a frecuencia de resonancia.

Para esta última implementación esquematizada en la Figura 4.2 se logra tener una fuente de voltaje en forma de pulsos utilizando para ello un MOSFET de ultra baja resistencia, con respecto a los componentes del sistema, que es colocado entre el cátodo y tierra [43]. Este dispositivo funcionará como un interruptor que conduce y corta el paso de la corriente a través de la celda en un rango determinado de frecuencias (1Hz – 1MHz).

Las características ideales seleccionadas para este elemento se destacan a continuación:

- Resistencia FET: $1 * 10^{-4} [\Omega]$;
- Resistencia interna del diodo: $1 * 10^{-4} [\Omega]$;
- Resistencia Snubber: $1 * 10^5 [\Omega]$;
- Capacitancia Snubber: ∞ ;
- Inductancia interna del diodo: $0 [H]$.

Se utiliza finalmente, en esta configuración, un generador de onda para la conducción del MOSFET de potencia. Su incorporación permite generar una forma de onda cuadrada con un ciclo de trabajo, que para este caso convenientemente corresponde al 50% como se muestra en la Figura 4.3. El rango de frecuencia de salida de este dispositivo podría ser sintonizado entre 1Hz y 1 Mhz. La amplitud de la señal generada se fijó en -0,5 V para el apagado y 18

V para el encendido, valores usados con el fin de garantizar las mejores condiciones de funcionamiento para el interruptor semiconductor [43].

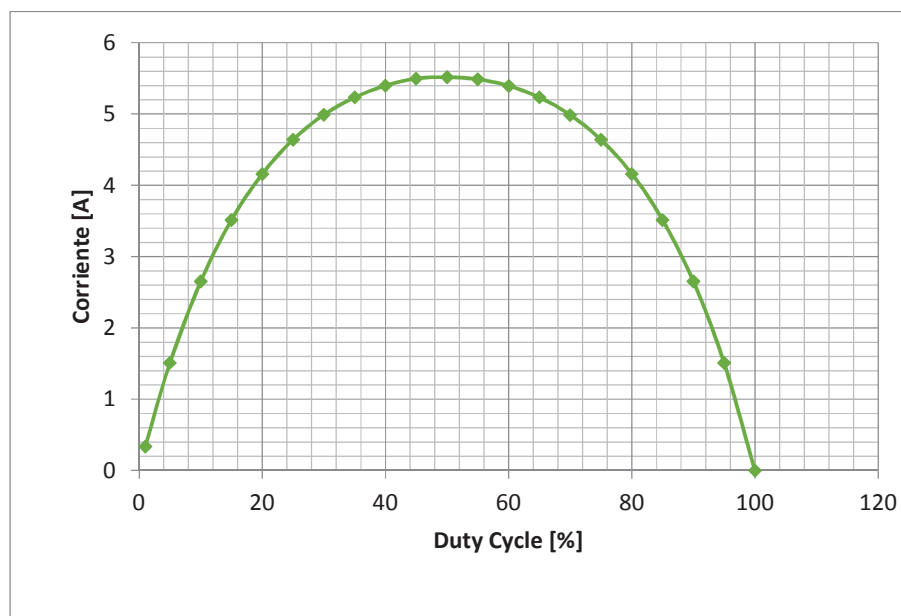


Figura 4.3 Corriente de celda vs [%] de ciclo de trabajo.

4.2 SIMULACIÓN Y VALIDACIÓN DE RESULTADOS.

El fin de este numeral es presentar la influencia de al menos 4 de variables, expuestas anteriormente, en la producción de hidrógeno de manera gráfica. Para esto se han seleccionado valores comunes de éstas y otros parámetros en base a las referencias bibliográficas usadas a lo largo de este documento, de tal forma que al analizar la influencia de una de ellas en la producción de hidrógeno el resto permanezca sin modificarse.

Los valores a usarse son:

$$R_H = 0.1[\Omega]$$

$$L_H = 1 [\mu H]$$

$$T = 1123.15[K]$$

$$A = 0.0016 [m^2]$$

$$d = 0.005 \text{ [m]}$$

$$V_s = 1.33 \text{ [V]}$$

$$Y_o = 1 \text{ [mF]}$$

4.2.1 INFLUENCIA DEL TIPO DE SEÑAL DE EXCITACIÓN DE LA CELDA.

4.2.1.1 Aplicación de una señal de excitación tipo DC.

En la Figura 4.4 se muestra la respuesta del sistema para una señal de excitación tipo DC de valor 1.33 V

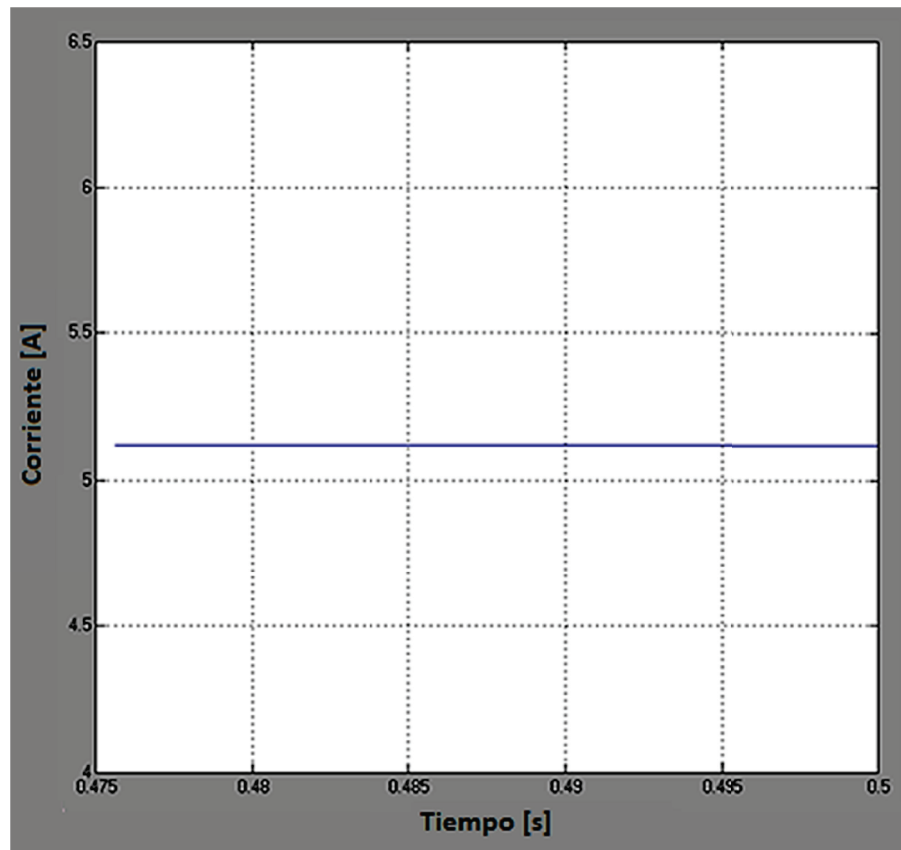


Figura 4.4 Respuesta del sistema para una señal de excitación tipo DC

Se puede apreciar que la respuesta del sistema en el tiempo es constante, logrando un valor de corriente de 5.12 A.

4.2.1.2 Aplicación de una señal de excitación en forma de pulsos a frecuencia de resonancia.

Obtenida la frecuencia de resonancia:

$$f_R = 6821.31 \text{ [Hz]}$$

La respuesta del sistema ante una señal de pulsos con frecuencia f_R se observa en la Figura 4.5.

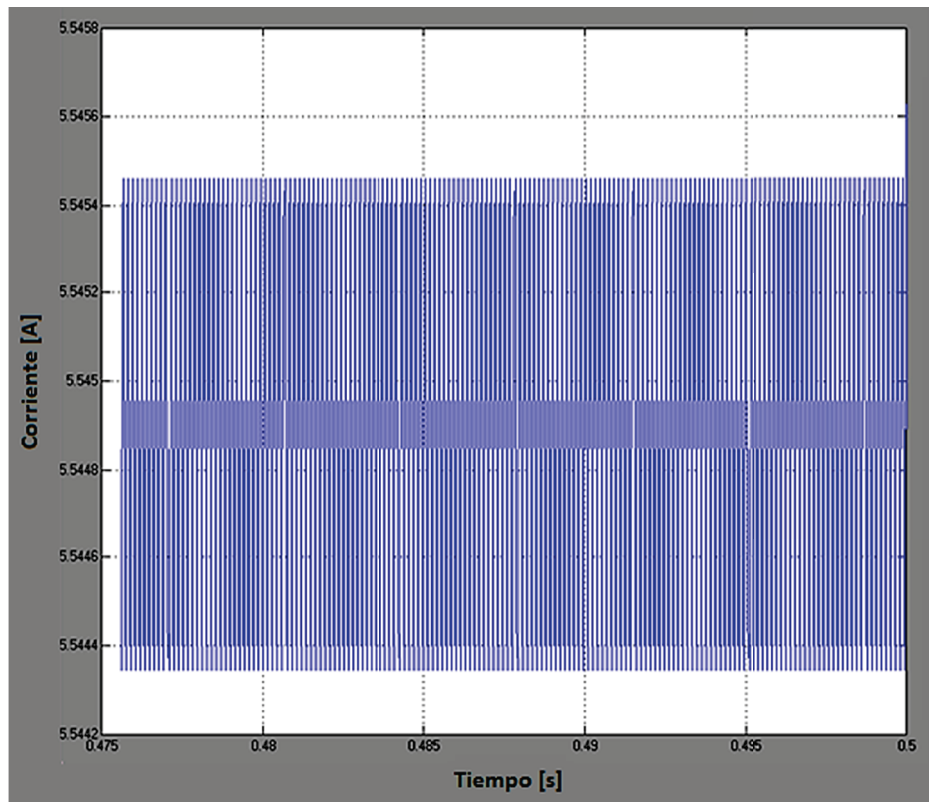


Figura 4.5 Respuesta del sistema para una señal en forma de pulsos a frecuencia de resonancia.

Se puede observar en la Figura 4.5 que la oscilación de la señal de respuesta del sistema es casi nula y por lo tanto se la puede considerar como una señal DC con una amplitud de corriente igual a 5.5449 A.

Esto demuestra que para una excitación en forma de pulsos a frecuencia de resonancia aumenta la eficiencia del sistema con un porcentaje de aumento equivalente a:

$$\text{Aumento de corriente}\% = \frac{5.5449 - 5.12}{5.12} * 100 \% = 8.2988 \%$$

Debido al aumento de eficiencia de la celda, de aquí en adelante, se procederá a trabajar con señal en forma de pulsos a frecuencia de resonancia.

4.3 INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA EN LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO.

La Tabla 4.1 muestra la influencia de la temperatura en el sistema con respecto a la corriente lo que a su vez incidirá en el caudal hidrógeno:

Tabla 4.1 Influencia de la temperatura en la corriente de la celda.

Entrada	Salida de corriente	Entrada	Salida de corriente	Entrada	Salida de corriente
Temperatura [K]	Corriente [A]	Temperatura [K]	Corriente [A]	Temperatura [K]	Corriente [A]
873.1500	5.4418	1113.15	5.5508	1333.1500	5.4108
893.1500	5.4827	1133.15	5.5387	1353.1500	5.4002
913.1500	5.5155	1153.15	5.5260	1373.1500	5.3902
933.1500	5.5408	1173.15	5.5127	1393.1500	5.3806
953.1500	5.5595	1193.15	5.4991	1413.1500	5.3716
973.1500	5.5722	1213.15	5.4855	1433.1500	5.3630
993.1500	5.5796	1233.15	5.4720	1453.1500	5.3549
1013.1500	5.5826	1253.15	5.4588	1473.1500	5.3471
1033.1500	5.5816	1273.15	5.4460	1493.1500	5.3396
1053.1500	5.5774	1293.15	5.4338	1513.1500	5.3324
1073.1500	5.5705	1113.15	5.5508	1533.1500	5.3254
1093.1500	5.5614	1313.15	5.4220		

En la Figura 4.6 se muestra el gráfico correspondiente a la Tabla 4.1.

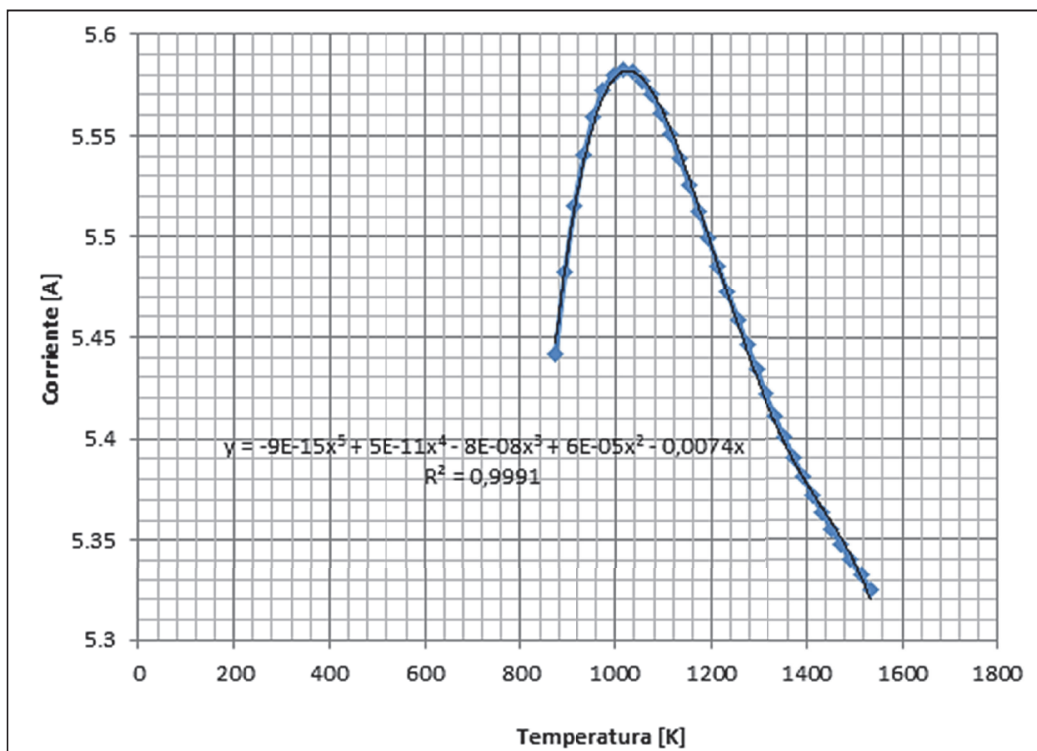


Figura 4.6 Influencia de la temperatura en la corriente del sistema.

Se puede concluir de la Figura 4.6 que:

- El comportamiento de la celda con respecto a la temperatura es no lineal;
- La eficiencia máxima para este análisis se logra cuando la temperatura es aproximadamente 1123.15 K.

Cabe resaltar que para la selección de la temperatura es necesario considerar la incapacidad de los sistemas mecánicos para alcanzar temperaturas muy altas como la de 1123.15 K, por lo que se sugiere usar sistemas al vacío donde la presión decaiga y la temperatura sea fácil de alcanzar, y así, lograr el objetivo de la electrólisis, además el vacío provocado facilitaría la obtención de vapor sobrecalentado, necesario para este proceso electrolítico.

No se debe olvidar escoger de manera adecuada dicho sistema de vacío, pues puede resultar costoso además de requerir de mucha energía para su funcionamiento.

Basados en el modelo de circuito eléctrico equivalente de una celda electrolítica simple, en la Figura 4.7, Figura 4.8, Figura 4.9 y Figura 4.10 se presentan a continuación los resultados respecto de la obtención de la corriente en función de la temperatura.

Cabe resaltar que de acuerdo con la ley de Faraday un aumento en la corriente, producida dentro de la celda electrolítica, ocasiona un aumento en el caudal de hidrógeno.

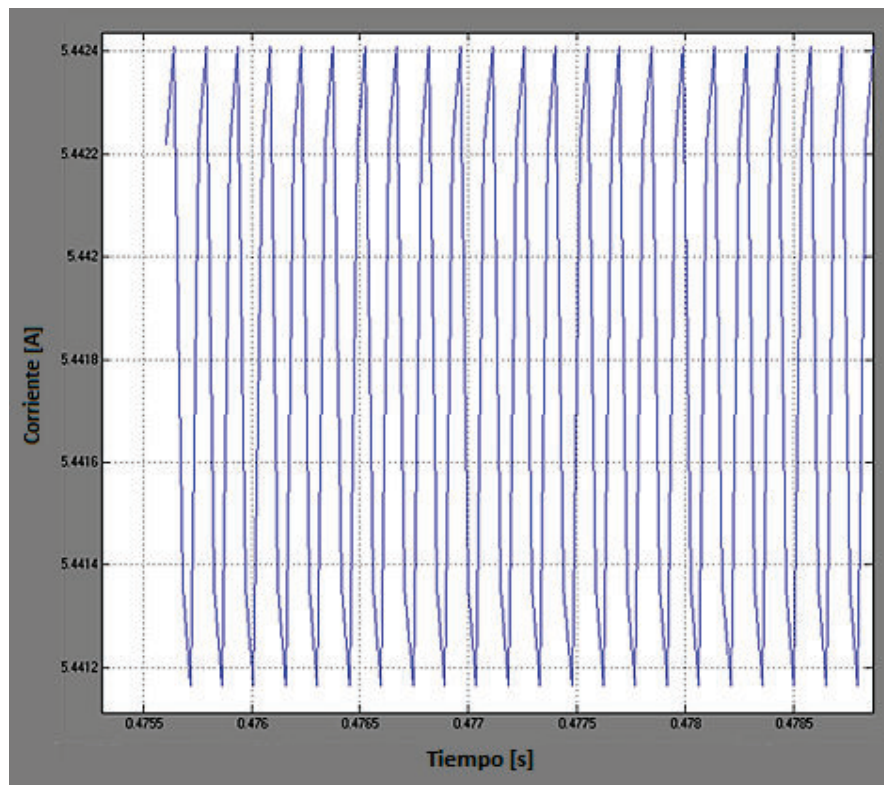


Figura 4.7 Valor de corriente a temperatura de 873.15 [K].

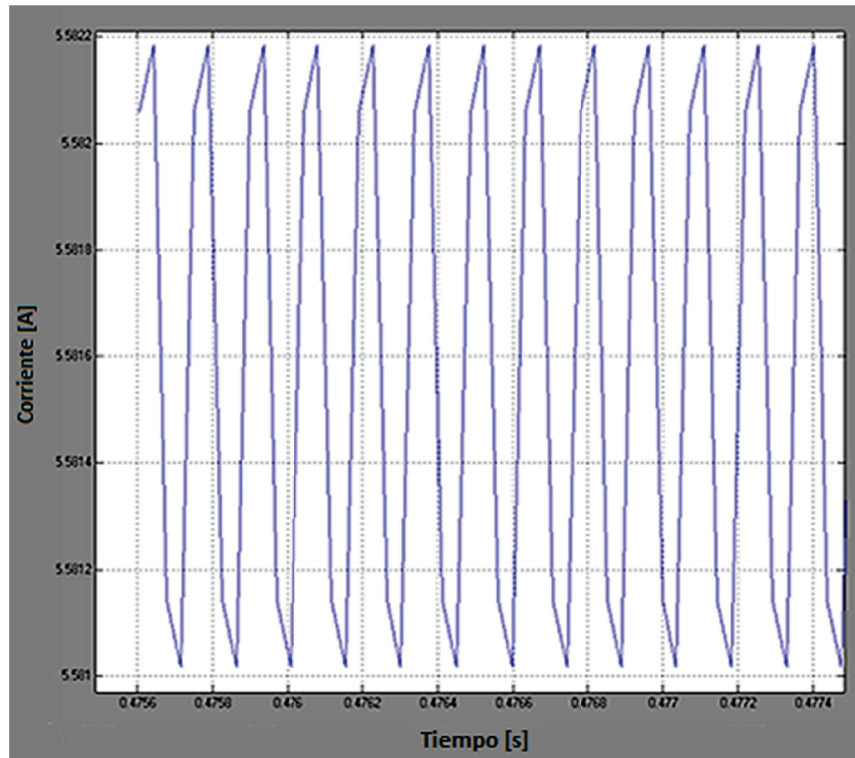


Figura 4.8 Valor de corriente a temperatura de 1033.15 [K].

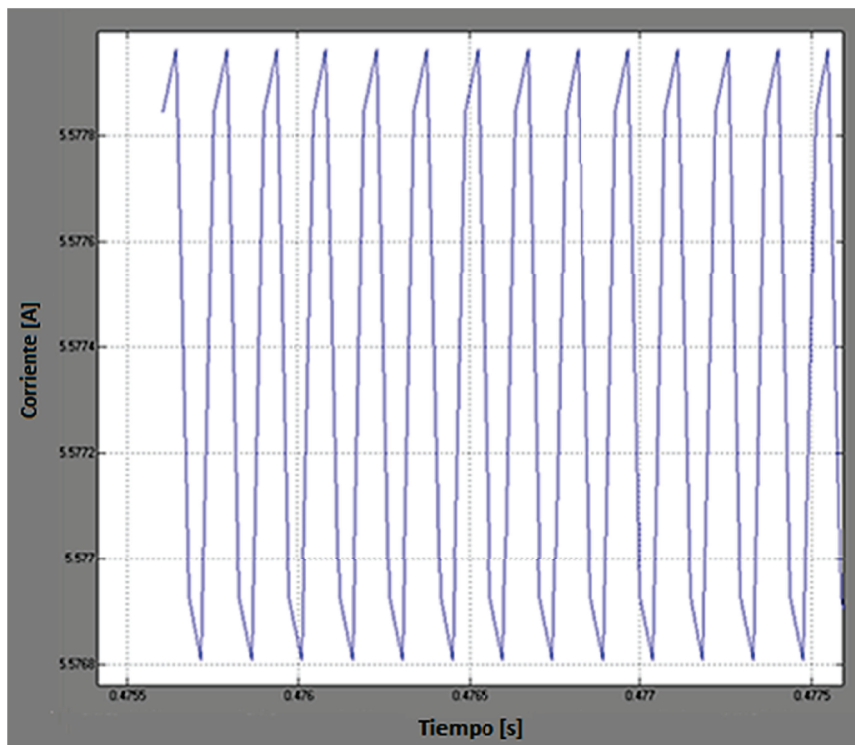


Figura 4.9 Valor de corriente a temperatura de 1053.12 [K].

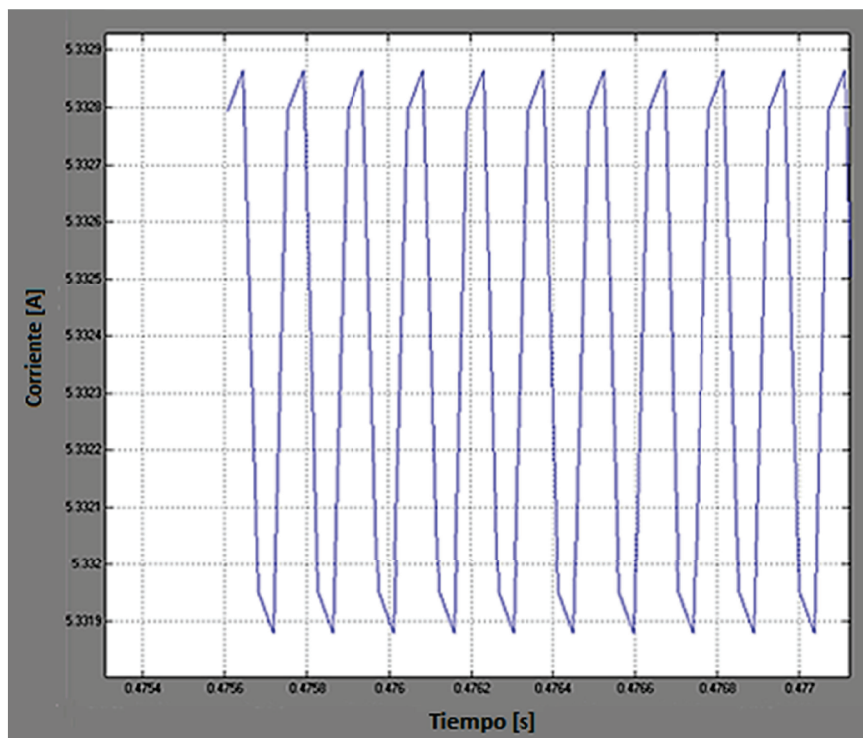


Figura 4.10 Valor de corriente a temperatura de 1513.15 [K].

Como se aprecia en las gráficas, no hay un cambio importante en la forma de onda a más de permanecer constante a lo largo del tiempo, por lo que es sencillo sacar un promedio que puede ser ocupado para el gráfico de los parámetros con respecto a la corriente y el caudal de H_2 .

4.4 INFLUENCIA DEL ÁREA TRANSVERSAL DE LOS ELECTRODOS EN LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO.

La Tabla 4.2 muestra la influencia del área transversal en el sistema con respecto a la corriente y el caudal de hidrógeno:

Tabla 4.2 Influencia del área transversal en la corriente de la celda.

Entrada	Salida	Entrada	Salida	Entrada	Salida
Área [m ²]	Corriente [A]	Área [m ²]	Corriente [A]	Área [m ²]	Corriente [A]
0.0010	4.4474	0.0020	6.1555	0.0029	7.7143
0.0012	4.6651	0.0021	6.3089	0.0030	7.9285
0.0013	4.8637	0.0022	6.4647	0.0031	8.1500
0.0014	5.0480	0.0023	6.6243	0.0032	8.3963
0.0015	5.2211	0.0024	6.7883	0.0033	8.6527
0.0016	5.3860	0.0025	6.9582	0.0034	8.9273
0.0017	5.5449	0.0026	7.1345	0.0035	9.2213
0.0018	5.8523	0.0027	7.3187	0.0036	9.538
0.0019	6.0036	0.0028	7.5115	0.0037	9.8795

En la Figura 4.11 se muestra el gráfico correspondiente a la Tabla 4.2:

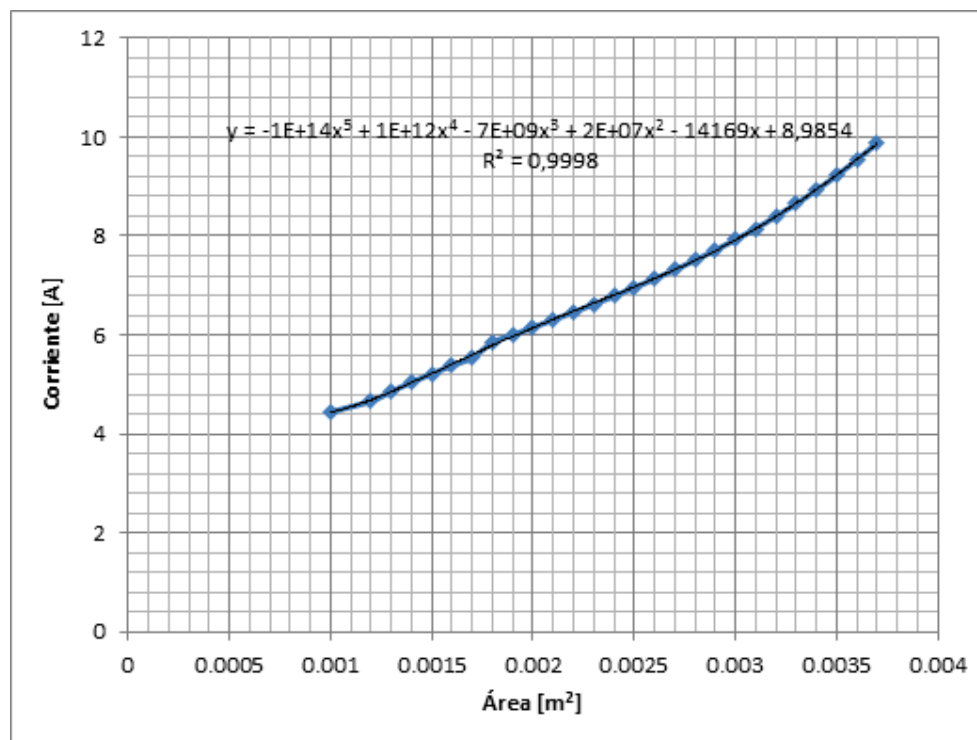


Figura 4.11 Influencia del área transversal en la corriente del sistema.

Se puede concluir de la Figura 4.11 que:

- El comportamiento de la celda con respecto al área transversal se puede aproximar a una recta con pendiente positiva, esto implica que a mayor área, mayor corriente. Sin embargo aumentar el área transversal de la celda implica costos. Ante ello lo que se podría hacer en tal caso es aumentar el área transversal de acuerdo a la aplicación que se le puede dar, y así calcular el área que se puede ocupar maximizando el rendimiento y evitando las pérdidas tanto monetarias como de recursos.

Como se describe en el apartado anterior, el crecimiento del área transversal repercute en el aumento de la producción de hidrógeno, pero también en su costo, entonces, se puede recomendar, que si el proceso es destinado al sector industrial, lo más idóneo sería incrementar el área del electrolito y el cátodo, para una producción de hidrógeno a gran escala, o bien aumentar esta área con varias celdas conectadas entre sí; ahora bien si se trata de un proceso casero o de baja escala, como por ejemplo la producción de hidrógeno para ser usado en un hogar, como combustible, entonces, el área de los elementos activos de la electrólisis deberán ser escogidos con un previo estudio de mercado por ejemplo para garantizar que la inversión (en el supuesto que los materiales sean costosos) sea óptima.

Es importante considerar también el espesor del electrolito (separación de los electrodos) en este caso, pues como se comprobará en lo posterior bastaría con acercar las placas lo máximo posible para mejorar la producción de hidrógeno sin necesidad de aumentar el área activa.

En la Figura 4.12, Figura 4.13 y Figura 4.14 se presentan los resultados de la obtención de la corriente en función del área de los electrodos.

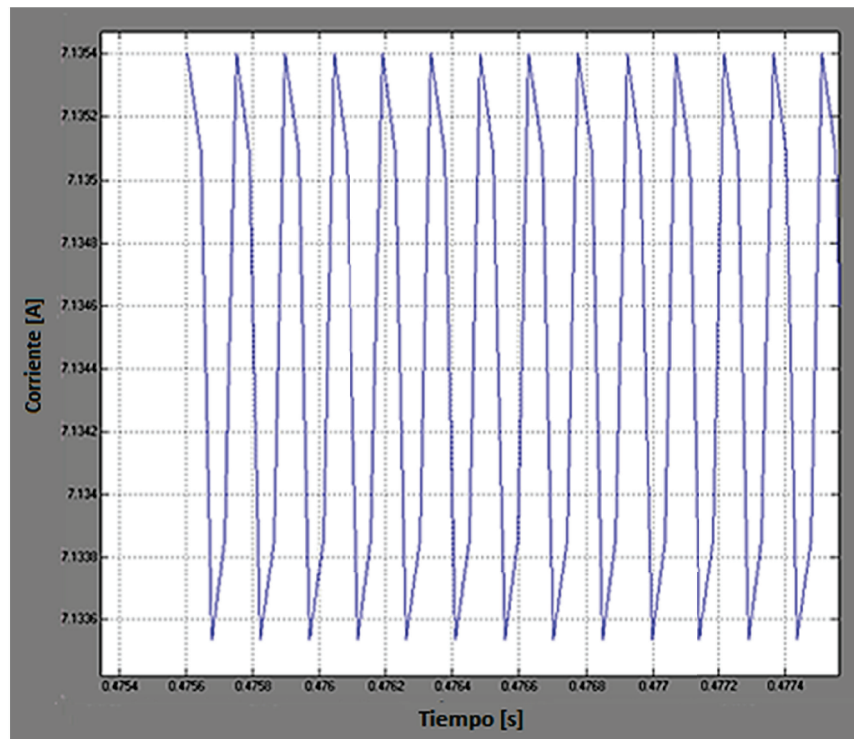


Figura 4.12 Valor de corriente con área transversal igual a $0.0012 \text{ [m}^2\text{]}$

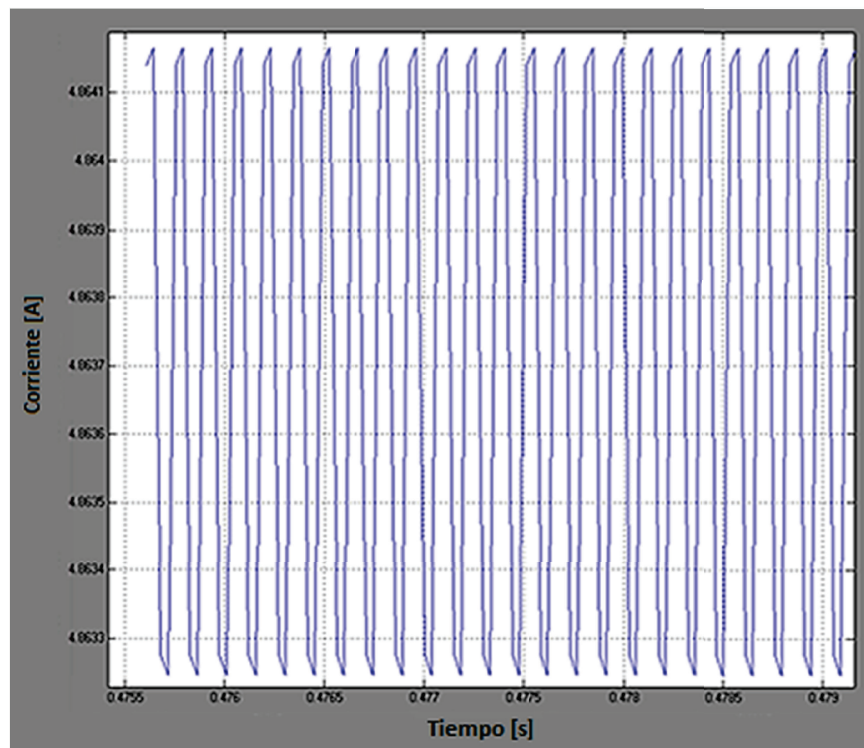


Figura 4.13 Valor de corriente con área transversal igual a $0.0026 \text{ [m}^2\text{]}$

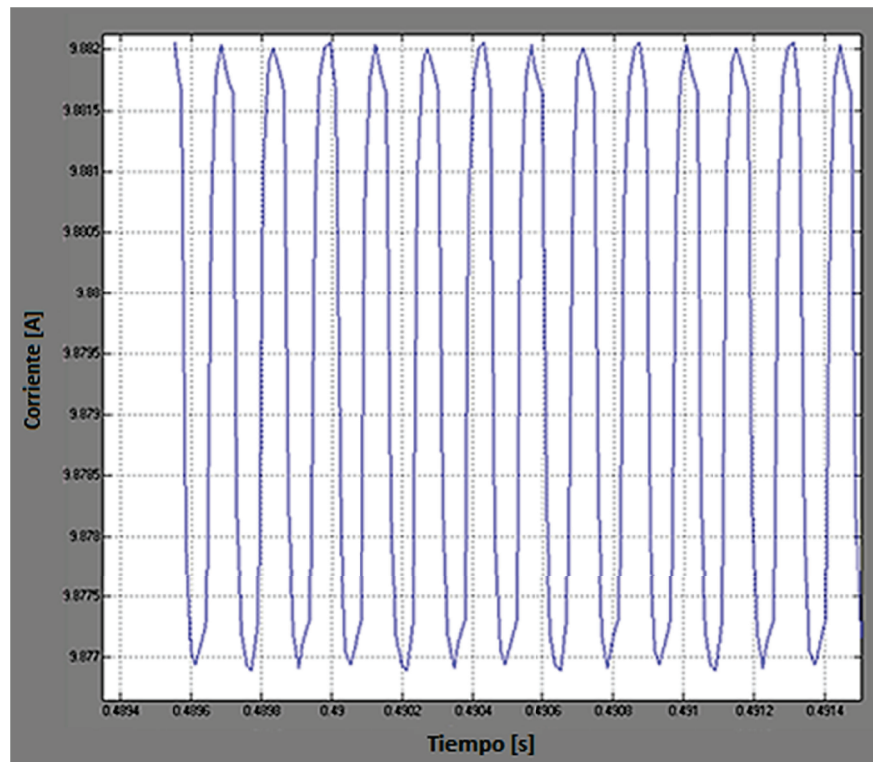


Figura 4.14 Valor de corriente con área transversal igual a $0.0037 \text{ [m}^2\text{]}$

4.5 INFLUENCIA DEL ESPESOR DEL ELECTROLITO (EQUIVALENTE A LA SEPARACIÓN DE LOS ELECTRODOS) EN LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO.

Dentro de la celda electrolítica simple para la producción de hidrógeno se puede establecer de forma física que el espesor del electrolito tiene relación directa con la separación de los electrodos. De allí que cuando se hable de espesor se estará aludiendo directamente a la separación de los electrodos.

La Tabla 4.3 muestra la influencia de la separación de los electrodos en el sistema con respecto a la corriente y al caudal de hidrógeno:

Tabla 4.3 Influencia de la separación de los electrodos en la corriente de la celda.

Entrada	Salida	Entrada	Salida	Entrada	Salida
Espesor [m]	Corriente [A]	Espesor [m]	Corriente [A]	Espesor [m]	Corriente [A]
0.0006	8.4718	0.0032	6.4577	0.0068	4.8584
0.0007	8.3720	0.0035	6.2853	0.0071	4.7602
0.0008	8.2734	0.0038	6.1218	0.0074	4.6658
0.0009	8.1770	0.0041	5.9667	0.0077	4.5751
0.0010	8.0834	0.0044	5.8191	0.0080	4.4879
0.0011	7.9917	0.0047	5.6788	0.0083	4.4039
0.0014	7.7300	0.0050	5.5450	0.0086	4.3231
0.0017	7.4844	0.0053	5.4174	0.0089	4.2451
0.0020	7.2535	0.0056	5.2956	0.0092	4.1699
0.0023	7.0368	0.0059	5.1791	0.0095	4.0976
0.0026	6.8325	0.0062	5.0676	0.0098	4.0273
0.0029	6.6398	0.0065	4.9607		

Al graficar los valores obtenidos se tiene la Figura 4.15.

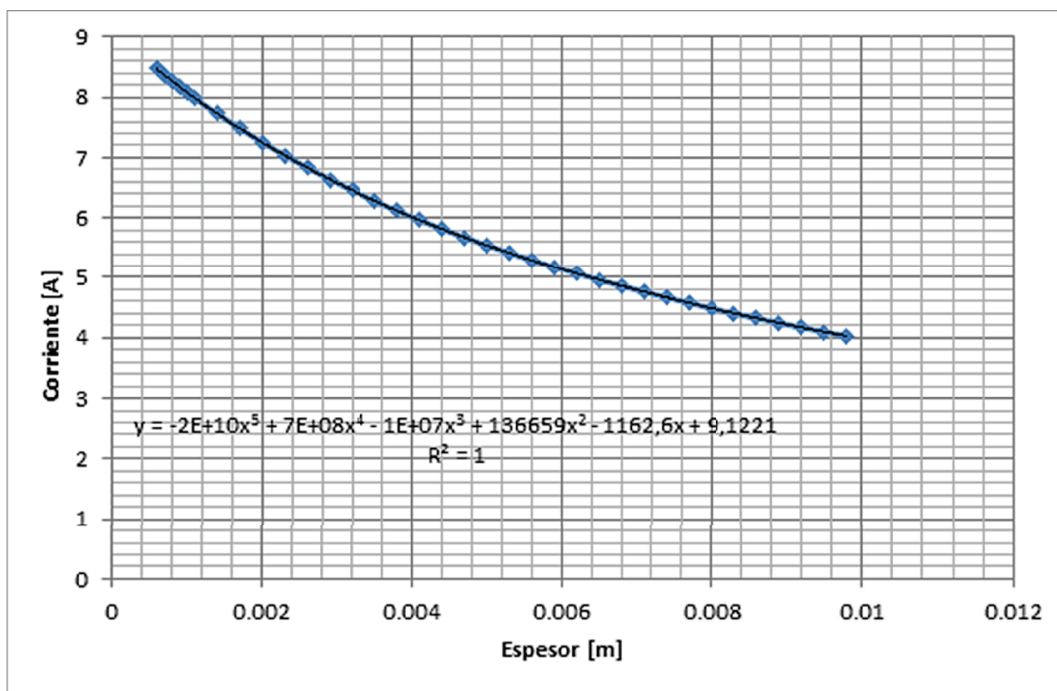


Figura 4.15 Influencia de la separación de los electrodos en la corriente de la celda.

De este resultado se concluye lo siguiente:

- La caída de la corriente en una celda aumenta a medida que crece la separación de los electrodos, lo que sugiere que para que la electrólisis maximice su producción deben encontrarse muy cerca una placa de la otra. Esto es entendible pues para la energía eléctrica es más fácil atravesar una distancia pequeña que una a mayor escala.

Se recomienda finalmente tener cuidado en cuanto a la separación electrodo-electrolito se refiere, pues a pesar de que se acercan bastante, estos no pueden estar en contacto, entonces, es necesario usar instrumentos de precisión para acercar dichos materiales.

En lasFigura 4.16, 4.17 y Figura 4.18 se presentan los resultados de la obtención de la corriente en función de la separación de los electrodos.

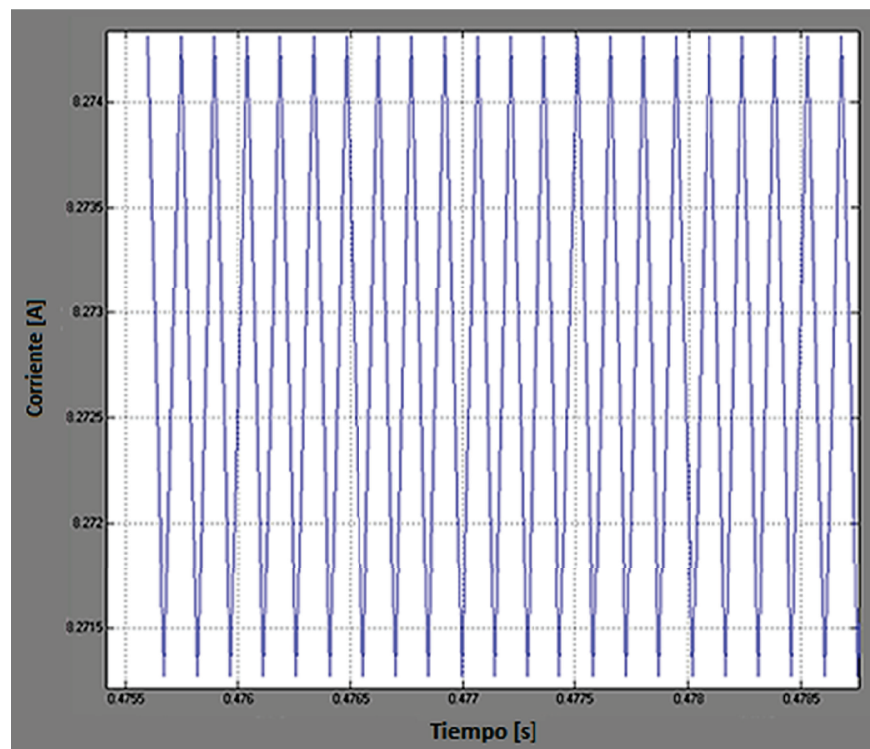


Figura 4.16 Valor de corriente con una separación igual a 0.0008 [m]

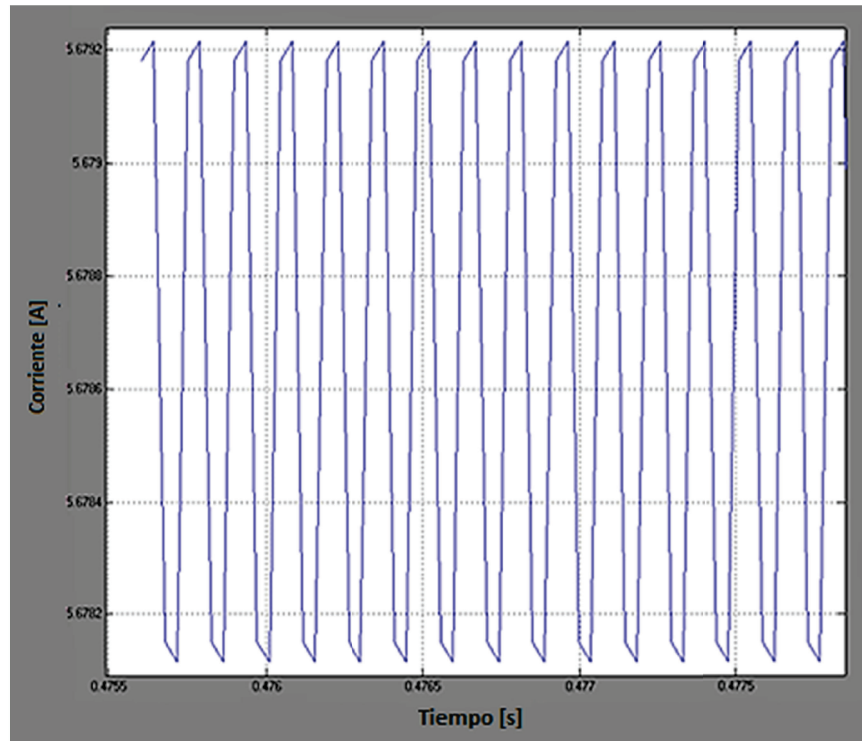


Figura 4.17 Valor de corriente con una separación igual a 0.0047 [m]

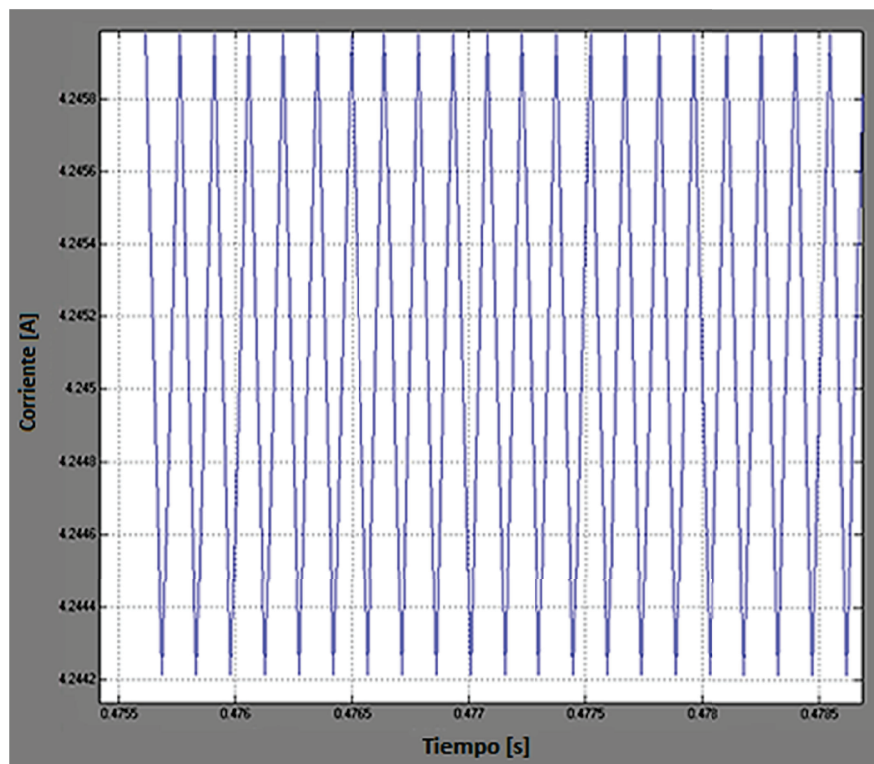


Figura 4.18 Valor de corriente con una separación igual a 0.0089 [m].

4.6 INFLUENCIA DEL VOLTAJE DE ENTRADA EN LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO.

La Tabla 4.4 muestra la influencia del voltaje de entrada en el sistema con respecto a la corriente y por ende al caudal de hidrógeno:

Tabla 4.4 Influencia del voltaje de entrada en la corriente de la celda.

Entrada	Salida	Entrada	Salida	Entrada	Salida
Voltaje Alimentación [V]	Corriente [A]	Voltaje Alimentación [V]	Corriente [A]	Voltaje Alimentación [V]	Corriente [A]
0.1000	0.6254	0.5500	2.2931	1.4000	5.7460
0.1500	0.6254	0.6000	2.5015	1.5000	6.2536
0.2000	0.8338	0.7000	2.9184	1.6000	6.8430
0.2500	1.0423	0.8000	3.3354	1.7000	7.0875
0.3000	1.2508	0.9000	3.7522	1.8000	7.5460
0.3500	1.4522	1.0000	4.1692	1.9000	7.9215
0.4000	1.6676	1.1000	4.5860	2.0000	8.3385
0.4500	1.8761	1.2000	5.2230		
0.5000	2.0846	1.3000	5.4199		

De la Tabla 4.4 se obtiene el resultado de la Figura 4.19.

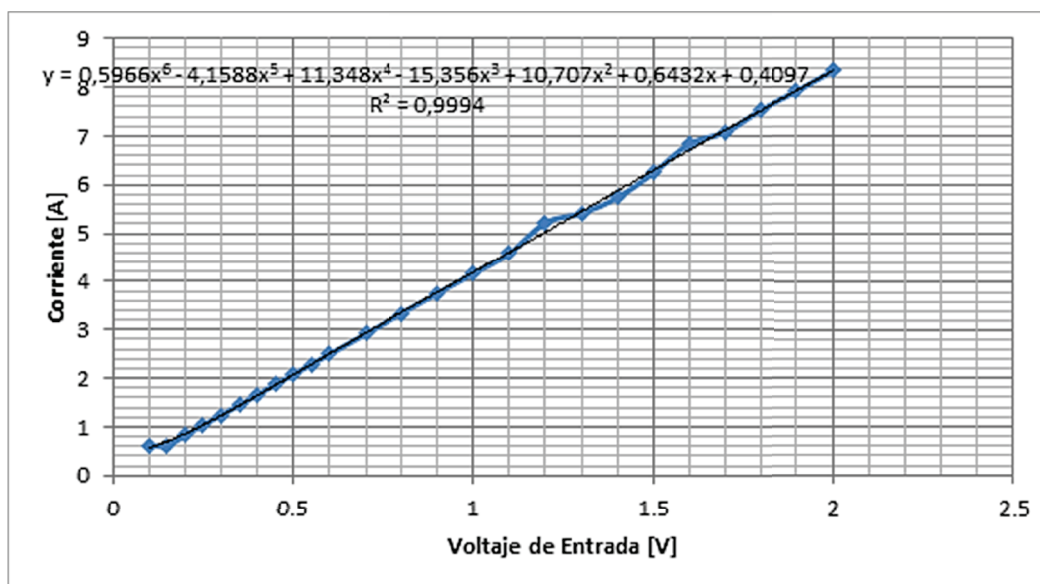


Figura 4.19 Influencia del voltaje de entrada en la corriente de la celda.

De la Figura 4.19 se puede concluir que:

- A medida que aumenta el voltaje de alimentación de la celda aumenta la corriente y por lo tanto aumenta el caudal de hidrógeno.
- Se puede decir que para obtener una eficiencia cada vez mayor del sistema se debe aumentar cada vez más el voltaje de alimentación de la misma, sin embargo el limitante de esta afirmación es la pérdida de energía que se produce debido a la ley de Joule, entonces habrá una pérdida de eficiencia cada vez mayor por encima de cierto valor del voltaje de alimentación. Por lo tanto, y en base a la literatura citada en la sección de referencias, el voltaje de una celda debe oscilar entre 0.8 y 2.6 [V].

En la Figura 4.20, Figura 4.21 y Figura 4.22 se presentan los resultados de la obtención de la corriente en función del voltaje de entrada:

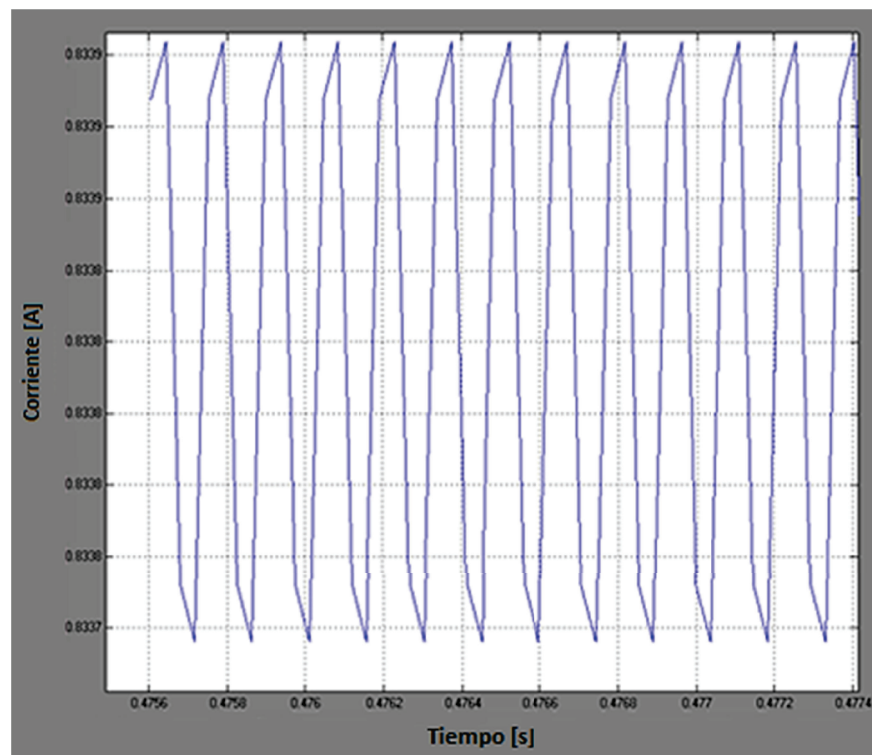


Figura 4.20 Valor de corriente con un voltaje de entrada igual a 0.2 [V].

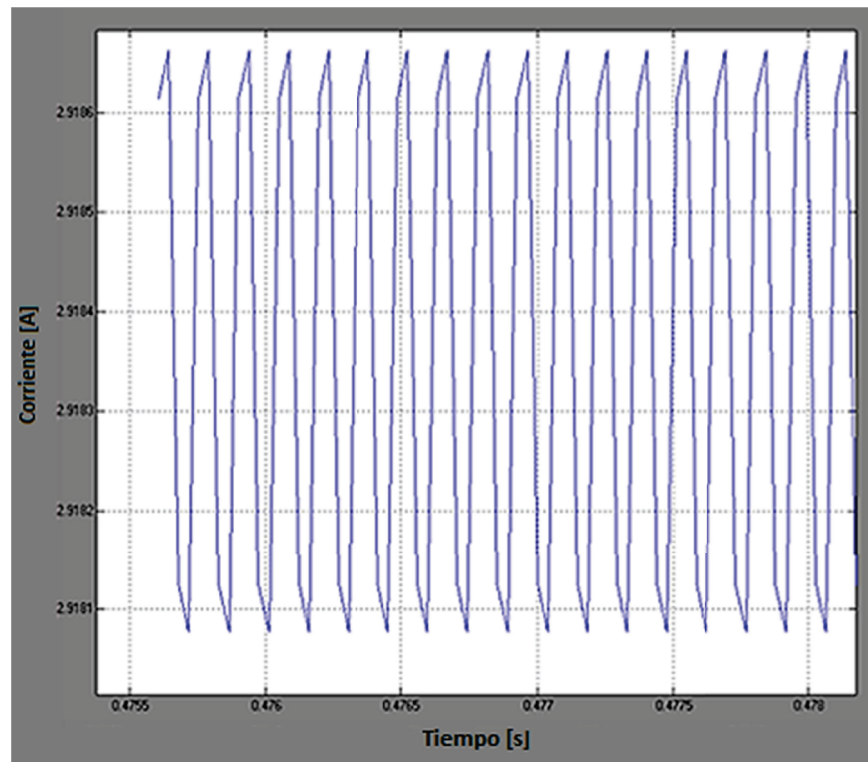


Figura 4.21 Valor de corriente con un voltaje de entrada igual a 0.7 [V].

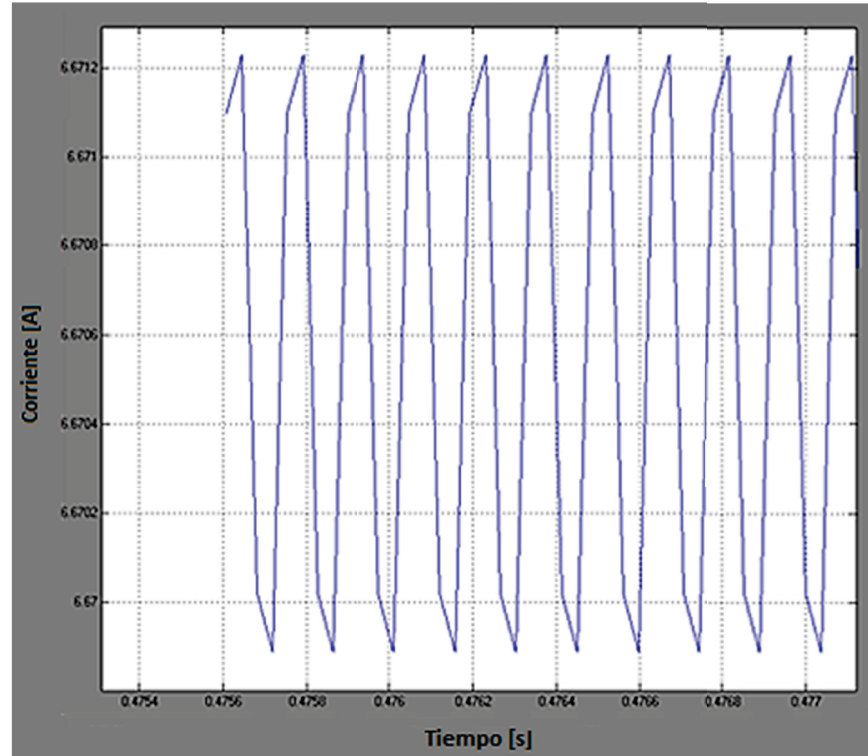


Figura 4.22 Valor de corriente con un voltaje de entrada igual a 1.6 [V]

4.7 EVOLUCIÓN DEL CAUDAL DE HIDRÓGENO RESPECTO DE CADA UNA DE LAS VARIABLES ANALIZADAS.

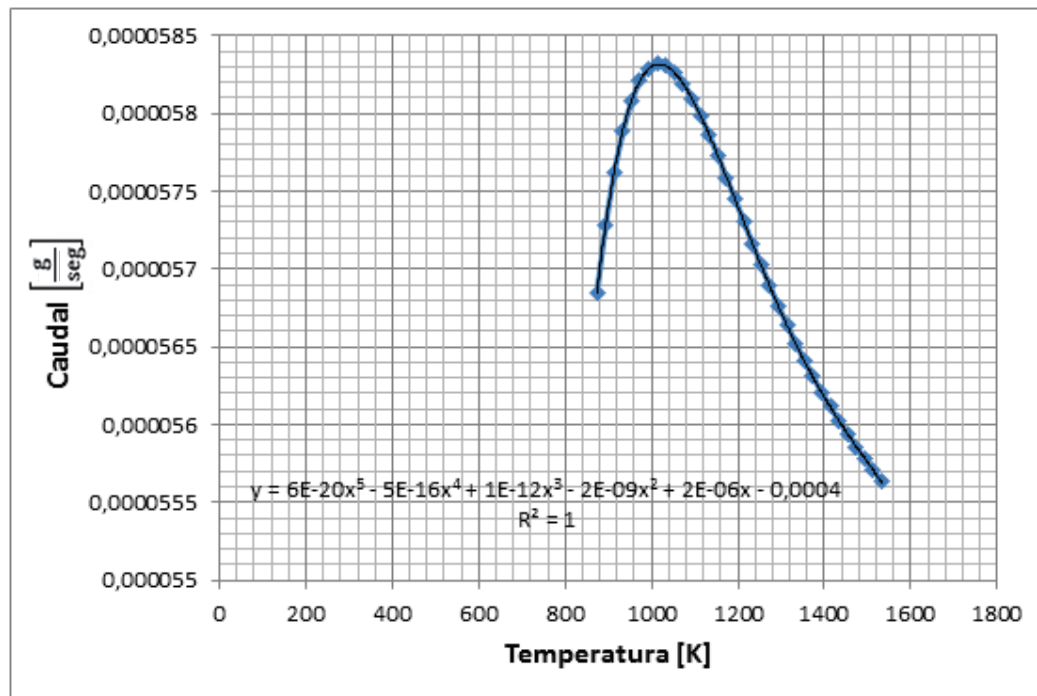


Figura 4.23 Caudal de gas H₂ vs Temperatura

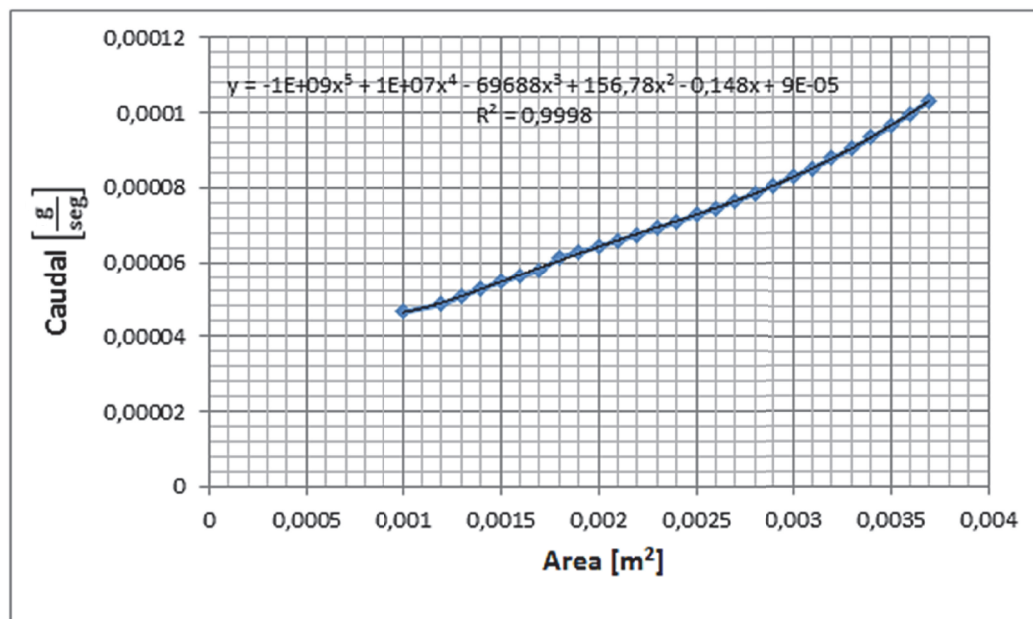


Figura 4.24 Caudal de gas H₂ vs área transversal de los electrodos [m²].

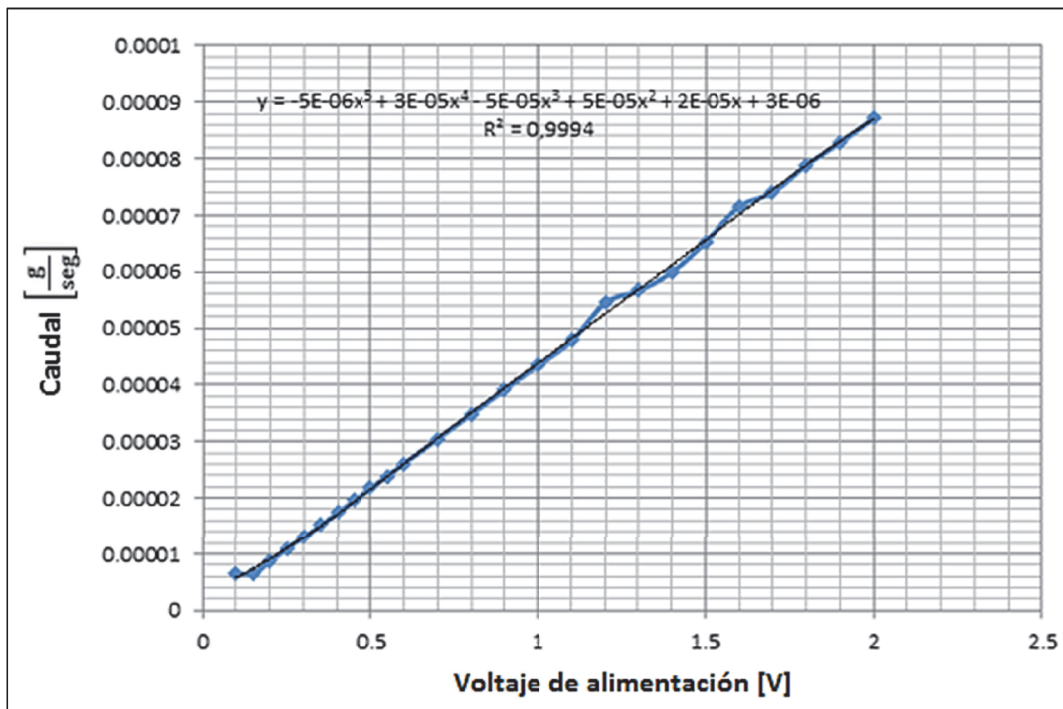


Figura 4.25 Caudal de gas H₂ vs voltaje de alimentación.

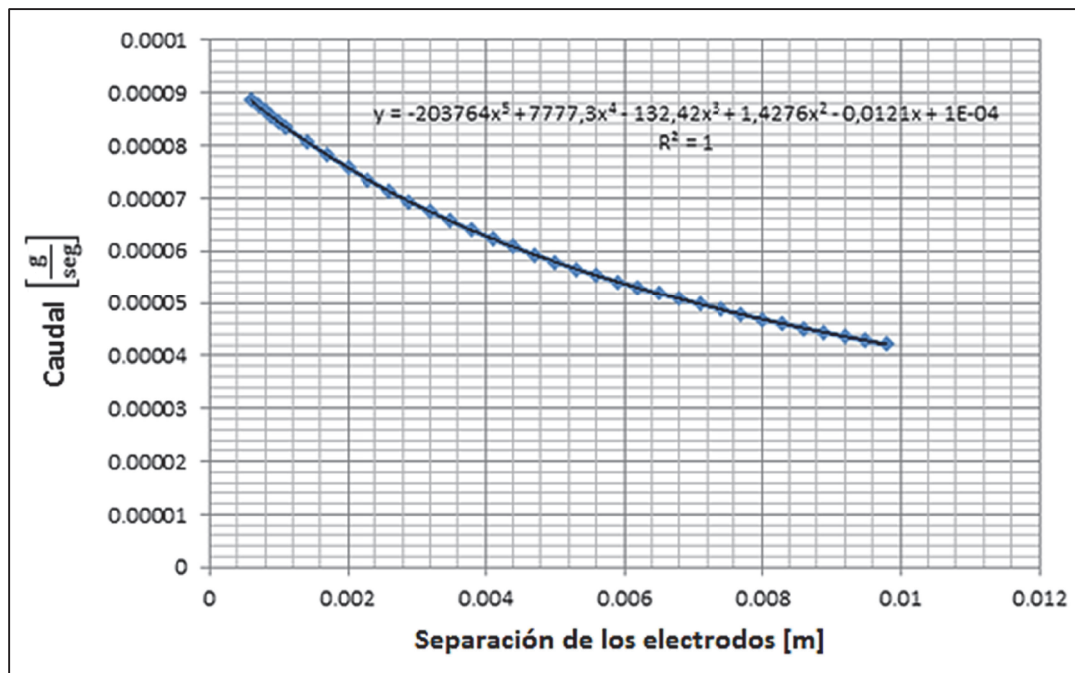


Figura 4.26 Caudal de gas H₂ vs separación de los electrodos.

4.8 VENTAJAS DEL PROCESO DE ELECTRÓLISIS POR VAPOR SOBRECALENTADO.

4.8.1 ASPECTO ECONÓMICO DE LA CELDA DE ELECTRÓLISIS POR VAPOR SOBRECALENTADO.

Existe un mercado para los electrolizadores eficientes para la producción de hidrógeno que está estrechamente relacionada con las dos condiciones siguientes:

- 1) La restricción del consumo de combustibles fósiles por la vía política y con ello un aumento en el suministro de energía a partir de fuentes renovables de energía y un mayor interés en las tecnologías y la energía de hidrógeno relacionadas.
- 2) Si el precio de la energía de los combustibles fósiles es significativamente más alto que el precio de la energía a partir de energías alternativas fuentes como la energía renovable a partir de energía eólica, solar e hidroeléctrica.

En cuanto a la segunda condición, las estimaciones económicas de los precios de producción de hidrógeno y combustible sintético por electrólisis de alta temperatura son importantes con el fin de mapear el potencial de SOEC para la producción de gas de hidrógeno. Por otra parte, las estimaciones económicas están estrechamente relacionadas con:

- 1) El precio de la electricidad y 2) las características de los servicios, en especial de los siguientes: a) el costo de las células/pilas, b) el rendimiento c) y la durabilidad de las celdas de vapor sobrecalentado.

4.8.2 ASPECTO ENERGÉTICO DE LA ELECTRÓLISIS DE VAPOR SOBRECALENTADO.

Los electrolizadores de altas temperaturas presentan un mayor potencial que los electrolizadores de bajas temperaturas, tanto que la electrólisis del agua es cada vez más endotérmica con el aumento de temperatura. La energía eléctrica necesaria se reduce a temperaturas más altas ya que el calor de Joule (inevitable en una célula de electrólisis) se utiliza en el proceso de división de H₂O de manera más eficiente. Otra ventaja de la alta temperatura es la reducción de

sobrepotencial de electrodo que causa pérdidas de potencia en la célula de electrólisis.

El suministro de energía eléctrica mínima requerida para el proceso de electrólisis es igual al cambio en la energía libre de Gibbs (ΔG) dada por (4.1).

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (4.1)$$

La demanda de energía eléctrica, ΔG , disminuye al aumentar la temperatura; Por ejemplo, la relación de ΔG a ΔH es de aproximadamente 93% a 373 K y alrededor de 70% a 1273 K.

Como se ha descrito anteriormente, puesto que la energía térmica necesaria para la reacción de la electrólisis se puede obtener gracias al calor de Joule producido dentro de la célula como consecuencia del paso de corriente eléctrica a través de la célula, la demanda de energía eléctrica se reduce y por lo tanto el precio de producción de H_2 también disminuye. Para estos dispositivos, el potencial termoneutral V_f se define como el potencial en el que el calor de Joule generado en la celda y el consumo de calor para la reacción de electrólisis son iguales. A la temperatura de operación típica de la celda (1173 – 1223 K), esta tensión es de alrededor de 1.29 V. En este nivel, la célula puede funcionar teóricamente en equilibrio térmico con una eficiencia de conversión eléctrica de 100%. Si se mueve por debajo de la tensión termoneutral (modo endotérmico), la energía eléctrica es menor que la entalpía de reacción y se debe suministrar calor a la célula para mantener la temperatura.

En este modo de operación, la eficiencia eléctrica por encima de 100% se podría lograr. Por el contrario, si se mueve por encima de la tensión termoneutral (modo exotérmica), se obtienen eficiencias eléctricas por debajo de 100%. Sin embargo, al operar en el modo exotérmico (a sobrepotenciales moderados) puede presentarse algunas ventajas, por ejemplo en parques eólicos en condiciones de vientos fuertes donde haya demanda eléctrica. Aunque la eficiencia eléctrica será menor, las altas densidades de corriente se pueden obtener y por lo tanto la tasa de producción de hidrógeno será más alta.

4.9 DESVENTAJAS DEL PROCESO DE ELECTRÓLISIS POR VAPOR SOBRECALENTADO.

La mayor desventaja es la alta temperatura de operación, lo que se traduce en tiempos de arranque largos. La temperatura de funcionamiento alta también conduce a problemas de compatibilidad mecánicas tales como problemas de desajuste de expansión térmica y la estabilidad química como la difusión entre capas de material en la celda.

En principio, el proceso de cualquier celda electrolítica podría ser invertido, debido a la reversibilidad inherente de las reacciones químicas. Sin embargo, una celda está dada y optimizada por lo general para operar en un modo y no puede ser construido de tal manera que se pueda ser operada a la inversa. Las celdas electrolíticas operadas hacia atrás no pueden hacer que los sistemas sean muy eficientes a menos que se construyan para ello, tales como en el caso de las células electrolizadoras de óxido sólido, los electrolizadores de alta presión, pilas de combustible regenerativas unificadas y pilas de combustible regenerativas. Sin embargo actualmente se están realizando investigaciones respecto a sistemas en los que una célula de óxido sólido se puede ejecutar en cualquier dirección de manera eficiente.

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1 CONCLUSIONES.

- Se ha logrado cumplir con el objetivo del proyecto planteado, esto es modelar la producción de hidrógeno en una celda electrolítica simple usando como entrada vapor sobrecalentado de agua a través de un consumo de energía eficiente alcanzada por medio del uso de una señal de excitación en forma de pulsos a frecuencia de resonancia; todo esto a fin de permitir el diseño y dimensionamiento de equipos de electrólisis.
- El proceso de producción de hidrógeno mediante electrólisis con vapor sobrecalentado puede ser representado mediante un circuito eléctrico relativamente sencillo en el cual los valores de los elementos dependen de los fenómenos electroquímicos que se presentan en el sistema.
- La representación del proceso mediante un sistema eléctrico facilita significativamente su análisis, debido a que sólo se necesita teoría de circuitos para el mismo.
- Algunos de los fenómenos electroquímicos que se presentan en el proceso pueden ser representados con un buen grado de aproximación a la realidad mediante elementos eléctricos no ideales como el capacitor de doble capa.
- La eficiencia del sistema aumenta aplicando una señal de excitación de pulsos a frecuencia de resonancia, esto se debe a que a esta frecuencia la parte reactiva de la impedancia se anula y se vuelve puramente resistiva.
- La variación de la eficiencia del sistema con respecto a la temperatura es no lineal y presenta su máximo valor en el rango de 773 a 1873 K.
- La eficiencia del proceso varía de forma aproximadamente lineal respecto el área transversal de los electrodos, esto normalmente implicaría que para un área suficientemente grande la eficiencia del proceso será del 100%, sin embargo, el aumento del área implica costos tanto por la cantidad de material como por el tamaño del equipo necesario para despresurizar la celda, lo que limita el valor de la misma.

- La eficiencia del proceso varía de forma no lineal e inversa, aproximadamente logarítmica, con respecto a la distancia de separación de los electrodos, esto se debe a que la disminución de la distancia entre electrodos disminuye el valor de la resistencia del electrolito.
- La eficiencia del proceso con respecto a la amplitud de la señal de excitación del mismo es máxima para valores de entre 0.8 y 2.66 V, para valores mayores se pierde energía debido a la ley de Joule, esto concuerda con la literatura citada en el apartado de referencias.
- El caudal de hidrógeno producido varía de forma lineal con la corriente del mismo, esta variación está dada por la ley de Faraday.

5.2 RECOMENDACIONES.

- Se considera útil implementar al software desarrollado, el código necesario para graficar la variación del caudal de hidrógeno con respecto a la variación de uno de los parámetros controlables antes mencionados para un rango de trabajo especificado por el usuario.
- Sería útil implementar al sistema la capacidad de dar al usuario la opción de elegir el material del electrolito y los electrodos, así como la disposición geométrica de la celda.
- Se cree que llegaría ser interesante dotar al sistema de robustez con respecto a perturbaciones como un cambio en la temperatura o presión, manteniendo de esta forma la eficiencia del sistema por encima de un valor crítico.
- Es necesario analizar la influencia de parámetros más complejos de controlar dentro del proceso tales como el coeficiente de transferencia de carga y la porosidad de los electrodos.
- Finalmente, se cree que la obtención matemática de la función de transferencia o a su vez del modelo en espacio de estados de una celda electrolítica simple podría ser un tema de mucho interés para futuras investigaciones a fin dar paso a la aplicación de una teoría de control clásica o moderna que permita elevar aún más, de forma eficiente, la producción de hidrógeno a partir de vapor sobrecalentado de agua. Además, se cree que la construcción de una celda electrolítica simple que

trabaje a alta temperatura sería conveniente a fin de analizar y comparar los resultados experimentales con los resultados aproximados obtenidos en el presente proyecto.

CAPÍTULO 6

BIBLIOGRAFÍA Y ANEXOS

6.1 BIBLIOGRAFÍA.

- [1] Aguinaga, A. (2009). Diseño y construcción de un prototipo de planta dispensadora de hidrógeno doméstica, con electrolizador híbrido, solar y eléctrico. *Revista Politécnica*, Vol. 30(1):10-20.
- [2] Ahmadu, U. (2013). Equivalent circuit models and analysis of impedance spectra of solid electrolyte $\text{Na}_{0.25}\text{Li}_{0.75}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$. *ADVANCED MATERIALS Letters*, 185-195.
- [3] Alfaro, V. (Agosto de 2003). Modelado y Análisis de los Sistemas Dinámicos utilizando la Red Generalizada. Departamento de Automática- Escuela de Ingeniería Eléctrica. Costa Rica.
- [4] Almagro, V. (1991). Cinética Electroquímica. Universidad de Murcia, 561-587.
- [5] Atkins, & J de Paula. (2008). Química Física . Madrid: Médica Panamericana, Cap 10, 21-24.
- [6] Ávalos Rodríguez, J., & Alvarado Flores, L. (2013). Materiales para Anodos, cátodos y electrolitos utilizados en celdas de combustible de óxido sólido (SOFC). *Revista Mexicana de Física* 59, 66–87.
- [7] Ávila, H. (2011). Conducción Eléctrica en electrolitos sólidos con estructura cristalina tipo fluorita: importancia de las interfases en materiales nanoestructurados . *Ideas CONCYTEG* 6(72), 739-759.
- [8] Azad, Abdul, & Selvarajam , S. (2002). Temperature Dependence of the dielectric response of BaZrO_3 by impedance spectroscopy. *Materials Research Bulletin* 37, 11-21.
- [9] Bilge, Y., Katherine, J., Hohnholt, & Mujid, S. (2005). HYDROGEN PRODUCTION USING HIGH-TEMPERATURE STEAM ELECTROLYSIS SUPPORTED BY ADVANCED GAS REACTORS WITH SUPERCRITICAL CO_2 CYCLES. Massachusetts Institute of Technology, Center for Advanced Nuclear Energy Systems.
- [10] Brisse, A., Schefold, J., & Zahid, M. (2008). High temperature water electrolysis in solid oxide cells. *International journal of hydrogen energy* 33, 5375 – 5382.
- [11] Byoung-Yong Chang, S.-M. P. (2010). Electrochemical Impedance Spectroscopy. *Annual Review of Analytical Chemistry*, 207-229.
- [12] Cabero, M. (Junio de 2012). Caracterización Estructural y de transporte de películas ultradelgadas de conductores iónicos. Universidad Complutense de Madrid. Madrid, España.

- [13] Cachadiña, I., & Solier, J. (1991). Conductividad iónica de materiales cerámicos a base de zirconia: Ajuste local de la ley de Arrhenius. 493-496.
- [14] Cachadiña, I. (1948). Comportamiento eléctrico de monocristales 4.7 mol%Y-PSZ. *Cerámica y Vidrio*.
- [15] Cachadiña, I., Solier, J., & Durán, P. (2001). Electrical properties of ZrO₂-12mol%Y₂O₃ single Crystals. *Third Euro_Ceramics. Properties of Ceramics Vol.2.*, 259-264.
- [16] Cachadiña, I. (1995). Espectroscopía de impedancia de monocristales 4.7 mol% Y-PSZ. *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio* 34[4], 391-394.
- [17] Chopra, A., Kumar Sharma, A., & Kumar, V. (2011). Overview of Electrolytic treatment: An alternative technology for purification of wastewater. *Archives of Applied Science Research*, 3 (5):, 191-206.
- [18] Cockayne, E. (Sept 2002). First-Principles Calculations of the Dielectric Properties of Perovskite-type Materials. Submitted to *J. Eur. Ceram. Soc.*
- [19] Diard, J. (2007). *Handbook of Electrochemical Impedance Spectroscopy*. Biologic Science Instruments.
- [20] Dominic, E. (s.f.). *Hidrometalurgia. Fundamentos, procesos y aplicaciones*.
- [21] Duran, P. (2001). *Third Euro_Ceramics. Properties of Ceramics Vol.2*.
- [22] Duval, S. (2008). Y-Substituted Barium Zirconate, a Proton Conducting Electrolyte for Applications at Intermediate Temperatures. *Technische Universität München Lehrstuhl für Technische Physik*.
- [23] Eduardo Caetano Camilo de Souza, R. M. (2010). Properties and Applications of Perovskite Proton Conductors. *Materials Research*. 2010; 13(3), 385-394.
- [24] Ehl, R. G., & Ihde, A. J. (05 de 1954). Faraday's electrochemical laws and the determination of equivalent weights. *Journal of Chemical Education*, vol. 31, issue 5, p. 226.
Obtenido de <http://adsabs.harvard.edu/abs/1954JChEd..31..226E>
- [25] El- H. Aglzim, M. B. (2013). Impedance Spectrometer Modelling in Matlab/Simulink for Measuring the Complex Impedance of a Fuel Cell – EIS Method. *Journal of Clean Energy Technologies*, Vol. 1, No. 4.
- [26] Escobedo, E., & Zamora, L. (Agosto de 2006). Modelo dinámico de celdas de combustible. *Tesis Ingeniería Mecatrónica*. Cuernavaca, México.
- [27] Fernández, D. (1997). A Formulation for the Static Permittivity of water and steam at Temperatures from 238 to 873K at Pressures up to 1200 Mpa. *J. Phys. Chem. Ref. Data.*, vol. 26, No. 4.
- [28] Fernandez, D., Mulev, Y., & Goodwin, A. (1995). A Database for the Static Dielectric Constant of Water and Steam.
- [29] Fogelson, S., & Potter, W. (2007). A New GP-evolved Formulation for the Relative Permittivity of Water and Steam. *Artificial Intelligence Center*.

- [30] France, L. (2006). Characterisation of proton incorporation in perovskite-type structure. WHEC 16.
- [31] G. Schiller, A. A. (2009). High temperature water electrolysis using metal supported solid oxide electrolyser cells (SOEC). *J Appl Electrochem*, 39, 293–301.
- [32] Gouws, S. (2012). Voltammetric Characterization Methods for the PEM Evaluation of Catalysts. INTECH, Chapter 5.
- [33] Herraiz, I. (Mayo de 2012). Desarrollo de nuevos materiales de electrodo para la obtención de Hidrógeno a partir de la electrólisis alcalina del agua. Tesis Doctoral, Ingeniería y Producción Industrial. Valencia, España.
- [34] Hildenbrand, N. (2011). Improving the electrolyte - cathode assembly for mt - SOFC. Netherland: N. Hildenbrand.
- [35] Hsiao-Lin, W. (2002). Structure and Dielectric Properties of Perovskite - Barium Titanate (BaTiO₃).
- [36] Huggins, R. (2011). Impedance of electrodes. Use of AC Methods to determine the Electronic and Ionic components of the Conductivity in Solid Electrolytes and Mixed Conductors., 411-431. Chapter 17C.
- [37] Hyun-Chang, J. (2009). MODELING OF AN ELECTROCHEMICAL CELL. Department of Electrical and Computer Engineering . University of Toronto.
- [38] Iwahara, H. (2004). Soli State Protonic Devices Using Proton conducting Ceramics . *Journal of University of Science and Technology of China* , Vol. 34, No.2.
- [39] Jean-Pierre Py, A. C. (2006). Hydrogen Production by High Temperature Electrolysis of Water Vapour and Nuclear Reactors. AREVA, 38-43.
- [40] Johanna Etilde, M. H. (2012). Analysis of an Impedance Model for Porous Semiconductor Electrodes. NTNU-Trondheim.
- [41] Jorcín, J.-B., Orazem, M., & Pébèr, N. (2006). CPE analysis by local electrochemical impedance spectroscopy. Centre Inter Universitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux, UMR CNRS 5085.
- [42] K.F. Young, H. F. (1973). Compilation of the Satic Dielectric constant of Inorganic Solids. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Vol. 2, No. 2.
- [43] Kaveh Mazloomi, N. b. (2012). An Investigation into the Electrical Impedance of Water Electrolysis Cells – With a View to Saving Energy. *International Journal of Electrochemical* , 3466 - 3481.
- [44] Kaveh Mazloomi, N. b. (2012). Electrical Efficiency of Electrolytic Hydrogen Production . *International Journal of Electrochemical Science*, 7, 3314 - 3326.
- [45] Kaveh Mazloomi, N. S. (2013). Analysis of the Frequency Response of a Water Electrolysis cell. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 8, 3731 - 3739.
- [46] Kumar., B. (2005). Electrical conducting properties of rare earth doped perovskites. *Journal of Alloys and Compounds* 408–412, 463–467.

- [47] Laguna-Bercero, M. A. (2009). Recent advances in high temperature electrolysis using Solid Oxide Fuel Cells: A review. Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón.
- [48] Le Naour, F. (2010). High Temperature Electrolysis (HTE). IEA/HIA TASK 25 : HIGH TEMPERATURE HYDROGEN.
- [49] Lee, B., Park, K., & Hyung-Man, K. (2013). Dynamic Simulation of PEM Water Electrolysis and Comparison with Experiments. *International Journal of Electrochemical Science*, 235 - 248.
- [50] Lee, T., Chen, L., Dorris, S., & Balachan, U. (2007). Intermediate-Temperature Steam Electrolyzer using Barium Cerate Thin-Film Proton Conductor. *The Electrochemical Society*, Abstract 336.
- [51] López, J. (2010). Modelo dinámico de un electrolizador alcalino. . Universidad de Sevilla. Sevilla, España.
- [52] Macdonald. (2005). Impedance Spectroscopy. En *Theory Experiment and Applications* (Vol. 2).
- [53] Macdonald, J. (1984). Note on the parameterization of the constant-phase admittance . Department of Physics and Astronomy, University of North Carolina, Chapel Hill, N.C. 27514, USA, 147-149.
- [54] Mark Z. Jacobson. (2009). *Energy & Environmental Science*. RSC Publishing, 141–240.
- [55] Meng Ni, M. K. (2006). Prospect of solid oxide steam electrolysis for hydrogen production. *WHEC* 16, 13-16.
- [56] Meng Ni, M. K. (2008). Energy and exergy analysis of hydrogen production by a proton exchange membrane (PEM) electrolyzer plant. *Energy Conversion and Management*.
- [57] Muzhong Shen a, N. B. (2011). A concise model for evaluating water electrolysis. *Science Direct*, 14335-14341.
- [58] N. H. Perry, S. K. (2008). Local electrical and dielectric properties of nanocrystalline yttria-stabilized zirconia. *J Mater Sci*,43, 4684–4692.
- [59] N. Nagai, M. T. (2003). Influences of Bubbles between Electrodes onto Efficiency of Alkaline Water Electrolysis. *Proceedings of PSFVIP-4*.
- [60] Naber, M. R. (1980). Analysis of experimental variables for the Kolbe electrolysis of organic acids to hydrocarbons.
- [61] Naoki Hamao, N. K. (2012). Changes in the conduction properties of LaBaGaO₄ based proton conductor by liquid-phase synthesis. *The Electrochemical Society*.
- [62] Nechache, A., Cassir, M., & Ringuedé, A. (2014). Solid oxide electrolysis cell analysis by means of electrochemical impedance spectroscopy: A review. *Journal of Power Sources* 258, 164-181.

- [63] Nogales, A. (1999). Dinámica molecular y desarrollo microestructural en vidrios poliméricos: Cristalización en tiempo real. Instituto de Estructura de la Materia.
- [64] Nyman, J. (2012). Proton conductivity of lanthanum and barium zirconate. Sweden, Göteborg.
- [65] Orlik, M. (2012). Application of Impedance Spectroscopy to Electrochemical Instabilities. Faculty of Chemistry, University of Marsaw-Poland, 111-195.
- [66] Park, J.-S. Y.-M. (2002). An Electrochemical Impedance Measurement Technique Employing Fourier Transform. *Anal. Chem*, 72, 2035-2041.
- [67] Pham, A.-Q., See, E., Lenz, D., & Martin, P. (2002). HIGH-EFFICIENCY STEAM ELECTROLYZER. Proceedings of the 2002 U.S. DOE Hydrogen Program Review.
- [68] Potter, S. V. (2007). A Formulation for the Relative Permittivity of Water and Steam to High Temperatures and Pressures Evolved Using Genetic Programming. Artificial Intelligence Center.
- [69] Prevenslik, T. (2007). Bubbles and steam electricity. Discovery Bay, Hong Kong.
- [70] Reyman, D. (2010). Conductividad Eléctrica. Transporte de cargas. 8-11.
- [71] Riaz Ahmed, K. R. (2011). Study of Influence of Electrode Geometry on Impedance Spectroscopy. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 6, 1159 - 1174.
- [72] Romo S, L. (1990). Tratado de fisicoquímica. 520p.
- [73] Rubio, J., Caero, E., Orozco, A., & Domínguez, M. (1997). Influencia del contenido del elemento metálico en la conductividad de calcogenuros amorfos del sistema Ag-As-S. *Boletín de la sociedad Española Cerámica y Vidrio*, 289-292.
- [74] Ruehli. (1972). Inductance calculations in a complex integrated circuit Environment. *IBM J. RES. DEVELOP.*, 470-481.
- [75] S.B.R.S Adnan, N. M. (2012). Conductivity and Dielectric Studies of $\text{Li}_2\text{ZnSiO}_4$ Ceramic Electrolyte Synthesized via Citrate Sol Gel Method. *International Journal of Electrochemical Science*, 9844 - 9858.
- [76] S.B.R.S Adnan, N. M. (2013). Structural, Thermal and Electrical Properties of $\text{Li}_{4-2x}\text{Zn}_x\text{SiO}_4$ Ceramic Electrolyte Prepared by Citrate Sol Gel Technique. *International Journal of ELECTROCHEMICAL SCIENCE*, 6055 - 6067.
- [77] Savova, B., Stoyanov, Z., & Stoyanov, B. (1987). Analysis of the inductance influence on the measured electrochemical impedance. *JOURNAL OF APPLIED ELECTROCHEMISTRY* 17, 1150-1158.
- [78] Sekushinz, N. A. (2010). Impedance of Electrochemical Cell with Hysteresis Effects in Voltammetric Characteristics. *RUSSIAN JOURNAL OF ELECTROCHEMISTRY*, Vol. 47 No. 12 2011.
- [79] Sherif, S. (2003). Principles of hydrogen Energy Production, Storage and Utilization. *Journal of Scientific & Industrial Research* Vol. 62, 46-63.

- [80] Solier, J. (1989). Pérdidas dieléctricas y conductividad iónica de monocristales de ZrO_2 -9,4 m/o Y_2O_3 totalmente estabilizados. BOLSOC.ESP.CERAM.VIDR. 28, 11-14.
- [81] Stortelder Jetske, K. (Agosto de 2005). Ionic Conductivity in Yttria-Stabilized Zirconia Thin Films grown by Pulsed Laser Deposition.
- [82] Stuart, P., Unno, T., Skinner, S., & Kilner, J. (2002). Proton Conducting Oxides for use as Electrolytes in High Temperature Solid Oxide Electrolysers. Imperial College London.
- [83] Taracón, A. (2008). Diseño de una estación de medida de propiedades eléctricas.
- [84] Uematsu, M. (1980). Static Dielectric Constant of Water and Steam . J. Phys. Chem. Ref. Data, Vol.9, No.4.
- [85] Ulleberg, O. (2013). Modeling of advanced alkaline electrolyzers: a system simulation approach. International Journal of Hydrogen Energy 28, 21-33.
- [86] Vanags, M., Kleperis, J., & Bajars, G. (2011). Water Electrolysis with Inductive Voltage Pulses. INTECH, Chapter 2.
- [87] Vischjager, D. (1990). Ionic Conductivity of ceramic superconductors. Solid State Ionics 40/41, 810-814.
- [88] Vitins, A. (2011). Study of the alternating current electrical properties of ZrO_2 -7.5 mol% Y_2O_3 ceramics at room temperature and at 457-595K . J Solid State Electrochem,5, 479-486.
- [89] Wensheng, W., & Virkar, A. (2011). Chemical Stability and Electrical Conductivity of Chemical Stability and Electrical Conductivity of Pressures.
- [90] Yoshihiro Yamazaki, R. H.-S. (2009). High Total Proton Conductivity in Large-Grained Yttrium-Doped Barium Zirconate. Chemistry of Materials Article, 2755–2762.
- [91] Yu. V. Muleva, S. N. (2011). An Experimental Study of the Dielectric Permittivity of Dry Saturated Steam. 331–335.
- [92] Zoulias, E., Varkaraki, E., & Lymberopoulos, N. (2010). A REVIEW ON WATER ELECTROLYSIS. Centre for Renewable Energy Sources (CRES), Pikermi, Greece, 5772-52453.

6.2 ANEXOS

ANEXO A: CÓDIGO DE PROGRAMA EN MATLAB Y SIMULINK

```

function varargout = ProgramaFInal(varargin)

% PROGRAMAFINAL MATLAB code for ProgramaFInal.fig
%     PROGRAMAFINAL, by itself, creates a new PROGRAMAFINAL
or raises the existing
%     singleton*.
%
%     H = PROGRAMAFINAL returns the handle to a new
PROGRAMAFINAL or the handle to
%     the existing singleton*.
%
%
PROGRAMAFINAL('CALLBACK',hObject,eventData,handles,...) calls
the local
%     function named CALLBACK in PROGRAMAFINAL.M with the
given input arguments.
%
%     PROGRAMAFINAL('Property','Value',...) creates a new
PROGRAMAFINAL or raises the
%     existing singleton*. Starting from the left, property
value pairs are
%     applied to the GUI before ProgramaFInal_OpeningFcn
gets called. An
%     unrecognized property name or invalid value makes
property application
%     stop. All inputs are passed to
ProgramaFInal_OpeningFcn via varargin.
%
%     *See GUI Options on GUIDE's Tools menu. Choose "GUI
allows only one
%     instance to run (singleton)".
%
% See also: GUIDE, GUIDATA, GUIHANDLES

% Edit the above text to modify the response to help
ProgramaFInal

% Last Modified by GUIDE v2.5 30-Jun-2014 06:43:26

% Begin initialization code - DO NOT EDIT
gui_Singleton = 1;
gui_State = struct('gui_Name',       mfilename, ...
'gui_Singleton',  gui_Singleton, ...
'gui_OpeningFcn', @ProgramaFInal_OpeningFcn, ...
'gui_OutputFcn',  @ProgramaFInal_OutputFcn, ...
'gui_LayoutFcn',  [] , ...
'gui_Callback',   []);
if nargin && ischar(varargin{1})
    gui_State.gui_Callback = str2func(varargin{1});
end

```

```

if nargin
    [varargout{1:nargout}] = gui_mainfcn(gui_State,
varargin{:});
else
    gui_mainfcn(gui_State, varargin{:});
end
% End initialization code - DO NOT EDIT

% --- Executes just before ProgramaFInal is made visible.
function ProgramaFInal_OpeningFcn(hObject, eventdata,
handles, varargin)
% This function has no output args, see OutputFcn.
% hObject    handle to figure
% eventdata  reserved - to be defined in a future version of
MATLAB
% handles    structure with handles and user data (see
GUIDATA)
% varargin   command line arguments to ProgramaFInal (see
VARARGIN)

% -----
-
% If fl4.mdl is not open: open it and bring GUI to front
% Also set model parameters to match GUI settings
% -----
-

model_open2(handles)

%logomct=imread('mecatronical61.jpg');
%image(logomct)

% Choose default command line output for ProgramaFInal
handles.output = hObject;

% Update handles structure
guidata(hObject, handles);

% UIWAIT makes ProgramaFInal wait for user response (see
UIRESUME)
% uiwait(handles.figure1);

% --- Outputs from this function are returned to the command
line.
function varargout = ProgramaFInal_OutputFcn(hObject,
eventdata, handles)
% varargout  cell array for returning output args (see
VARARGOUT);
% hObject    handle to figure

```

```

% eventdata reserved - to be defined in a future version of
MATLAB
% handles structure with handles and user data (see
GUIDATA)

% Get default command line output from handles structure
varargout{1} = handles.output;

% -----
-
% Asegurarse de que el modelo de simulink esté abierto
% -----
-
function model_open(handles)
% Make sure the diagram is still open
if isempty(find_system('Name','MODELOCELDA')),
open_system('MODELOCELDA');
% Agregar los valores de R y L
%set_param('MODELOCELDA/Rcc','Resistance','50')
%set_param('EjemploCircuito/Series RCL
Branch','Capacitance',0.05)
end
%endfunction model_open

% <<<<<<< VOLTAJE DE ALIMENTACION
>>>>>>>

%*****
**
% Slider VOLTAJE DE ALIMENTACION
%*****
**

% --- Executes on slider movement.
function slidervolt_Callback(hObject, eventdata, handles)
% hObject handle to slidervolt (see GCBO)
% eventdata reserved - to be defined in a future version of
MATLAB
% handles structure with handles and user data (see
GUIDATA)

%model_open(handles)
% Get the new value for the Kf Gain from the slider.
NewVal = get(hObject, 'Value');
% Set the value of the KfCurrentValue to the new value
% set by slider.
set(handles.textovolt,'String',NewVal)
% Set the Gain parameter of the Kf Gain Block to the new
value.
%set_param('f14/Controller/Gain','Gain',num2str(NewVal))

```



```

% --- Executes during object creation, after setting all
properties.
function slidervolt_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)
% hObject    handle to slidervolt (see GCBO)
% eventdata  reserved - to be defined in a future version of
MATLAB
% handles    empty - handles not created until after all
CreateFcns called

if isequal(get(hObject,'BackgroundColor'),
get(0,'defaultUicontrolBackgroundColor'))
set(hObject,'BackgroundColor',[.9 .9 .9]);
end

%*****
**
%                               Cuadro de Texto VOLTAJE DE ALIMENTACION
%*****
**

function textovolt_Callback(hObject, eventdata, handles)
% hObject    handle to textovolt (see GCBO)
% eventdata  reserved - to be defined in a future version of
MATLAB
% handles    structure with handles and user data (see
GUIDATA)
% Ensure model is open.

% model_open(handles)
% Get the new value for the Kf Gain.
NewStrVal = get(hObject, 'String');
NewVal = str2double(NewStrVal);
% Check that the entered value falls within the allowable
range.
if isempty(NewVal) || (NewVal< 0) || (NewVal>2),
% Revert to last value, as indicated by KfValueSlider.
OldVal = get(handles.slidervolt, 'Value');
set(hObject, 'String',OldVal)
else% Use new Kf value
% Set the value of the KfValueSlider to the new value.
set(handles.slidervolt, 'Value',NewVal)
% Set the Gain parameter of the Kf Gain Block
% to the new value.
%set_param('f14/Controller/Gain','Gain',NewStrVal)
%set_param('',' ',NewStrVal)    %AQUI LA DIRECCION DEL
POWERSYSTEMS
end

% --- Executes during object creation, after setting all
properties.

```

```

function textovolt_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)
% hObject    handle to textovolt (see GCBO)
% eventdata  reserved - to be defined in a future version of
MATLAB
% handles    empty - handles not created until after all
CreateFcns called

if ispc && isequal(get(hObject,'BackgroundColor'),
get(0,'defaultUicontrolBackgroundColor'))
    set(hObject,'BackgroundColor','white');
end

%
%          <<<<<<      TEMPERATURA      >>>>>>

%*****
**
%          Slider TEMPERATURA
%*****
**

% --- Executes on slider movement.
function slidertemp_Callback(hObject, eventdata, handles)
% hObject    handle to slidertemp (see GCBO)
% eventdata  reserved - to be defined in a future version of
MATLAB
% handles    structure with handles and user data (see
GUIDATA)
%model_open(handles)
% Get the new value for the Kf Gain from the slider.
NewVal = get(hObject, 'Value');
% Set the value of the KfCurrentValue to the new value
% set by slider.
set(handles.textotemp,'String',NewVal)
% Set the Gain parameter of the Kf Gain Block to the new
value.
%set_param('f14/Controller/Gain','Gain',num2str(NewVal))

% --- Executes during object creation, after setting all
properties.
function slidertemp_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)
% hObject    handle to slidertemp (see GCBO)
% eventdata  reserved - to be defined in a future version of
MATLAB
% handles    empty - handles not created until after all
CreateFcns called

if isequal(get(hObject,'BackgroundColor'),
get(0,'defaultUicontrolBackgroundColor'))
    set(hObject,'BackgroundColor',[.9 .9 .9]);
end

```

```

%*****
**
%
%               Cuadro de Texto TEMPERATURA
%*****
**

function textotemp_Callback(hObject, eventdata, handles)
% hObject      handle to textotemp (see GCBO)
% eventdata    reserved - to be defined in a future version of
MATLAB
% handles      structure with handles and user data (see
GUIDATA)

%model_open(handles)
% Get the new value for the Kf Gain.
NewStrVal = get(hObject, 'String');
NewVal = str2double(NewStrVal);
% Check that the entered value falls within the allowable
range.
if isempty(NewVal) || (NewVal < 773.15) || (NewVal > 1873.15),
% Revert to last value, as indicated by KfValueSlider.
    OldVal = get(handles.slidertemp, 'Value');
    set(hObject, 'String', OldVal)
else% Use new Kf value
% Set the value of the KfValueSlider to the new value.
    set(handles.slidertemp, 'Value', NewVal)
% Set the Gain parameter of the Kf Gain Block
% to the new value.
%set_param('f14/Controller/Gain', 'Gain', NewStrVal)
end

% --- Executes during object creation, after setting all
properties.
function textotemp_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)
% hObject      handle to textotemp (see GCBO)
% eventdata    reserved - to be defined in a future version of
MATLAB
% handles      empty - handles not created until after all
CreateFcns called

if ispc && isequal(get(hObject, 'BackgroundColor'),
get(0, 'defaultUicontrolBackgroundColor'))
    set(hObject, 'BackgroundColor', 'white');
end

%
%               <<<<<<<          AREA          >>>>>>>

%*****
**

```

```

%                               Slider AREA
%*****
**

% --- Executes on slider movement.
function sliderarea_Callback(hObject, eventdata, handles)
% hObject    handle to sliderarea (see GCBO)
% eventdata  reserved - to be defined in a future version of
MATLAB
% handles    structure with handles and user data (see
GUIDATA)

%model_open(handles)
% Get the new value for the Kf Gain from the slider.
NewVal = get(hObject, 'Value');
% Set the value of the KfCurrentValue to the new value
% set by slider.
set(handles.textoarea, 'String', NewVal)
% Set the Gain parameter of the Kf Gain Block to the new
value.
%set_param('f14/Controller/Gain', 'Gain', num2str(NewVal))

% --- Executes during object creation, after setting all
properties.
function sliderarea_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)
% hObject    handle to sliderarea (see GCBO)
% eventdata  reserved - to be defined in a future version of
MATLAB
% handles    empty - handles not created until after all
CreateFcns called

if isequal(get(hObject, 'BackgroundColor'),
get(0, 'defaultUicontrolBackgroundColor'))
    set(hObject, 'BackgroundColor', [.9 .9 .9]);
end

%*****
**

%                               Cuadro de Texto AREA
%*****
**

function textoarea_Callback(hObject, eventdata, handles)
% hObject    handle to textoarea (see GCBO)
% eventdata  reserved - to be defined in a future version of
MATLAB
% handles    structure with handles and user data (see
GUIDATA)

%model_open(handles)
% Get the new value for the Kf Gain.

```

```

NewStrVal = get(hObject, 'String');
NewVal = str2double(NewStrVal);
% Check that the entered value falls within the allowable
range.
if isempty(NewVal) || (NewVal < 0.00003) || (NewVal > 0.0045),
% Revert to last value, as indicated by KfValueSlider.
    OldVal = get(handles.sliderarea, 'Value');
    set(hObject, 'String', OldVal)
else% Use new Kf value
% Set the value of the KfValueSlider to the new value.
    set(handles.sliderarea, 'Value', NewVal)
% Set the Gain parameter of the Kf Gain Block
% to the new value.
%set_param('f14/Controller/Gain', 'Gain', NewStrVal)
end

% --- Executes during object creation, after setting all
properties.
function textoarea_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)
% hObject    handle to textoarea (see GCBO)
% eventdata  reserved - to be defined in a future version of
MATLAB
% handles    empty - handles not created until after all
CreateFcns called

if ispc && isequal(get(hObject, 'BackgroundColor'),
get(0, 'defaultUicontrolBackgroundColor'))
    set(hObject, 'BackgroundColor', 'white');
end

%          <<<<<<<          FRECUENCIA          >>>>>>>

%*****
**
%          Slider FRECUENCIA
%*****
**

% --- Executes on slider movement.
function sliderfrec_Callback(hObject, eventdata, handles)
% hObject    handle to sliderfrec (see GCBO)
% eventdata  reserved - to be defined in a future version of
MATLAB
% handles    structure with handles and user data (see
GUIDATA)

%model_open(handles)
% Get the new value for the Kf Gain from the slider.

```

```

NewVal = get(hObject, 'Value');
% Set the value of the KfCurrentValue to the new value
% set by slider.
set(handles.textofrec, 'String', NewVal)
% Set the Gain parameter of the Kf Gain Block to the new
value.
%set_param('f14/Controller/Gain', 'Gain', num2str(NewVal))

% --- Executes during object creation, after setting all
properties.
function sliderfrec_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)
% hObject    handle to sliderfrec (see GCBO)
% eventdata  reserved - to be defined in a future version of
MATLAB
% handles    empty - handles not created until after all
CreateFcns called

if isequal(get(hObject, 'BackgroundColor'),
get(0, 'defaultUicontrolBackgroundColor'))
    set(hObject, 'BackgroundColor', [.9 .9 .9]);
end

%*****
**
%
%               Cuadro de Texto FRECUENCIA
%*****
**

function textofrec_Callback(hObject, eventdata, handles)
% hObject    handle to textofrec (see GCBO)
% eventdata  reserved - to be defined in a future version of
MATLAB
% handles    structure with handles and user data (see
GUIDATA)

%model_open(handles)
% Get the new value for the Kf Gain.
NewStrVal = get(hObject, 'String');
NewVal = str2double(NewStrVal);
% Check that the entered value falls within the allowable
range.
if isempty(NewVal) || (NewVal < 0) || (NewVal > 1000000),
% Revert to last value, as indicated by KfValueSlider.
    OldVal = get(handles.sliderfrec, 'Value');
    set(hObject, 'String', OldVal)
else% Use new Kf value
% Set the value of the KfValueSlider to the new value.
    set(handles.sliderfrec, 'Value', NewVal)
% Set the Gain parameter of the Kf Gain Block
% to the new value.

```

```

%set_param('f14/Controller/Gain','Gain',NewStrVal)
end

% --- Executes during object creation, after setting all
properties.
function textofrec_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)
% hObject    handle to textofrec (see GCBO)
% eventdata  reserved - to be defined in a future version of
MATLAB
% handles    empty - handles not created until after all
CreateFcns called

if ispc && isequal(get(hObject,'BackgroundColor'),
get(0,'defaultUicontrolBackgroundColor'))
    set(hObject,'BackgroundColor','white');
end

%          <<<<<<<<          LCC          >>>>>>>>

%*****
**
%          Slider LCC
%*****
**

% --- Executes on slider movement.
function sliderlcc_Callback(hObject, eventdata, handles)
% hObject    handle to sliderlcc (see GCBO)
% eventdata  reserved - to be defined in a future version of
MATLAB
% handles    structure with handles and user data (see
GUIDATA)

%model_open(handles)
% Get the new value for the Kf Gain from the slider.
NewVal = get(hObject, 'Value');
% Set the value of the KfCurrentValue to the new value
% set by slider.
set(handles.textolcc, 'String', NewVal)
% Set the Gain parameter of the Kf Gain Block to the new
value.
%set_param('f14/Controller/Gain','Gain',num2str(NewVal))

% --- Executes during object creation, after setting all
properties.
function sliderlcc_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)
% hObject    handle to sliderlcc (see GCBO)
% eventdata  reserved - to be defined in a future version of
MATLAB

```

```

% handles    empty - handles not created until after all
CreateFcns called

if isequal(get(hObject,'BackgroundColor'),
get(0,'defaultUicontrolBackgroundColor'))
    set(hObject,'BackgroundColor',[.9 .9 .9]);
end

%*****
**
%
%               Cuadro de texto LCC
%*****
**

function textolcc_Callback(hObject, eventdata, handles)
% hObject    handle to textolcc (see GCBO)
% eventdata  reserved - to be defined in a future version of
MATLAB
% handles    structure with handles and user data (see
GUIDATA)

%model_open(handles)
% Get the new value for the Kf Gain.
NewStrVal = get(hObject, 'String');
NewVal = str2double(NewStrVal);
% Check that the entered value falls within the allowable
range.
if isempty(NewVal) || (NewVal< 0) || (NewVal>0.0001),
% Revert to last value, as indicated by KfValueSlider.
    OldVal = get(handles.sliderlcc, 'Value');
    set(hObject, 'String',OldVal)
else% Use new Kf value
% Set the value of the KfValueSlider to the new value.
    set(handles.sliderlcc, 'Value',NewVal)
% Set the Gain parameter of the Kf Gain Block
% to the new value.
%set_param('f14/Controller/Gain','Gain',NewStrVal)
end

% --- Executes during object creation, after setting all
properties.
function textolcc_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)
% hObject    handle to textolcc (see GCBO)
% eventdata  reserved - to be defined in a future version of
MATLAB
% handles    empty - handles not created until after all
CreateFcns called

if ispc && isequal(get(hObject,'BackgroundColor'),
get(0,'defaultUicontrolBackgroundColor'))
    set(hObject,'BackgroundColor','white');

```


end

```

%          <<<<<<<<<          RCC          >>>>>>>>

%*****
**
%          Slider RCC
%*****
**

% --- Executes on slider movement.
function sliderrcc_Callback(hObject, eventdata, handles)
% hObject      handle to sliderrcc (see GCBO)
% eventdata    reserved - to be defined in a future version of
MATLAB
% handles      structure with handles and user data (see
GUIDATA)

%model_open(handles)
% Get the new value for the Kf Gain from the slider.
NewVal = get(hObject, 'Value');
% Set the value of the KfCurrentValue to the new value
% set by slider.
set(handles.textorcc, 'String', NewVal)
% Set the Gain parameter of the Kf Gain Block to the new
value.
%set_param('f14/Controller/Gain', 'Gain', num2str(NewVal))

% --- Executes during object creation, after setting all
properties.
function sliderrcc_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)
% hObject      handle to sliderrcc (see GCBO)
% eventdata    reserved - to be defined in a future version of
MATLAB
% handles      empty - handles not created until after all
CreateFcns called

if isequal(get(hObject, 'BackgroundColor'),
get(0, 'defaultUicontrolBackgroundColor'))
    set(hObject, 'BackgroundColor', [.9 .9 .9]);
end

%*****
**
%          Cuadro de Texto RCC
%*****
**

function textorcc_Callback(hObject, eventdata, handles)

```

```

% hObject      handle to textorcc (see GCBO)
% eventdata    reserved - to be defined in a future version of
MATLAB
% handles      structure with handles and user data (see
GUIDATA)

%model_open(handles)
% Get the new value for the Kf Gain.
NewStrVal = get(hObject, 'String');
NewVal = str2double(NewStrVal);
% Check that the entered value falls within the allowable
range.
if isempty(NewVal) || (NewVal< 0) || (NewVal>1),
% Revert to last value, as indicated by KfValueSlider.
    OldVal = get(handles.sliderrcc, 'Value');
    set(hObject, 'String', OldVal)
else% Use new Kf value
% Set the value of the KfValueSlider to the new value.
    set(handles.sliderrcc, 'Value', NewVal)
% Set the Gain parameter of the Kf Gain Block
% to the new value.
%set_param('f14/Controller/Gain', 'Gain', NewStrVal)
end

% --- Executes during object creation, after setting all
properties.
function textorcc_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)
% hObject      handle to textorcc (see GCBO)
% eventdata    reserved - to be defined in a future version of
MATLAB
% handles      empty - handles not created until after all
CreateFcns called

% Hint: edit controls usually have a white background on
Windows.
%           See ISPC and COMPUTER.
if ispc && isequal(get(hObject, 'BackgroundColor'),
get(0, 'defaultUicontrolBackgroundColor'))
    set(hObject, 'BackgroundColor', 'white');
end

%           <<<<<<           ESPESOR           >>>>>>

%*****
**
%           Slider ESPESOR
%*****
**

```

```

% --- Executes on slider movement.
function sliderespesor_Callback(hObject, eventdata, handles)
% hObject    handle to sliderespesor (see GCBO)
% eventdata  reserved - to be defined in a future version of
MATLAB
% handles    structure with handles and user data (see
GUIDATA)

%model_open(handles)
% Get the new value for the Kf Gain from the slider.
NewVal = get(hObject, 'Value');
% Set the value of the KfCurrentValue to the new value
% set by slider.
set(handles.textoespesor, 'String', NewVal)
% Set the Gain parameter of the Kf Gain Block to the new
value.
%set_param('f14/Controller/Gain', 'Gain', num2str(NewVal))

% --- Executes during object creation, after setting all
properties.
function sliderespesor_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)
% hObject    handle to sliderespesor (see GCBO)
% eventdata  reserved - to be defined in a future version of
MATLAB
% handles    empty - handles not created until after all
CreateFcns called

if isequal(get(hObject, 'BackgroundColor'),
get(0, 'defaultUicontrolBackgroundColor'))
    set(hObject, 'BackgroundColor', [.9 .9 .9]);
end

%*****
**
%
%               Cuadro de Texto ESPESOR
%*****
**

function textoespesor_Callback(hObject, eventdata, handles)
% hObject    handle to textoespesor (see GCBO)
% eventdata  reserved - to be defined in a future version of
MATLAB
% handles    structure with handles and user data (see
GUIDATA)

%model_open(handles)
% Get the new value for the Kf Gain.
NewStrVal = get(hObject, 'String');
NewVal = str2double(NewStrVal);

```

```

% Check that the entered value falls within the allowable
range.
if isempty(NewVal) || (NewVal < 0) || (NewVal > 0.01),
% Revert to last value, as indicated by KfValueSlider.
    OldVal = get(handles.sliderrespor, 'Value');
    set(hObject, 'String', OldVal)
else % Use new Kf value
% Set the value of the KfValueSlider to the new value.
    set(handles.sliderrespor, 'Value', NewVal)
% Set the Gain parameter of the Kf Gain Block
% to the new value.
    set_param('f14/Controller/Gain', 'Gain', NewStrVal)
end

% --- Executes during object creation, after setting all
properties.
function textoespor_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)
% hObject    handle to textoespor (see GCBO)
% eventdata  reserved - to be defined in a future version of
MATLAB
% handles    empty - handles not created until after all
CreateFcns called

if ispc && isequal(get(hObject, 'BackgroundColor'),
get(0, 'defaultUicontrolBackgroundColor'))
    set(hObject, 'BackgroundColor', 'white');
end

%                <<<<<<<<<      ALPHA      >>>>>>>>

%*****
**
%                Slider ALPHA
%*****
**

% --- Executes on slider movement.
function slideralpha_Callback(hObject, eventdata, handles)
% hObject    handle to slideralpha (see GCBO)
% eventdata  reserved - to be defined in a future version of
MATLAB
% handles    structure with handles and user data (see
GUIDATA)

%model_open(handles)
% Get the new value for the Kf Gain from the slider.
NewVal = get(hObject, 'Value');
% Set the value of the KfCurrentValue to the new value
% set by slider.

```

```

set(handles.textoalpha,'String',NewVal)
% Set the Gain parameter of the Kf Gain Block to the new
value.
%set_param('f14/Controller/Gain','Gain',num2str(NewVal))

% --- Executes during object creation, after setting all
properties.
function slideralpha_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)
% hObject    handle to slideralpha (see GCBO)
% eventdata  reserved - to be defined in a future version of
MATLAB
% handles    empty - handles not created until after all
CreateFcns called

if isequal(get(hObject,'BackgroundColor'),
get(0,'defaultUicontrolBackgroundColor'))
    set(hObject,'BackgroundColor',[.9 .9 .9]);
end

%*****
%**
%           Cuadro de Texto  ALPHA
%*****
%**

function textoalpha_Callback(hObject, eventdata, handles)
% hObject    handle to textoalpha (see GCBO)
% eventdata  reserved - to be defined in a future version of
MATLAB
% handles    structure with handles and user data (see
GUIDATA)

%model_open(handles)
% Get the new value for the Kf Gain.
NewStrVal = get(hObject, 'String');
NewVal = str2double(NewStrVal);
% Check that the entered value falls within the allowable
range.
if isempty(NewVal) || (NewVal< 0.1) || (NewVal> 1),
% Revert to last value, as indicated by KfValueSlider.
    OldVal = get(handles.slideralpha,'Value');
    set(hObject, 'String',OldVal)
else% Use new Kf value
% Set the value of the KfValueSlider to the new value.
    set(handles.slideralpha,'Value',NewVal)
% Set the Gain parameter of the Kf Gain Block
% to the new value.
%set_param('f14/Controller/Gain','Gain',NewStrVal)
end

```

```

% --- Executes during object creation, after setting all
properties.
function textoalpha_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)
% hObject    handle to textoalpha (see GCBO)
% eventdata  reserved - to be defined in a future version of
MATLAB
% handles    empty - handles not created until after all
CreateFcns called

if ispc && isequal(get(hObject,'BackgroundColor'),
get(0,'defaultUicontrolBackgroundColor'))
    set(hObject,'BackgroundColor','white');
end

%
%          <<<<<<<          YO          >>>>>>>

%*****
**
%          Slider YO
%*****
**

% --- Executes on slider movement.
function slideryo_Callback(hObject, eventdata, handles)
% hObject    handle to slideryo (see GCBO)
% eventdata  reserved - to be defined in a future version of
MATLAB
% handles    structure with handles and user data (see
GUIDATA)

%model_open(handles)
% Get the new value for the Kf Gain from the slider.
NewVal = get(hObject, 'Value');
% Set the value of the KfCurrentValue to the new value
% set by slider.
set(handles.textoyo, 'String', NewVal)
% Set the Gain parameter of the Kf Gain Block to the new
value.
%set_param('f14/Controller/Gain','Gain',num2str(NewVal))

% --- Executes during object creation, after setting all
properties.
function slideryo_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)
% hObject    handle to slideryo (see GCBO)
% eventdata  reserved - to be defined in a future version of
MATLAB
% handles    empty - handles not created until after all
CreateFcns called

```

```

if isequal(get(hObject,'BackgroundColor'),
get(0,'defaultUicontrolBackgroundColor'))
    set(hObject,'BackgroundColor',[.9 .9 .9]);
end

%*****
**
%
%               Cuadro de Texto YO
%*****
**

function textoyo_Callback(hObject, eventdata, handles)
% hObject      handle to textoyo (see GCBO)
% eventdata    reserved - to be defined in a future version of
MATLAB
% handles      structure with handles and user data (see
GUIDATA)

%model_open(handles)
% Get the new value for the Kf Gain.
NewStrVal = get(hObject, 'String');
NewVal = str2double(NewStrVal);
% Check that the entered value falls within the allowable
range.
if isempty(NewVal) || (NewVal< 0.000001) || (NewVal>0.001),
% Revert to last value, as indicated by KfValueSlider.
    OldVal = get(handles.slideryo,'Value');
    set(hObject, 'String',OldVal)
else% Use new Kf value
% Set the value of the KfValueSlider to the new value.
    set(handles.slideryo,'Value',NewVal)
% Set the Gain parameter of the Kf Gain Block
% to the new value.
    set_param('f14/Controller/Gain','Gain',NewStrVal)
end

% --- Executes during object creation, after setting all
properties.
function textoyo_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)
% hObject      handle to textoyo (see GCBO)
% eventdata    reserved - to be defined in a future version of
MATLAB
% handles      empty - handles not created until after all
CreateFcns called

if ispc && isequal(get(hObject,'BackgroundColor'),
get(0,'defaultUicontrolBackgroundColor'))
    set(hObject,'BackgroundColor','white');
end

```

```

% ***** Boton GUARDAR Y ANALIZAR *****
% --- Executes on button press in analizar.
function analizar_Callback(hObject, eventdata, handles)

% Get Ki and Kf values to store with the data and put in the
results list.
V = get(handles.slidervolt, 'Value');
T = get(handles.slidertemp, 'Value');
A = 10000*(get(handles.sliderarea, 'Value'));
F = get(handles.sliderfrec, 'Value');
LCC = get(handles.sliderlcc, 'Value');
RCC = get(handles.sliderrcc, 'Value');
ALPHA = get(handles.slideralpha, 'Value');
YO = get(handles.slideryo, 'Value');
D = 100*(get(handles.sliderespesor, 'Value'));

%%%%%%%%%CalculoRCE%%%%%%%%%
RCE=((A)/13)*((21.5193e-6)*(T/ALPHA)*log(37.142/(A))-
(21.5435e-6)*(T)*log(1-(6.5/(A))));
%%%%%%%%%

%%%%%%%%%CalculoCCE%%%%%%%%%
CCE=YO;
%%%%%%%%%

%%%%%%%%%CalculoRE%%%%%%%%%
Sigma=2*exp(-(1.01-0.29*tanh(3278*((1/T)-
(1/1328))))/(0.00044*T));

RE=(D)/(Sigma*(A));
%%%%%%%%%

%%%%%%%%%CalculoCE%%%%%%%%%
WP=10000000*exp(-778.5021/T);
EAST=176471900+(176471900)/((1-
((2*pi*F)/(WP))^(0.5))^(0.5));
CE=(8.8541e-12)*EAST*(A/10000)/(D/100);
%%%%%%%%%

set_param('MODELOCELDA/DC Voltage
Source', 'Amplitude', num2str(V))
set_param('MODELOCELDA/Rcc', 'Resistance', num2str(RCC))
set_param('MODELOCELDA/Lcc', 'Inductance', num2str(LCC))
set_param('MODELOCELDA/catodo', 'Resistance', num2str(RE))
set_param('MODELOCELDA/catodo', 'Capacitance', num2str(CCE))

set_param('MODELOCELDA/electrolito', 'Resistance', num2str(RE))

```



```

set_param('MODELOCELDA/electrolito','Capacitance',num2str(CE)
)

    set_param('MODELOCELDA/DC Voltage
Source1','Amplitude',num2str(V))
    set_param('MODELOCELDA/Rcc1','Resistance',num2str(RCC))
    set_param('MODELOCELDA/Lcc1','Inductance',num2str(LCC))
    set_param('MODELOCELDA/catodo1','Resistance',num2str(RCE-
0.01))
    set_param('MODELOCELDA/catodo1','Capacitance',num2str(CCE))

set_param('MODELOCELDA/electrolito1','Resistance',num2str(RE-
0.01))

set_param('MODELOCELDA/electrolito1','Capacitance',num2str(CE
))
    set_param('MODELOCELDA/Pulse
Generator','Period',num2str(1/F))

    [timeVector,stateVector,outputVector] = sim('MODELOCELDA');
    Tiempo=ScopeData.time;
    Corriente=ScopeData.signals.values;
%Tiempol=ScopeData1.time;
%Corrientel=ScopeData1.signals.values;

% Retrieve old results data structure
if isfield(handles,'ResultsData') &&
~isempty(handles.ResultsData)
    ResultsData = handles.ResultsData;
% Determine the maximum run number currently used.
    maxNum = ResultsData(length(ResultsData)).RunNumber;
    ResultNum = maxNum+1;
else% Set up the results data structure
    ResultsData = struct('RunName',[],'RunNumber',[],...
'VValor',[],'TValor',[],'AValor',[],...
'FValor',[],'LCCValor',[],...
'RCCValor',[],'ALPHAValor',[],...
'YOValor',[],'DValor',[],...
'RCEValor',[],'CCEValor',[],...
'REValor',[],'CEValor',[],...
'timeVector',[],'outputVector',[]);
ResultNum = 1;
end

if isequal(ResultNum,1),
%--Enable the Plot and Remove buttons
    set([handles.remover,handles.graficar],'Enable','on')
end

```

```

ResultsData(ResultNum).RunName =
['Run',num2str(ResultNum)];
ResultsData(ResultNum).RunNumber = ResultNum;
ResultsData(ResultNum).VValor = V;
ResultsData(ResultNum).TValor = T;
ResultsData(ResultNum).AValor = A;
ResultsData(ResultNum).FValor = F;
ResultsData(ResultNum).LCCValor = LCC;
ResultsData(ResultNum).RCCValor = RCC;
ResultsData(ResultNum).ALPHAValor = ALPHA;
ResultsData(ResultNum).YOValor = YO;
ResultsData(ResultNum).DValor = D;
ResultsData(ResultNum).CCEValor = CCE;
ResultsData(ResultNum).REValor = RE;
ResultsData(ResultNum).CEValor = CE;
ResultsData(ResultNum).Tiempo = Tiempo;
ResultsData(ResultNum).Corriente = Corriente;

% Build the new results list string for the listbox
ResultsStr = get(handles.listbox1,'String');
if isequal(ResultNum,1)
    ResultsStr = {'Run1',num2str(V),'
',num2str(T),...
',num2str(A),' ',num2str(F),' ',num2str(LCC),...
',num2str(RCC),' ',num2str(ALPHA),' ',num2str(YO)...
',num2str(D)};
else
    ResultsStr = [ResultsStr; {'Run',num2str(ResultNum),'
',...
    num2str(V),' ',num2str(T),...
',num2str(A),' ',num2str(F),' ',num2str(LCC),...
',num2str(RCC),' ',num2str(ALPHA),' ',num2str(YO)...
',num2str(D)}];
end
set(handles.listbox1,'String',ResultsStr);

% Store the new ResultsData
handles.ResultsData = ResultsData;
guidata(hObject,handles)

%endfunction SimulateButton_Callback

% ***** Listbox *****

% --- Executes on selection change in listbox1.
function listbox1_Callback(hObject, eventdata, handles)
% hObject handle to listbox1 (see GCBO)
% eventdata reserved - to be defined in a future version of
MATLAB

```

```

% handles      structure with handles and user data (see
GUIDATA)

% Hints: contents = cellstr(get(hObject,'String')) returns
listbox1 contents as cell array
%      contents{get(hObject,'Value')} returns selected item
from listBox1

% --- Executes during object creation, after setting all
properties.
function listBox1_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)
% hObject      handle to listBox1 (see GCBO)
% eventdata    reserved - to be defined in a future version of
MATLAB
% handles      empty - handles not created until after all
CreateFcns called

% Hint: listBox controls usually have a white background on
Windows.
%      See ISPC and COMPUTER.
if ispc && isequal(get(hObject,'BackgroundColor'),
get(0,'defaultUicontrolBackgroundColor'))
    set(hObject,'BackgroundColor','white');
end

% ***** Boton Remover *****

% --- Executes on button press in remover.
function remover_Callback(hObject, eventdata, handles)
    currentVal = get(handles.listBox1,'Value');
    resultsStr = get(handles.listBox1,'String');
    numResults = size(resultsStr,1);

% Remove the data and list entry for the selected value
    resultsStr(currentVal) = [];
    handles.ResultsData(currentVal) = [];

% If there are no other entries, disable the Remove and Plot
button
% and change the list string to <empty>
if isequal(numResults,length(currentVal)),
    resultsStr = {'<empty>'};
    currentVal = 1;
    set([handles.remover,handles.graficar],'Enable','off')
end

% Ensure that list box Value is valid, then reset Value and
String

```

```

    currentVal = min(currentVal,size(resultsStr,1));

set(handles.listbox1,'Value',currentVal,'String',resultsStr)

% Store the new ResultsData
guidata(hObject,handles)

%endfunction Remover_Callback

% ***** Boton Graficar *****

% --- Executes on button press in graficar.
function graficar_Callback(hObject, eventdata, handles)
% hObject    handle to graficar (see GCBO)
% eventdata  reserved - to be defined in a future version of
MATLAB
% handles    structure with handles and user data (see
GUIDATA)

% Callback of the uicontrol handles.PlotButton.
    currentVal = get(handles.listbox1,'Value');

% Get data to plot
    legendStr = cell(length(currentVal),1);
    plotColor = {'b','g','r','c','m','y','k'};
for ctVal = 1:length(currentVal);
    PlotData{(ctVal*3)-2} =
handles.ResultsData(currentVal(ctVal)).Tiempo;
    PlotData{(ctVal*3)-1} =
handles.ResultsData(currentVal(ctVal)).Corriente;
    numColor = ctVal - 7*( floor((ctVal-1)/7) );
    PlotData{ctVal*3} = plotColor{numColor};
    legendStr{ctVal} =
[handles.ResultsData(currentVal(ctVal)).RunName,'; V=', ...

num2str(handles.ResultsData(currentVal(ctVal)).VValor),'
T=', ...

num2str(handles.ResultsData(currentVal(ctVal)).TValor),'
A=', ...

num2str(handles.ResultsData(currentVal(ctVal)).AValor),'
F=', ...

num2str(handles.ResultsData(currentVal(ctVal)).FValor),'
LCC=', ...

num2str(handles.ResultsData(currentVal(ctVal)).LCCValor),'
RCC=', ...

```

```

num2str(handles.ResultsData(currentVal(ctVal)).RCCValor),';
ALPHA=', ...

num2str(handles.ResultsData(currentVal(ctVal)).ALPHAValor),';
YO=', ...

num2str(handles.ResultsData(currentVal(ctVal)).YOValor),';
D=', ...

num2str(handles.ResultsData(currentVal(ctVal)).DValor)];
end

% If necessary, create the plot figure and store in handles
structure
if ~isfield(handles,'PlotFigure') ||
~ishandle(handles.PlotFigure),
    handles.PlotFigure = figure('Name','Simulacion
Electrolisis','Visible','off',...
'NumberTitle','off','HandleVisibility','off','IntegerHandle',
'off');
    handles.PlotAxes = axes('Parent',handles.PlotFigure);
    guidata(hObject,handles)
end

% Plot data
pHandles = plot(PlotData{:},'Parent',handles.PlotAxes);

% Add a legend, and bring figure to the front
legend(pHandles(1:2:end),legendStr{:})
% Make the figure visible and bring it forward
figure(handles.PlotFigure)

%endfunction PlotButton_Callback

% ***** Boton Cerrar *****

% --- Executes on button press in cerrar.
function cerrar_Callback(hObject, eventdata, handles)
% hObject    handle to cerrar (see GCBO)
% eventdata  reserved - to be defined in a future version of
MATLAB
% handles    structure with handles and user data (see
GUIDATA)

```

**ANEXO B: INTERFAZ RESULTANTE DE LA PROGRAMACIÓN PARA
CÁLCULO DE PARÁMETROS.**

Vista General

Constantes de la interfaz del Cátodo Electrolyto

$R = 8.1344$ [J/K/mol]
 $z = 4$ [e- intercambio]
 $F = 96485$ [C/mol]
 $j_0 = 0.35$ [A/cm²]
 $j_{max} = 2$ [A/cm²]

Constantes Electrolyto

$\sigma = 0$ [S/m]
 $E_f = 1.01$ [eV]
 $E_b = 0.29$ [eV]
 $\beta = 3278$ [K]
 $K = 0.0004454$ [eV/K]
 $T_f = 1328$ [K]
 $AT = 2$ [S/cm]
 $E_0 = 8.6541e-12$ [F/m]

$E_{inf} = 176.4719e6$ [F/m]
 $E_s = 352.9478e6$ [F]
 $\alpha = 0.5$ [-]
 $\beta = 0.5$ [-]
 $\omega = 10e6$ [Hz]
 $E_d = 1.0748e-20$ [J]
 $k = 1.3606e-23$ [J/K]

Variables Globales

1) Temperatura (T) [Kelvin] Valor Actual

2) Area (A) [m²] Valor Actual

3) Voltaje de Alimentación (Vin) [Volts] Valor Actual

4) Frecuencia (f) [Hercios] Valor Actual

5) Espesor Electrolyto (d) [metros] Valor Actual

Variables del Cableado y Conexiones

6) Lcc [Hercios] Valor Actual

7) Rcc [ohmios] Valor Actual

Variables de la Interfaz Cátodo Electrolyto

8) Alpha [poner unidades] Valor Actual

9) Yo [Faradios] Valor Actual

Guardar y Analizar

Interfaz Interactiva para el cálculo de los parámetros de la electrólisis por vapor sobrecalentado

Panel

Listbox

Variable

Remove

Gráfico

Cerrar

**ANEXO C: MODELO DE EEC DE UNA CELDA ELECTROLÍTICA
IMPLEMENTADO EN SIMPOWERSYSTEMS TOOLBOX DE SIMULINK.**

