



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

---

**FACULTAD DE INGENIERÍA**

**OPTIMIZACIÓN DE UNA CELDA SOEC CON  
GENERACIÓN MÍNIMA DE ENTROPÍA**

**T E S I S**

**PARA OBTENER EL TÍTULO DE:  
INGENIERO MECATRÓNICO**

**PRESENTA:  
MÓNICA EUGENIA CARRANZA PASTEN**

**DIRECTOR DE TESIS:  
DR. FEDERICO MÉNDEZ LAVIELLE**



MÉXICO DF

2015

*“Water is the coal of the future”*  
Julio Verne [1870]

## *Agradecimientos*

*Para mis padres porque gracias a su apoyo he podido lograr muchas cosas y porque siempre han dado lo mejor de ellos mismos para que yo pueda seguir creciendo profesional y emocionalmente.*

*Para mis abuelos por su cariño y su apoyo incondicional en cada etapa de mi vida*

*A la Universidad Nacional Autónoma de México porque me dio todas las herramientas y todo el apoyo durante estos cinco años para convertirme en lo que soy ahora, porque me permitió conocer otros países y por ser mi Alma Mater.*

*Al Dr. Federico Méndez Lavielle, porque gracias a él pude encontrar lo fascinante de la termodinámica, por darme la inspiración para enfocarme en el camino del hidrógeno y por su ayuda y consejos durante este periodo de investigación que me llevaré por toda mi vida.*

*A mi comité académico, Dr. Miguel Ángel Hernández Gallegos, Dr. Alejandro C. Ramírez Reivich, Ing. Erik Castañeda de la Isla Puga, Ing. Luis Yair Bautista Blanco porque ustedes dejaron una marca muy especial en mi camino durante estos cinco años, por sus consejos, sus enseñanzas y su apoyo incondicional.*

*Al Dr. Eduardo Medina Hernández por apoyarme en esta etapa muy importante para mí, por tener la paciencia para verificar mi trabajo y por todos los consejos que sin duda lo hicieron mejor.*

*A mis amigos, los que han estado a mi lado casi 20 años, los que han estado siete y los que he podido conocer en estos cinco años porque ustedes forman una parte muy especial de mi vida.*

*A mi mejor amigo y compañero de aventuras porque me dio la fuerza para seguir y estuvo ahí para mí cuando más lo necesitaba y cuando no también.*

### *Abstract*

*En la actualidad, se ha incrementado la preocupación por la crisis energética en la que se vive no sólo en México, sino también a nivel internacional, refiriéndonos al término crisis no sólo como a la futura carencia de un bien, sino también a la excesiva contaminación de uno de nuestros más grandes activos: La Tierra. Los hidrocarburos han manejado el mercado energético por muchos años por lo que buscar nuevas alternativas es una de las principales tareas que varios países se han propuesto. El hidrógeno es una de las alternativas más prometedoras como combustible, sin embargo para poder establecer una futura economía del hidrógeno es importante contar con métodos de producción del mismo que sean rentables, eficientes y sencillos, siendo las celdas de óxido sólido (SOEC) el estado del arte en la materia y una de las principales alternativas que hoy en día se encuentra en un proceso de investigación y desarrollo. En este trabajo se pretende encontrar los puntos óptimos de funcionamiento de la celda SOEC por medio del método de la Generación Mínima de Entropía para poder lograr un paso más para el desarrollo de esta nueva tecnología.*

# INDICE

---

NOMENCLATURA	6
INTRODUCCIÓN	8
CAPÍTULO I ANTECEDENTES	10
1.1 Hidrógeno como vector energético	10
1.1.1 Economía del hidrógeno	
1.1.2 Métodos de generación de hidrogeno	11
1.2 Electrolizador SOEC	13
1.2.1 Principio de funcionamiento de SOEC	13
1.2.2 Planta de Electrólisis a alta temperatura	14
1.2.3 Materiales de celda SOEC	14
1.2.4 Modos de operación de SOEC	15
1.2.5 Configuración soportada en ánodo, cátodo o electrolito	15
1.2.6 Celdas planas o cilíndricas	16
1.3 Optimización termodinámica	16
CAPÍTULO II MODELADO DE SOEC	17
2.1 Comportamiento del electrolizador	17
2.2 Modelado de potenciales	18
2.3 Modelo termodinámico	18
CAPÍTULO III ANÁLISIS DE SOEC	20
3.1 Mejor configuración de celda	20
3.2 Generación de entropía	23
3.3 Generación Mínima de entropía	25
3.4 Importancia de la alta temperatura para SOEC	26
CAPÍTULO IV CONCLUSIONES	27
APÉNDICES	29
REFERENCIAS	49

# NOMENCLATURA

---

## Constantes

F	Constante de Faraday	C/mol
R	Constante de los gases ideales	J/mol K
z	Núm. de electrones transferidos en la reacción	[1]
$\gamma_{,i}$	Factor pre exponencial para $J_{0,i}$	A/m <sup>2</sup>
n	Porosidad	[1]
$\xi$	Tortuosidad	[1]
r	Radio de poro	m
$d_{,i}$	Grosor de los electrodos	m
L	Grosor del electrolito	m
$\mu$	Eficiencia de la celda	[1]
$s^f$	Entropía de formación	

## Escalares

$\Delta G$	Cambio de energía libre de Gibbs	kJ/mol
$\Delta H$	Cambio de entalpía	kJ/mol
$Q_{th}$	Calor dentro de la celda	J
$Q_{in,H_2O}$	Calor latente de vapor de agua	J
$Q_{out,perd}$	Calor de pérdidas	J
$D_{eff}$	Coefficiente de difusión efectivo	m <sup>2</sup> /s
$D_{H_2-H_2O}$	Coefficiente de difusión binario	m <sup>2</sup> /s
J	Densidad de corriente	A/m <sup>2</sup>
$J_{0,m}$	Densidad de corriente de intercambio	A/m <sup>2</sup>
$E_{act,m}$	Energía de activación para el ánodo	J/mol
$x_{,m}$	Fracción molar de vapor	
P	Presión	Pa
$P^I_m$	Presión en la interfaz electrodo-electrolito	Pa
$P^0_m$	Presión en la superficie del electrolito	Pa
T	Temperatura	K
$V_{rev}$	Voltaje reversible	V
$V_{op}$	Voltaje de operación	V
$V_{act,m}$	Voltaje de activación	V

## Escalares (continuación)

$V_{\text{conc,m}}$	Voltaje de concentración	V
$V_{\text{ohm}}$	Voltaje de concentración	V
$V_{\text{th}}$	Voltaje termoneutral	V
$D_{\text{H}_2\text{O,k}}$	Coefficiente de difusión efectivo	$\text{m}^2/\text{s}$
$S_{\text{gen}}$	Generación de entropía	
$\Delta s$	Cambio de entropía	

## Subíndices

a	Ánodo
c	Cátodo

## Acrónimos y siglas

FCEV	Fuel Cell Electric Vehicle
HTE	High Temperature Electrolysis
LTE	Low Temperature Electrolysis
HT-HX	High Temperature Heat Exchanger
LT-HX	Low Temperature Heat Exchanger

# INTRODUCCIÓN

---

De acuerdo con el *Technology Roadmap* de la IEA Ref [1] las tendencias energéticas actuales no son ni económica, social o ambientalmente sustentables, ya que se tiene estimado que las emisiones de dióxido de carbono en el campo de la energía pueden doblar su valor para el año 2050 por lo que es importante reducirlas un 85% para limitar el aumento de las temperaturas globales a 2°C. Otras problemáticas como los daños de emisiones de vehículos para la salud y el medio ambiente, el aumento demográfico exponencial (y por ende de necesidades de la población), la disminución de las fuentes fósiles y la volátil economía de los hidrocarburos han generado la necesidad de buscar nuevas alternativas energéticas que no involucren combustibles fósiles ya que existirá la preocupación si la oferta es suficiente para satisfacer la demanda a razón de la naturaleza limitada de estos combustibles. Por lo anterior, es necesario empezar una revolución energética involucrando tecnologías de bajas emisiones de dióxido de carbono, económicamente competentes y sustentables Ref [2]. Basados en lo propuesto por Wang et al. [3] para poder construir un futuro panorama energético sustentable es necesario mejorar la eficiencia de los sistemas energéticos, invertir en investigación y desarrollo para nuevas tecnologías, fomentar las fuentes renovables, generar sistemas de captura y almacenamiento de dióxido de carbono y usar nuevas tecnologías en la industria y en el transporte. Lo anterior ha llamado la atención de varios países a iniciar procesos de innovación energética.

Para que un sistema energético sea viable es necesario que cumpla con dos requerimientos muy importantes: flexibilidad e integración al sistema energético. Un sistema flexible involucra la capacidad de almacenamiento, es decir, poder utilizar un vector energético en un lugar y momento diferente al de su generación. Las energías renovables, tienen una flexibilidad limitada por la forma en que modulan la oferta con la demanda ya que pueden no estar alineados con la demanda en cuestiones de tiempo y espacio y se generan periodos de sobre suministro o de déficit que difieren de un lugar a otro y causan cambios bruscos en la oferta y es un reto porque el suministro eléctrico requiere que la oferta y demanda energética estén balanceadas de forma instantánea todo el tiempo Ref [1].

Una propuesta prometedora para poder solucionar estas problemáticas, es el uso del hidrógeno como vector energético y las tecnologías de celdas de combustible, las cuales son ecológicas y cumplen con metas de seguridad energética en diferentes sectores Ref [7]. De esta forma, el hidrógeno puede ser almacenado en largos periodos de tiempo y resulta ser lo suficientemente flexible para poder ser usado como electricidad (Power-to-Power), mezcla con el gas natural o metano sintético (Power-to-Gas) y combustible para celdas en el sector transporte (Power-to-Fuel) Ref [1]. En el año 2013 la cantidad total de hidrógeno utilizado fue de 7.2 EJ y hasta la fecha no ha sido usado como un vector energético, es decir, no ha sido transformado en ningún tipo de energía sino que ha sido usado como materia prima para la industria química y de refinación para transformación de materiales y creación de productos Ref [1]. De acuerdo con López Ortiz et al. [5] la tecnología de producción de hidrógeno más usada utiliza combustibles fósiles como materia prima ya que su generación, transmisión y distribución son tecnologías maduras y por lo tanto los costos asociados con ésta son menores comparados con los de otras técnicas de producción. Países como Alemania, Dinamarca, Noruega, Austria y especialmente Japón han apostado al hidrógeno como el combustible del futuro especialmente en el campo automotriz, al punto en que en Enero 2015 Toyota lanzó su primer automóvil de celda de hidrógeno comercial “Mirai”, lo que significa que se están dando los primeros pasos a una economía del hidrógeno, sin embargo una de las más grandes problemáticas para que ésta pueda consolidarse es la producción en masa del hidrógeno, ya que las tecnologías de producción actuales que son eficientes generan altas cantidades de dióxido de carbono y por otro lado, las tecnologías de generación limpias, como la electrólisis alcalina, son muy poco eficientes Ref [26].

Las celdas SOEC prometen ser una tecnología innovadora y eficiente para la producción de hidrógeno en masa sin rastro de carbono (o un bajo rastro del mismo) a razón de las altas temperaturas que usan, sin embargo se encuentran en una etapa de investigación y desarrollo porque aún son necesarias mejoras en el campo de los materiales para que soporten mayores esfuerzos mecánicos y térmicos y en los parámetros de operación para que operen en el óptimo punto de funcionamiento Ref [8].

En este trabajo se pretende optimizar termodinámicamente el electrolizador SOEC por medio del método de generación mínima de entropía para encontrar los parámetros de operación que reduzcan sus irreversibilidades y a consecuencia aumente su eficiencia. La optimización en ingeniería es fundamental porque también implica una reducción de los costos asociados a las tecnologías haciéndolas crecer en el mercado. Cuando esta optimización es enfocada en la termodinámica se le conoce como termoeconomía, la cual se basa en el principio que un proceso reversible es mucho más eficiente que uno irreversible, por lo que la reducción de las irreversibilidades es fundamental para que un proceso sea rentable en varios aspectos.

Este trabajo se divide en cuatro capítulos, el primero abarca una introducción de conceptos fundamentales en donde se explica que es el hidrógeno como vector energético y cual es su importancia para un futuro panorama en el campo de la energía, que es la economía del hidrógeno junto con sus elementos, cuales son los métodos actuales de generación de hidrógeno, qué es un electrolizador SOEC, cuál es su principio de funcionamiento, cómo funciona una planta de electrólisis a alta temperatura, se detallarán cuáles son los materiales utilizados en un electrolizador SOEC, la clasificación del mismo, si es soportado en ánodo, cátodo o electrolito, o si es una celda plana o tubular y al final de este capítulo se culmina con una explicación de la optimización termodinámica y su importancia en conjunto con la metodología de la generación mínima de entropía que es el tema principal de este trabajo.

En el capítulo II se generará el modelado de la celda SOEC, en primer lugar se comprende como funciona la celda desde el punto de vista energético para la producción de hidrógeno, posteriormente se procede a comprender los potenciales que están involucrados y se explican sus expresiones matemáticas y finalmente se genera el modelado termodinámico de la celda en donde se ve a ésta como un sistema termodinámico abierto en el que hay transferencia de masa y transferencia de energía y los potenciales previamente mencionados se expresan en términos del calor que generan con la finalidad de poder aplicarlos a la ecuación de generación de entropía. Finalmente se obtiene la expresión que representa a la generación de entropía de un electrolizador SOEC que será el punto clave para el análisis consecuente.

En el capítulo III se realiza el análisis de la celda desde diversos puntos de vista, en primer lugar se analizará cual es la mejor configuración de celda, si soportada en ánodo, cátodo o electrolito para poder guiar el análisis de entropía a la configuración elegida por lo que se considera cual configuración tiene menores pérdidas de potencial que se traducen en pérdidas de calor, una vez que se ha encontrado la configuración óptima se procede a la generación de entropía de la celda al variar dos parámetros, la temperatura y la porosidad, de esta forma en el Apéndice II y Apéndice III también se puede ver un análisis de como impacta el tamaño del poro y la fracción molar de vapor en los potenciales generados de la celda, posteriormente se genera el análisis de la generación mínima de entropía al ver cual temperatura de operación es la óptima para que el proceso sea mucho más eficiente y finalmente se describe cual es la importancia de las altas temperaturas en una celda SOEC y como impacta en el consumo de energía para electrólisis. En el capítulo IV se generan las conclusiones y los análisis de resultados.

Es importante mencionar que aún faltan muchos esfuerzos para que los electrolizadores SOEC sean una tecnología comercial y la optimización juega un papel clave para que sea posible, de esta forma es importante detallar que hasta la fecha no se han realizado análisis de optimización con la metodología de la generación mínima de entropía, por lo que este análisis es crucial para poder entender el comportamiento de la celda desde un punto de vista distinto.

# CAPÍTULO I ANTECEDENTES

## 1.1 EL HIDRÓGENO COMO VECTOR ENERGÉTICO

El hidrógeno es uno de los elementos más abundantes en el planeta Tierra y un vector energético flexible con potenciales aplicaciones en varias ramas del sector de la energía. A pesar de ser muy abundante en el planeta, siempre se encuentra como componente molecular y al ser un vector energético y no una fuente energética, es necesario aplicar energía para poder generarlo de forma pura Ref [4]. El hidrógeno por sí mismo no contiene carbono, al utilizarse en una celda de combustible o al ser quemado en un motor produce agua o vapor de agua como único producto final por lo que es considerado una tecnología ecológica, sin embargo puede tener un rastro de carbono importante que está determinado por la fuente energética primaria usada y por el proceso, asimismo ambos se deben de tomar en cuenta para poder cuantificar cual es el beneficio medioambiental. Las ventajas de usar al hidrógeno como vector energético son (Ref [1]):

- Reducción de las emisiones de CO<sub>2</sub> en procesos energéticos.
- Limitar el aumento de temperaturas globales en 2 °C para el 2050.
- Disminuir los contaminantes de aire y emisiones de ruidos que generan los combustibles fósiles.
- Generar beneficios en materia de seguridad energética al mantener una diversidad de mezcla de combustibles “Fuel mix” que permite la flexibilidad de fuentes de energéticas renovables.
- Permitir nuevas relaciones entre la oferta y la demanda energética de manera centralizada y descentralizada.
- Pueden descarbonizar la industria, la construcción y el transporte.
- En áreas remotas donde no hay acceso al suministro eléctrico el hidrógeno puede ofrecer energía a estas zonas al mismo tiempo que es libre de CO<sub>2</sub>.
- El hidrógeno puede ser almacenado en largos periodos de tiempo y en largas cantidades.

### 1.1.1) Economía del hidrógeno

Es un modelo económico-energético alternativo al uso de combustibles fósiles que usa al hidrógeno como vector energético principal y consta de: infraestructura (de acuerdo a sus aplicaciones), producción, distribución, almacenamiento, seguridad, códigos/estándares, validación tecnológica y educación energética. Se debate que para el año 2030 comience a establecerse la economía del hidrógeno a nivel mundial, a continuación se explicarán brevemente sus componentes más importantes:

#### • Aplicaciones del hidrógeno (Infraestructura)

##### a) Transporte

De acuerdo con Macário et al. [10], el transporte genera el 14% de emisiones de gases de efecto invernadero. Los FCEV son automóviles eléctricos que usan hidrógeno almacenado en un tanque presurizado con una celda de combustible para generar energía. Hoy se cuentan con 540 automóviles de H<sub>2</sub> que son proyectos de demostración. Si para el año 2050 se cuentan con 25% de celdas de combustible en la industria automotriz entonces se contribuiría con un 10% de reducción de emisiones de gases de efecto invernadero. Un mercado autosustentable puede alcanzarse entre 15 y 20 años después de la introducción de las primeras 10,000 celdas de combustible. Ref [1].

País/Región	FCEV actuales	FCEV esperados para 2020
Europa	192	350,000
Japón	102	100,000
Corea	100	50,000
Estados Unidos de América	146	20,000

Tabla 1 <sup>1</sup>

##### b) Industria

La industria química y de refinación utilizan aproximadamente 7.2 EJ de hidrógeno por año. Alrededor del 48% es producido por gas natural, 30% es producido por petróleo, 18% por carbón y el 4% por procesos de electrólisis. Al juntar las cantidades de CO<sub>2</sub> emitidas al año se tienen 500 Mt de CO<sub>2</sub>.

##### c) Tecnología de celdas de combustibles en edificios

La cogeneración de electricidad y calor de las celdas de combustible permite que el calor de desecho que se produce en la generación de electricidad sirva para propósitos de calefacción. Esto puede aumentar la eficiencia energética total en el sector de edificios. Ref [1].

<sup>11</sup> Fuente: Weeda et al. (2014), Towards a Comprehensive Hydrogen Infrastructure for Fuel Cell Electric Cars in View of EU GHG Reduction Targets;

#### d) Integración a las energías renovables variables (VRE)

Los activos del VRE que se introduzcan a un sistema energético incrementan su flexibilidad operacional. Lo anterior implica la necesidad de almacenar energía que no es necesaria en el momento y lugar de la generación o transformarla en otro tipo de energía que puede ser usada en otros sectores. Ref [1]. El hidrógeno tiene varias aplicaciones dentro del VRE:

-Power-to-Power (P-P)-La electricidad es transformada a hidrogeno (electrólisis) y es almacenada debajo de la tierra o en un tanque presurizado, posteriormente es electrificado cuando se necesite con una celda de combustible o una turbina de gas de hidrógeno.

-Power-to-Gas (P-G)-La electricidad es transformada en hidrógeno (electrólisis) y después es mezclado en la red del gas natural para formar gas natural enriquecido con hidrógeno o es transformado en metano sintético.

-Power-to-Fuel (P-Fu)-Electricidad se transforma en hidrógeno y se usa como combustible para el transporte.

-Power-to-feedstock (P-Fe)-La electricidad es transformada en hidrógeno y luego usado como materia prima.

#### • Transporte y distribución del hidrógeno (T&D)

Las opciones para el T&D de hidrogeno son:

1. Transporte gaseoso de hidrogeno en camión.
2. Transporte líquido de hidrogeno en camión.
3. Bombear hidrógeno gaseoso por medio de tuberías.

#### • Formas de producción de hidrógeno

##### a) Centralizada

El hidrógeno se genera en una central y es distribuido al lugar donde es requerido y se minimizan los costos de la generación de hidrogeno pero la distribución y transmisión elevan el costo final.

##### b) Distribuida/Descentralizada

El hidrógeno se genera en el lugar en donde se va a consumir y los costos de T&D son minimizados pero la producción a pequeña escala adiciona costos a la generación de hidrógeno.

Para saber cual es la configuración óptima es necesario tomar en cuenta factores geográficos, fuentes de producción de hidrógeno, infraestructura de T&D, distancia desde el sitio de producción de hidrógeno hasta el sitio de utilización y su demanda.

#### • Estaciones de servicio de combustible

Las estaciones de servicio son un elemento crítico para el mercado automotriz de FCEV porque son las encargadas de suministrar el hidrógeno al usuario. Existen estaciones de producción centralizada y de producción descentralizada. Ref [1] y Ref [9]. Existen riesgos asociados a la inversión en estas estaciones por el alto capital y los costos operacionales porque tendrán un muy bajo uso (under-utilization) durante el desarrollo del mercado de vehículos FCEV. Esto puede llevar a un flujo monetario negativo entre 10 y 15 años llamado valle de la muerte.

#### • Almacenamiento

Los sistemas de almacenamiento energéticos pueden ser clasificados por su tamaño en cuanto a su capacidad energética (MWh) y por la duración de descarga (horas) y su importancia es fundamental para la flexibilidad del hidrógeno como vector energético.

### 1.1.2) Métodos de producción de hidrógeno

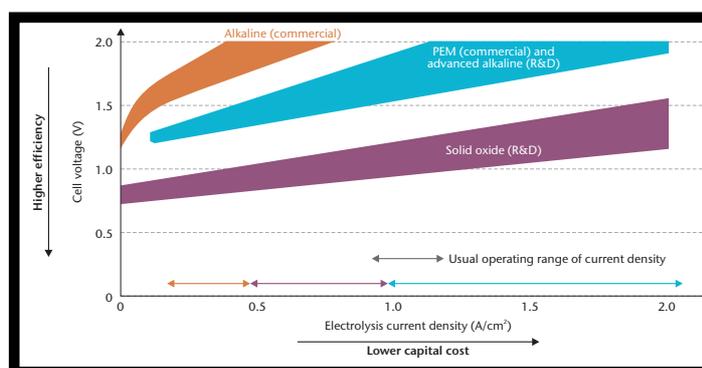
Todd et al. [4] menciona que el hidrógeno puede ser producido por materias primas como combustibles fósiles (gas natural y carbón) y fuentes renovables (biomasa y agua) que pueden obtener su energía para su producción de otras fuentes renovables. Cada tecnología de producción de hidrógeno esta en una diferente etapa de desarrollo. La forma de producción de hidrógeno esta influenciada por la disponibilidad local de la materia prima, la madurez de la tecnología a emplear, las aplicaciones en el mercado, la demanda del hidrógeno en el mismo y asuntos relacionados con las políticas y costos. Las materias primas utilizadas son las mostradas en la *Tabla 6*.

Materia Prima	Método
Algas	Utilizan en métodos fotosintéticos para producción de hidrógeno.
Gas	El gas natural o el biogas pueden producir hidrógeno con métodos como la reformación de vapor y oxidación parcial.
Petróleo	El hidrógeno es producido con la reformación de vapor u oxidación parcial de combustibles fósiles o aceites renovables.
Carbón	El hidrógeno puede ser producido a parte del carbón con la tecnología de gasificación.
Madera	Se puede obtener hidrogeno de biomasa con la tecnología de la pirólisis.
Electricidad	Electrólisis del agua de fuentes renovables
Alcoholes o derivados de etanol y metanol derivado de gas y biomasa	-

*Tabla 2*<sup>2</sup>

El método más limpio para poder generar hidrógeno es la electrólisis y las celdas de óxido solido para electrólisis (SOEC) han atraído gran interés ya que presentan mayores eficiencias en comparación con los métodos convencionales de electrólisis a baja temperatura Ref [1] y Ref [6]. Actualmente los métodos de producción de hidrógeno comerciales necesitan del uso de combustibles fósiles.

<sup>2</sup> Fuente: International Energy Agency, *Hydrogen Production and Storage*, 2006. p 6.



*Diferentes métodos de electrolisis*  
*Esquema 1<sup>3</sup>*

En el Esquema 1 se observa que las celdas de óxido sólido son las que muestran mayor eficiencia al usar menores voltajes de celda y menores costos de capital a diferencia de la tecnología PEM y la alcalina.

### Producción de hidrógeno por combustibles fósiles

#### a) Gas natural

El hidrógeno puede ser producido por gas natural con la siguientes técnicas: Reformación de vapor (Reformación de vapor de metano-SMR), Oxidación parcial (POX), Reformación autotérmica (ATR).

#### b) Carbón

Hidrógeno puede ser producido por carbon (IEA Ref [6]) por procesos de gasificación en altas temperaturas. La reacción es endotérmica, calor adicional es requerido. El monóxido de carbono es convertido a CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub> por la reacción de distribución de agua y gas. Es una tecnología madura pero mas compleja que producir hidrogeno del gas natural y los costos del hidrogeno son mayores.

### Hidrogeno por separación del agua

La electrolisis es el proceso en el que el agua es separada en H<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> por medio de energía eléctrica, la cual decrementa con la temperatura, por lo tanto un proceso de electrolisis de alta temperatura es preferible cuando el calor esta disponible como calor de residuo de otros procesos Ref [6]. Existen electrolizadores de baja temperatura (alcalino y PEM) y de alta temperatura (SOEC). Los de baja temperatura tienen bajas eficiencias debido a que consumen grandes cantidades de energía eléctrica Ref [27].

#### a) Electrolisis alcalina

Los electrizadores alcalinos usan solución acuosa cáustica (KOH) como electrolito que circula por las celdas electrolíticas. Éstos son adecuados para aplicaciones estacionarias donde las presiones son de hasta 25 [Bar].

#### b) Electrolisis con electrolito de membrana polimerica (PEM) Ref [6].

Los electrolizadores PEM tienen un electrolito sólido de membrana polimérica ácida. Pueden ser diseñados para presiones de operación de varios cientos de bares y son adecuados para aplicaciones móviles y estacionarias. Su desventaja es la vida limitada de las membranas y su ventaja es un alto rango de operación.

#### c) Electrolisis a alta temperatura

Este procedimiento esta basado en la tecnología de celdas de combustible de altas temperaturas Ref [6], Ref [11]. La energía eléctrica necesaria para separar agua a 1000 °C es menor que la de la electrolisis a 100 °C. Los electrolizadores de alta temperatura (700-1000 °C) operan con mayores eficiencias que un electrizador de baja temperatura y un ejemplo es el electrolizador de óxido sólido (SOEC). Actualmente se están desarrollando sistemas en donde la electricidad consumida por los electrizadores puede ser remplazada por calor de fuentes geotérmicas, solares o de gas natural, reduciendo el consumo de electricidad.

#### d) Fotoelectrolisis (Fotólisis)

Es el proceso por el que la luz es usada para separar agua directamente en hidrógeno y oxígeno.

#### e) Producción Fotobiológica (Biofotólisis)

Esta basada en dos pasos, la fotosíntesis y la producción de hidrógeno catalizada por hidrogenasas. Puede ser producido por algas verdes o cianobacterias, sin embargo es indispensable investigaciones adicionales en el campo de ingeniería genética y metabólica para realizar el proceso en bioreactores grandes.

<sup>3</sup> Fuente: IEA data; Decourt et al. (2014), *Hydrogen-Based Energy Conversion, More than Storage: System Flexibility*

#### f) Descomposición a alta temperatura

La descomposición del agua a alta temperatura ocurre a 3000 °C. A esta temperatura, 10% del agua es descompuesta y el 90% puede ser reciclada. Para reducir esta temperatura, otros procesos sugeridos son:

- 1.-Ciclos termoquímicos
- 2.-Sistemas híbridos con descomposición térmica y electrolítica.
- 3.-Descomposición catalítica de agua, separación con membrana cerámica.
- 4.- Descomposición plasma química del agua.

#### g) Separación termoquímica del agua

Es la conversión de agua en H<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> por una serie de reacciones químicas y este proceso ha sido conocido por los pasados 25 años. Un ejemplo de un proceso termoquímico es el ciclo de yodo con sulfuro. En este proceso existen problemas relacionados con la corrosión y el manejo de este tipo de materiales.

#### h) Hidrogeno por Biomasa

La IEA Ref [6] menciona que este proceso es similar al de gasificación de carbono.

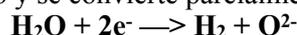
## 1.2 ELECTROLIZADOR SOEC

Li et al. [12] demostraron que los electrolizadores de celdas de óxido sólido, SOEC (Solid Oxide Electrolyzer Cell) son electrolizadores que operan en modo regenerativo de una celda de combustible SOFC (Solid Oxide Fuel Cell) para realizar la electrólisis del agua a alta temperatura usando un electrolito de óxido sólido y con altas eficiencias de operación. De acuerdo con Brisse et al. [13] las celdas SOEC operan a muy altas temperaturas (entre 700-1000 °C) lo cual es una gran ventaja porque el hidrógeno puede ser producido con una tasa de reacción química mayor, condiciones cinéticas electroquímicas y termodinámicas más favorables y con un menor requerimiento de electricidad a comparación de la electrólisis convencional a baja temperatura, de esta forma el proceso de la electrólisis es endotérmico, lo que implica que consume calor y combinado con las altas temperaturas de operación casi no se produce calor de desecho y por lo tanto tiene una eficiencia mucho mayor comparada con los métodos de electrólisis de baja temperatura. Por su alta capacidad de producción y bajo uso de electricidad es una de las tecnologías más prometedoras para producir hidrógeno en masa y sin emisiones de dióxido de carbono. Investigación en el campo de los materiales para que soporten altas temperaturas, esfuerzos térmicos y mecánicos así como mejoras en los parámetros de operación son necesarios para que esta tecnología sea factible comercialmente. Otra aplicación que tienen estas celdas es la generación de electrólisis combinada y por lo tanto la creación de combustibles sintéticos baratos que también pueden ser usados en la industria automotriz, sin embargo en este trabajo sólo nos enfocaremos en su aplicación para la generación de hidrógeno puro.

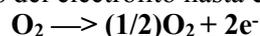
### Principio de funcionamiento de SOEC

El funcionamiento de una celda SOEC se muestra en el *Esquema 2* de acuerdo a lo establecido por Meng et al. [14]. Aquí se describe el funcionamiento de una celda SOEC plana la cual consiste en dos electrodos porosos (ánodo y cátodo) y un electrolito sólido. El proceso de electrólisis parte de que vapor de agua es suministrado al cátodo poroso de la celda y un potencial eléctrico es aplicado en los electrodos para la separación del vapor de agua, en donde sus moléculas son disociadas en gas de hidrógeno y iones de oxígeno en la interfaz cátodo - electrolito, posteriormente los iones de oxígeno son transportados por el electrolito sólido hacia el ánodo y después son oxidados en moléculas de oxígeno. El hidrógeno producido puede ser recolectado del canal de flujo del cátodo. Normalmente el uso de reactivos es del 50-70%. Las reacciones químicas que rigen su funcionamiento son:

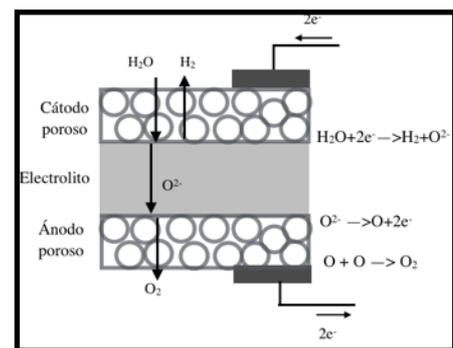
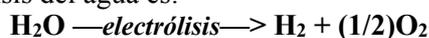
1. Vapor se suministra al cátodo poroso y se convierte parcialmente en hidrógeno:



2. Iones de oxígeno se conducen a través del electrolito hasta el ánodo:



3. La reacción total de la electrólisis del agua es:

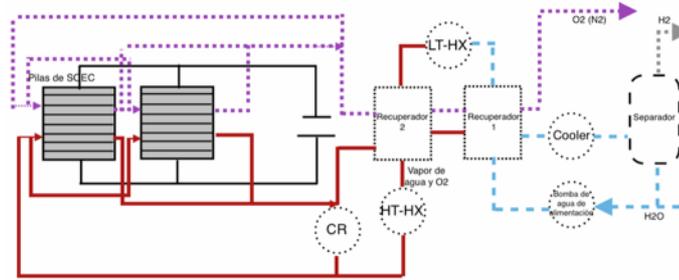


*Esquema 2* <sup>4</sup>

<sup>4</sup>Meng Ni, Michael K.H. Leung, Dennis Y.C. Leung, Parametric study of solid oxide steam electrolyzer for hydrogen production, Department of Mechanical Engineering.

### Planta de electrólisis a alta temperatura con SOEC.

Buttler et al. [15] describieron una planta de electrólisis de alta temperatura que consiste en un conjunto de celdas SOEC (planas) apiladas y conectadas en serie e interconectadas por placas de acero inoxidable que separan una celda de otra. En el sistema, las pilas de SOEC son acomodadas en paralelo y el vapor de agua de entrada fluye a través de las celdas también en paralelo. Parte del vapor de agua, que es un producto caliente, es reciclado (en un compresor) en el sistema de alta temperatura para mantener condiciones de reducción en el cátodo y evitar la reoxidación del níquel en óxido de níquel. Por el límite de utilización del reactivo, la mezcla resultante de vapor e hidrógeno a la salida del cátodo es separada por condensación del agua y el gas resultante rico en hidrógeno tiene que ser enfriado y esto es logrado con un contraflujo con el agua de suministro del sistema, al mismo tiempo que estos productos gaseosos que dejan el sistema de alta temperatura son usados para calentar el agua de suministro. En el *Esquema 3* se puede observar los componentes de una planta de electrólisis de alta temperatura con SOEC:



*Esquema 3*<sup>5</sup>

### Pasos para calentar el agua de suministro

En el diagrama anterior se visualizan los pasos para aumentar la temperatura del agua de suministro en una planta de electrólisis de alta temperatura, a continuación este diagrama se explicará con mayor detalle:

1. El agua fría de suministro es precalentada en un intercambiador de calor de baja temperatura con productos calientes del sistema de HTE (recuperador 1).
2. Es precalentada y evaporada con calor externo con un intercambiador de calor de baja temperatura.
3. Posteriormente son supercalentados por los productos calientes que dejan el sistema de electrólisis de alta temperatura (recuperador 2). Al suplir agua en forma de vapor, parte de la energía total de demanda de la reacción de electrólisis es dada por el calor latente de la evaporación, y la energía eléctrica es remplazada exergéticamente por un valor bajo de calor a la temperatura de agua hirviendo que es una de las mayores ventajas de este sistema de electrólisis de alta temperatura.
4. Por las pérdidas exergéticas del intercambiador de calor y la diferencia de capacidad calorífica del vapor de suministro y de los productos del sistema, el vapor tiene que ser supercalentado en un intercambiador de calor de alta temperatura para alcanzar la temperatura interna del sistema que es de 700-799°C. El calor de alta temperatura es suministrado por una fuente de calor externa o un calentador eléctrico.

Adicionalmente calor de fuentes de alta temperatura pueden ser integradas directamente en el proceso de electrólisis de alta temperatura por el ánodo con una corriente de oxígeno calentado. Integrando un intercambiador de calor dentro de una celda SOEC es también posible. Otras fuentes de alta temperatura pueden ser reactores nucleares de cuarta generación, después del intercambiador de calor intermedio o fuentes renovables como paneles solares o fuentes geotérmicas.

### Materiales de una celda SOEC.

#### • Electrolito

El más común es un conductor iónico de  $ZrO_2$  dopado con 8 mol% de  $Y_2O_3$  llamado yttria estabilizado con zirconia (YSZ). Éste presenta una gran conductividad iónica así como estabilidad térmica cuyas temperaturas de operación son de 800-1000 °C. Otros materiales pueden ser Scandia estabilizada con zirconia (ScSZ), electrolitos basados en ceria (estructura fluorita) o lantano con galato (LSGM, son estructura perovskita).

<sup>5</sup> Alexander Buttler, Roman Koltun, Romano Wolf, Hartmut Spliethoff. A detailed techno-economic analysis of heat integration in high temperature electrolysis for efficient hydrogen production

- Cátodo

El material más usado es un cermet poroso compuesto de YSZ y níquel metálico. Otra alternativa de materiales también usados son Samaria dopado con ceria (SDC) con nanopartículas de níquel dispersado, compuestos de titanato/ceria o material perovskita con lantano-estroncio-cromo-manganita (LSCM).

- Ánodo

El material más común es el compuesto lantano-estroncio-manganita (LSM/YSZ). Otros materiales han sido  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_3$  (LSF) y  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$  (LSCo), lantano-estroncio-cobalto-ferrita (LSCF) y lantano-estroncio-cobre-ferrita (LSCuF), materiales basados en niquelato como  $\text{Nd}_2\text{NiO}_4$  o  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_6$  (SFM) perovskita.

Otros materiales han sido probados para las celdas SOEC y actualmente se sigue un proceso de I&D para búsqueda de materiales que sean resistentes a esfuerzos térmicos y mecánicos, que tengan buena conductividad para reducir el sobrepotencial ohmico y que sean baratos. La ventaja de esta tecnología es que los materiales usados son los llamados no-preciosos por lo que su precio es admisible, sin embargo para que pueda ser comercializada es importante que su precio sea aun menor. Estos materiales se han basado en los documentos escritos por Meng et al. [16], Buttler et al. [15], Qingshan et al. [17] y Xiaoyu et al. [18].

### Modos de operación de una celda SOEC.

Existen tres modos de operación que pueden ser distinguidos en un sistema de electrólisis a alta temperatura y que han sido explicados por Brisse et al. [13] y por Petipas et al. [19]:

#### Modo termoneutral

Opera en equilibrio térmico cuando la energía eléctrica de entrada es igual a la entalpía de reacción. En ese caso la temperatura de los gases de salida es igual a la temperatura del vapor de entrada y la eficiencia de conversión de energía eléctrica a hidrógeno es 100%. En este modo, la entalpía necesaria para separar el agua iguala al calor generado por las pérdidas en la celda. A una temperatura típica de operación de SOEC (900-950 °C), el voltaje termoneutral es alrededor de 1.29 V.

#### Modo exotérmico

La energía eléctrica de entrada excede la entalpía de reacción y corresponde a una eficiencia eléctrica debajo de 100%. Operar en modo exotérmico (con sobrepotenciales moderados) puede presentar algunas ventajas, como por ejemplo en granjas eólicas durante condiciones de mucho viento y no demanda eléctrica. A pesar que la eficiencia eléctrica será menor, grandes cantidades de corriente pueden ser obtenidas y por lo tanto la tasa de producción hidrógeno será mayor.

#### Modo endotérmico

La energía eléctrica de entrada se encuentra por debajo de la entalpía de reacción lo que implica un voltaje de celda debajo del modo termoneutral (< 1.3 V). Calor debe de ser suministrado al sistema para mantener la temperatura. En este modo la eficiencia de conversión de energía eléctrica a  $\text{H}_2$  se encuentra arriba de 100%. En modo endotérmico el sistema requiere menos electricidad y por lo tanto obtiene mayores eficiencias, pero el gas de entrada debe de ser precalentado a la temperatura de operación.

### Soportado en Ánodo, Cátodo o Electrolito

Un SOEC puede estar soportado en ánodo, cátodo o electrolito. Lo anterior son características geométricas ya que al estar la celda soportada en alguno de estos tres componentes implica que su grosor aumenta en esta sección. Meng et al. [14].

#### III.IV.V.I.I) Soportada por electrolito

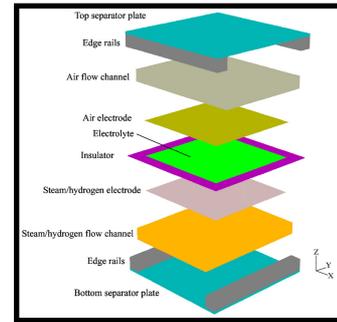
Una de las pérdidas más importantes en la celda es por el sobrepotencial ohmico que sólo se encuentra en el electrolito porque los electrodos tienen buena conductividad y es casi nulo. Este sobrepotencial limita el funcionamiento de la celda y es proporcional al grosor del electrolito. Esta configuración es poco usada.

#### III.IV.V.I.II) Soportada por ánodo/cátodo

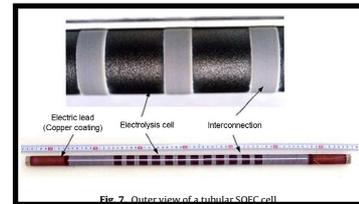
Las celdas soportadas por ánodo o cátodo resultan ser las más usadas ya que el sobrepotencial ohmico es aproximadamente nulo en esta configuración por tener un electrolito muy delgado y este sobrepotencial es la mayor pérdida en las celdas SOEC. En las celdas soportadas por electrodos, el grosor del electrolito puede ser decrementado a 10-20  $\mu\text{m}$ , por otro lado, en estas configuraciones se toman en cuenta el sobrepotencial de concentración y de activación que únicamente se encuentran presentes en los electrodos.

### Celdas planas y cilíndricas

Ferguson et al. [20] y Meng et al. [16] explican las diferentes configuraciones de celdas que se pueden encontrar. Casi todos los diseños están basados en tecnología plana, que es la más usada tanto en SOEC como en SOFC, sin embargo, diseños innovadores han sido también propuestos. Doenitz y Erdle fueron los primeros en proponer una configuración tubular para aplicaciones de SOEC. Esta configuración tubular está compuesta por 12 celdas de electrólisis conectadas en serie. Con este diseño tuvieron una tasa de producción de hidrógeno de 6.9 N i/h a 15.6 V, 1.72 A y 950 °C y una eficiencia de 77%. Otra opción más innovadora es la configuración microtubular, la cual presenta muchas ventajas comparada con el diseño tradicional ya que hay una mayor densidad energética por unidad de volumen, menores tiempos de arranque y de apagado y sellados más fáciles y por su resistencia a los ciclos térmicos menor daño de ciclo-redox. Sin embargo su funcionamiento es menor en comparación con los estándares en los SOEC planos.



**Celda Plana**<sup>6</sup>



**Celda cilíndrica**<sup>7</sup>

### 1.3 OPTIMIZACIÓN TERMODINÁMICA

A partir del libro escrito por Bejan [24] titulado *Entropy Generation Minimization*, la optimización termodinámica es un método que combina los conceptos básicos de transferencia de calor, mecánica de fluidos y termodinámica con la finalidad de optimizar procesos y dispositivos reales (irreversibles) que están sujetos a constantes de tiempo y forma finitas. El concepto de optimizar ha tenido una gran importancia en una gran variedad de procesos y disciplinas en la actualidad a razón de que se pueden disminuir tiempos, pasos o irreversibilidades que conllevan a la reducción de gastos.

La generación mínima de entropía (también conocida como termodinámica de tiempo finito u optimización termodinámica en ingeniería) es el método que incluye el modelado y la optimización de dispositivos reales que deben sus imperfecciones termodinámicas a las irreversibilidades en transferencia de calor, de masa y de transporte de fluidos, de esta forma la optimización está sujeta a variables físicas (palpables, visibles) que son responsables de las irreversibilidades de la operación de los dispositivos. La optimización de modelos nos da un concepto abstracto de la generación de entropía, específicamente cuanta y donde está siendo generada, como fluye y como impacta en el desempeño termodinámico. La entropía ha sido un concepto difícil de poder explicar, por lo que Cengel [27] lo describe como una medida de desorden o aleatoriedad molecular, por lo que cuando un sistema es “más desordenado” las posiciones de las moléculas son menos predecibles y por consiguiente la entropía aumenta, sin embargo lo que es de interés para aplicaciones de ingeniería es la diferencia y generación de entropía junto con lo que puede ocasionar.

Un sistema reversible no genera entropía, mientras que un sistema irreversible (real) lo hace y entre más irreversibilidades, más entropía es generada y por consiguiente disminuye la eficiencia del proceso. La finalidad la generación mínima de entropía es el manejo de las irreversibilidades para poder hacer más óptimo un proceso o un dispositivo.

#### Generación de entropía

El signo de desigualdad es un recordatorio que el cambio de entropía de un sistema durante un proceso irreversible siempre es mayor a la transferencia de entropía. Es decir, alguna entropía es generada en un proceso irreversible y esta generación se debe a la presencia de irreversibilidades. La entropía generada en un proceso es llamada “Generación de entropía” y se denota por  $S_{gen}$ . La diferencia entre el cambio de entropía de un sistema y la transferencia de entropía es igual a la generación de entropía. La generación de entropía siempre es una cantidad positiva o cero. Su valor depende del proceso, por lo tanto no es una propiedad del sistema. En ausencia de transferencia de entropía (proceso reversible) el cambio de entropía de un sistema es igual a la generación de entropía. A continuación se muestra la ecuación de la generación de entropía para un sistema abierto:

$$S_{gen} = \frac{ds}{dt} - \frac{\dot{Q}}{T} + \sum_{out} \dot{m}s - \sum_{in} \dot{m}s \geq 0 \quad (1.1)$$

<sup>6</sup> Herring Stephen, *Progress in high temperature electrolysis for hydrogen production planar SOEC technology*, Idaho Laboratory

<sup>7</sup> R. Hino, K. Haga, H. Aita, K. Sekita, *Nucl. Eng. Des.* 233 (2004) 363–375.

En ausencia de cualquier transferencia de calor, el cambio de entropía solo se debe a las irreversibilidades y su efecto es siempre incrementar la entropía. La entropía es una propiedad extensiva, por lo que la entropía total de un sistema es igual a la suma de entropía de las partes del sistema. Ningún proceso real es reversible, por lo que la entropía del universo está incrementando constantemente. El proceso es más irreversible entre más entropía es generada durante el proceso. Ninguna entropía es generada en los procesos reversibles ( $S_{gen}=0$ ). El cambio de entropía de un sistema puede ser negativo en un proceso pero la generación de entropía no. Las cosas en la naturaleza cambian hasta que llegan a un equilibrio. El principio de incremento de entropía dicta que la entropía de un sistema aislado aumenta hasta que alcanza un valor máximo y el sistema ha alcanzado un estado de equilibrio.

$S_{gen}>0$  irreversible  
 $S_{gen}=0$  reversible  
 $S_{gen}<0$  imposible

Una problemática del electrolizador SOEC que no permite que pueda ser comercialmente activa son las irreversibilidades que posee en forma de sobrepotenciales que reducen la eficiencia total del sistema, por lo que al tratarlo como un sistema termodinámico abierto, se puede cuantificar la entropía generada en el proceso para posteriormente poder reducirla por medio de los parámetros de operación de la celda y encontrar su punto óptimo de funcionamiento. A continuación se explicará el modelado del electrolizador.

# Capítulo II. Modelado de SOEC

## 2.1 COMPORTAMIENTO DEL ELECTROLIZADOR

En este capítulo se generará el modelado de la celda SOEC, por lo que se tomarán en cuenta los voltajes generados en el electrolizador y se cuantificarán en forma de calor para poder adaptar el modelo a la ecuación de generación de entropía. De esta forma, electrolizador se trata como un sistema termodinámico abierto, en el que hay transferencia de calor y transferencia de masa.

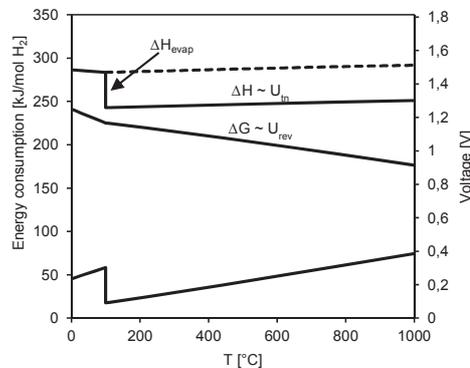
Buttler et al. [15] explica que la máxima energía térmica de entrada  $Q$  para electrólisis esta dada por la termodinámica de la electrólisis de la reacción del agua basado en el cambio de entalpía de reacción  $\Delta H$  y de la energía libre de Gibbs  $\Delta G$ :

$$Q = \Delta H - \Delta G$$

$\Delta H$ : Cambio de entalpía, es una medida de la demanda mínima de energía para la reacción de electrólisis.

$\Delta G$ : El cambio de la energía libre de Gibbs es igual a la energía eléctrica mínima que debe de ser suministrada para que la reacción de electrólisis se lleve a cabo.

La dependencia de la energía total de consumo  $\Delta H$  y la parte eléctrica  $\Delta G$  y la térmica  $Q$  con la temperatura en una celda ideal se muestra en la siguiente figura:



*Demanda de energía total ( $\Delta H$ ), térmica ( $Q$ ) y eléctrica ( $\Delta G$ ) y voltaje de un proceso de electrólisis en función de la temperatura*  
Esquema 4<sup>8</sup>

## 2.2 MODELADO DE POTENCIALES

Como se puede ver en la imagen, la energía eléctrica demandada en el proceso de electrólisis  $\Delta G$  disminuye cuando la temperatura se incrementa, mientras que la demanda de energía térmica  $Q$  se incrementa. Como resultado, la energía total de consumo  $\Delta H$  incluyendo el calor de vaporización varía entre 283.5 y 291.6 kJ/mol  $H_2$  en un rango de temperaturas entre 0-1000 °C. Por lo tanto al aumentar la temperatura, la energía eléctrica puede ser remplazada con energía térmica con un valor menor exergético, que es la motivación para integrar calor a alta temperatura en un sistema de electrólisis. El voltaje mínimo para que la electrólisis se lleve a cabo en una celda reversible en donde el calor es suministrado externamente se le conoce como voltaje de celda reversible ( $V_{rev}$ ) que es directamente proporcional al cambio en la energía libre de Gibbs:

$$V_{rev} = \frac{\Delta G}{zF} \quad (1.2)$$

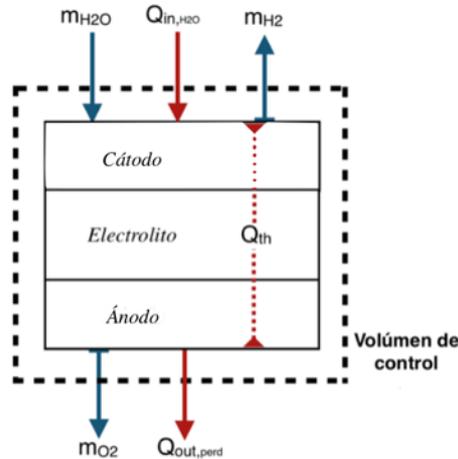
$V_{rev}$  se encuentra en el rango de 1.24-0.91 [V] a una temperatura de 0-1000 °C decrementando con la temperatura. Por irreversibilidades internas de la generación de calor, el voltaje real de operación de la celda es mayor. El voltaje de operación celda ( $V_{op}$ ) puede ser expresado como la suma del voltaje reversible  $V_{rev}$  y los sobrepotenciales existentes en la celda.

$$V_{op} = V_{rev} + V_{act} + V_{ohm} + V_{con} \quad (2.2)$$

<sup>8</sup> Alexander Buttler, Roman Koltun, Romano Wolf, Hartmut Spliethoff, A detailed techno-economic analysis of heat integration in high temperature electrolysis for efficient hydrogen production, TU München, Lehrstuhl für Energiesysteme, 2014

## 2.3 MODELO TERMODINÁMICO

El electrolizador SOEC se modela como un sistema termodinámico abierto, en el cual hay transferencia de masa (vapor de agua, gas de hidrógeno en el cátodo y oxígeno en el ánodo) y transferencia de calor, que se encuentra presente en el calor latente del vapor y en los voltajes existentes en la celda.



Volumen de control de SOEC

Esquema 5

En el *Esquema 5* se muestra el volumen de control de la celda, en donde se observa la transferencia de masa de vapor de agua que ingresa al cátodo y el flujo másico de gas de hidrógeno obtenido por la reacción de electrólisis que sale del mismo, así como el flujo másico de oxígeno que sale del ánodo como producto también de la reacción de electrólisis. De esta forma, calor ingresa como calor latente del vapor de agua y también sale de la celda a razón de las pérdidas, sin embargo como es una reacción endotérmica, las pérdidas caloríficas son casi despreciables y  $Q_{th}$  es el calor utilizado por la reacción de electrólisis junto el calor que es producido por las irreversibilidades (sobrepotenciales) de la celda. Por lo tanto la generación de entropía de la celda, de acuerdo con la ecuación general de generación de entropía para sistemas abiertos es:

$$S_{gen} = -\frac{Q_{th}}{T} - S_{H_2O}^f + S_{H_2}^f + \frac{1}{2} S_{O_2}^f - \Delta S_{H_2O} + \Delta S_{H_2} + \frac{1}{2} \Delta S_{O_2} \quad (2.3)$$

La relación de  $Q_{th}$  con los voltajes de la celda es obtenida por la ecuación propuesta por Mingyi et al. []:

$$Q_{th} = zF \left( \frac{V_{th}(T) - V_{op}(J,T)}{\eta_{th}} \right) \quad (2.4)$$

En donde el voltaje termoneutral ( $V_{th}$ ) está relacionado con el calor latente que ingresa a la celda con el vapor de agua y es el voltaje en donde el calor producido por las irreversibilidades de la celda y el calor consumido por la reacción de electrólisis es igual, es el modo de operación normal en un electrolizador SOEC, el voltaje de operación ( $V_{op}$ ) es aquel que toma en cuenta el voltaje necesario para que el proceso de la electrólisis se lleve a cabo más el voltaje producido por las irreversibilidades de las celdas y las pérdidas de calor en la celda ( $Q_{out,perd}$ ) se consideran despreciables. El voltaje termoneutral se modela mediante la siguiente expresión:

$$V_{th}(T) = \frac{\Delta H}{zF} \quad (2.5)$$

Para el modelado del voltaje de operación ( $V_{op}$ ) Eq. (2.2), se toma en cuenta el de voltaje reversible, el sobrepotencial ohmico, el sobrepotencial de activación y el sobrepotencial de concentración. A continuación se dará una breve explicación de cada uno, si se desea profundizar el tema, ver el Apéndice I.

a) Potencial reversible/equilibrio ( $V_{rev}$ )

Es el voltaje necesario para que la reacción de electrólisis se lleve a cabo y en condiciones de equilibrio se representa mediante la ecuación 1.2, sin embargo cuando hay condiciones de desequilibrio, las presiones parciales en condiciones de equilibrio deben de ser remplazadas por sus valores reales. El potencial reversible de la celda relacionado con las concentraciones reales en desequilibrio está dado por la ecuación de Nerst y para celdas operadas con hidrógeno y oxígeno la ecuación de Nerst es Ref [15]:

$$V_{rev} = \frac{\Delta G(T)}{zF} - \left( \frac{RT}{zF} \right) \ln \left( \frac{x_{H_2} P \sqrt{x_{O_2} P}}{x_{H_2O} P} \right) \quad (2.6)$$

d) Sobrepotencial de activación ( $V_{act,m}$ )

El sobrepotencial de activación es una medida de la actividad de los electrodos porque representan el sobrepotencial necesario para que la relación electroquímica se lleve a cabo y esta controlado por la cinética de los electrodos en la superficie. Este sobrepotencial es directamente proporcional a la barrera de activación que debe de sobrepasar por las especies reactivas para que la reacción electroquímica se lleve a cabo. La ventaja de usar celdas de alta temperatura como SOEC y SOFC es que la reacción de los electrodos al estar sometidos a altas temperaturas (600-800 °C) es muy rápida por lo tanto los sobrepotenciales por activación son mucho menores Ref. [16]:

$$V_{act,m} = \frac{RT}{F} \sinh^{-1} \left( \frac{J}{2j_{0,m}} \right) \quad (2.7)$$

c) Sobrepotencial ohmico ( $V_{ohm}$ )

El sobrepotencial ohmico ocurre tanto en el cátodo, ánodo, materiales que interconectan y en el electrolito. Esta pérdida se debe a la resistencia al flujo de los electrones en los electrodos así como de los iones en el electrolito, sin embargo como los electrodos tienen una muy buena conductividad, el sobrepotencial ohmico es ignorado en esta parte y sólo se toma en cuenta en el electrolito y es la pérdida más grande en la celdas. De acuerdo con Butler et al. [15] una forma de poder obtener el sobrepotencial ohmico es por medio de una ecuación semiempírica de Ferguson, en donde tampoco se considera la resistencia de los electrodos por su alta conductividad y depende del grosor del electrolito:

$$V_{ohm} = 2.99 \cdot 10^{-5} J \cdot L \cdot \exp \left( \frac{10300}{T} \right) \quad (2.8)$$

b) Sobrepotencial de concentración ( $V_{conc,i}$ )

Hernandez-Pacheco et al. [21] menciona que el sobrepotencial de concentración es causado por la resistencia al transporte de las especies reactivas al acercarse al sitio de reacción (sitio de frontera triple) y al transporte de las especies producto que se alejan de este sitio y la caída de voltaje se debe a la generación de gradientes de concentración en la celda. El combustible es consumido en la interfaz del electrodo-electrolito y por consiguiente la concentración de gas disminuye en los sitios de reacción y es una pérdida importante cuando se utilizan altas densidades de corriente y pequeñas concentraciones de combustible ( $\geq 80\%$  de uso de combustible). Los factores a tomar en cuenta para el cálculo de este sobrepotencial son la solución y disolución de reactivos y productos y la difusión de gases en los electrodos porosos Ref [23].

El transporte de gases en los electrodos porosos es por medio de difusión y por convección con el principio del flujo viscoso de Darcy. Ref [22] En una celda SOEC, el transporte por difusión es el dominante y el de convección puede ser ignorado. Para el cálculo de este sobrepotencial es necesario calcular el coeficiente de difusión efectivo que se basa en dos mecanismos de difusión: la difusión molecular (Interacción molécula-molécula) y la difusión de Knudsen (interacción molécula-poro). La difusión molecular es dominante cuando el tamaño del poro es mucho mayor que el camino libre medio de las moléculas y lo contrario ocurre para Knudsen. Los voltajes de concentración en el cátodo y en el ánodo de acuerdo con Ni et al. [25] son:

$$V_{conc,c} = \frac{RT}{zF} \ln \left( \frac{1 + \frac{JRTdc}{2FP_{H_2} D_{H_2O}^{eff}}}{1 - \frac{JRTdc}{2FP_{H_2O} D_{H_2O}^{eff}}} \right) \quad (2.9)$$

$$V_{conc,a} = \frac{RT}{zF} \ln \left( \sqrt{1 + \frac{RTJda}{D_{O_2}^{eff} P_{O_2} 4F}} \right) \quad (2.10)$$

Existen diferentes formas de poder calcular los sobrepotenciales y el voltaje reversible, sin embargo en el Apéndice I se pueden observar diferentes formas de poder calcular los sobrepotenciales y el voltaje reversible de acuerdo con varios autores y en este trabajo se compararon las diversas formas y se calcularon los errores relativos y absolutos y a partir de ese análisis se escogieron las ecuaciones escritas anteriormente.

Para la ecuación (2.3), las entropías de formación se obtuvieron por medio las tablas termodinámicas TAL y para la diferencia de entropía se calcularon con ayuda de los  $C_p$  (calor específico a presión constante) de los diferentes componentes de la reacción y sus temperaturas, usando como temperatura de referencia 298 [K].

Por lo tanto la ecuación de generación de entropía (2.3) se obtiene al sustituir  $Q_{th}$  con la ecuación (2.4) que se obtiene al mismo tiempo al sustituir en ella las ecuaciones de la (2.5) a la (2.10). La solución de esta ecuación se encuentra en el Apéndice I y fue resuelta por el software Mathematica y a partir de ella se generó el análisis de la celda SOEC.

La generación mínima de entropía es la derivada de la ecuación de generación de entropía con respecto de alguna variable que se desee optimizar y se iguala a cero y se resuelve para encontrar los valores óptimos que generen una menor cantidad de entropía, en este trabajo se derivará con respecto a la temperatura.

# Capítulo III. Análisis de SOEC

## 3.1 MEJOR CONFIGURACIÓN DE CELDA

*Soportado en ánodo, cátodo o electrolito*

Para poder aplicar la optimización termodinámica hay que encontrar en primer lugar cual es la mejor configuración de celda, si soportada en ánodo, cátodo o electrolito y una vez que se encuentre, el análisis de generación mínima de entropía será enfocado en este tipo de celda. Para poder determinar la mejor configuración se analizarán los sobrepotenciales (ohmico y concentración) de las mismas y aquella con un menor número de pérdidas será la más óptima. El sobrepotencial de activación es independiente al grosor de las celdas por lo tanto no se considerará en el siguiente análisis y el sobrepotencial ohmico y de concentración son directamente proporcionales al grosor y serán los analizados a continuación. Se considera una temperatura de operación de 1073 [K] y una presión de operación de 1 [Bar]. Las dimensiones de las diferentes configuraciones de celda son:

### Soportado electrolito

$d_a = 100$  [um]  
 $d_c = 100$  [um]  
 $L = 1000$  [um]

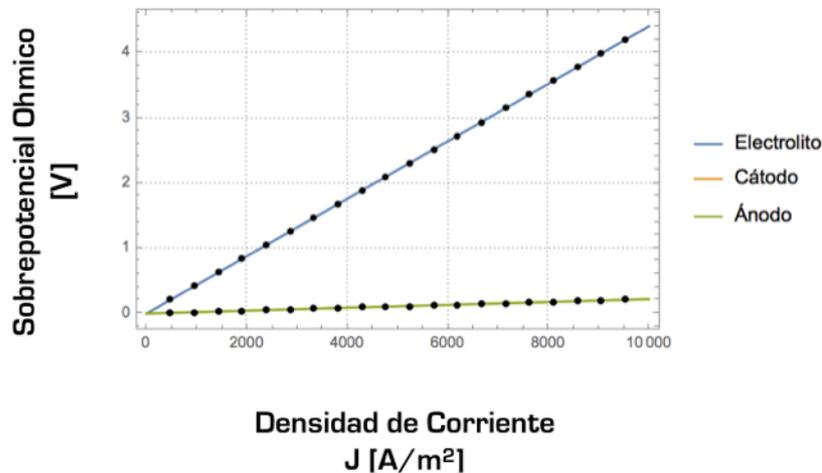
### Soportado cátodo

$d_a = 50$  [um]  
 $d_c = 500$  [um]  
 $L = 50$  [um]

### Soportado ánodo

$d_a = 500$  [um]  
 $d_c = 50$  [um]  
 $L = 50$  [um]

### • Sobrepotencial Ohmico



*Comparación de las diferentes configuraciones  
Gráfica 1*

El sobrepotencial ohmico sólo se toma en cuenta en el electrolito en donde se genera una resistencia iónica, en los electrodos hay resistencia electrónica pero al tener una muy buena conductividad se considera despreciable, por lo tanto la celda soportada en electrolito muestra un sobrepotencial ohmico muy alto (4.41 V) al tener un electrolito muy grueso y es la mayor pérdida en esta configuración. Las celdas soportadas en ánodo y cátodo muestran voltajes mucho menores con un máximo de 0.22 [V] a 10,000 [A/m²] porque el electrolito es más delgado, por lo que ambas son configuraciones aceptables. Es importante notar que el sobrepotencial aumenta al aumentar la densidad de corriente y a continuación se mostrará que al aumentar la temperatura este sobrepotencial disminuye.

Sobrepotencial Ohmico [V]	Densidad de Corriente [A/m <sup>2</sup> ]
0.882276	2000
1.76455	4000
2.64683	6000
3.5291	8000
4.41138	10000

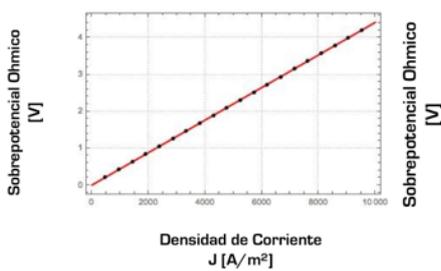
*Valores para configuración de electrolito*

Sobrepotencial Ohmico [V]	Densidad de Corriente [A/m <sup>2</sup> ]
0.0441138	2000
0.0882276	4000
0.132341	6000
0.176455	8000
0.220569	10000

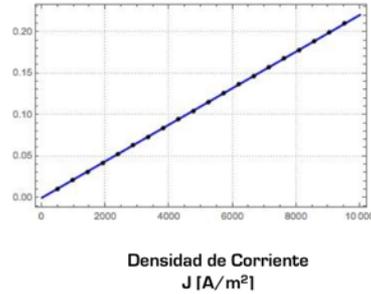
*Valores para configuración de cátodo*

Sobrepotencial Ohmico [V]	Densidad de Corriente [A/m <sup>2</sup> ]
0.0441138	2000
0.0882276	4000
0.132341	6000
0.176455	8000
0.220569	10000

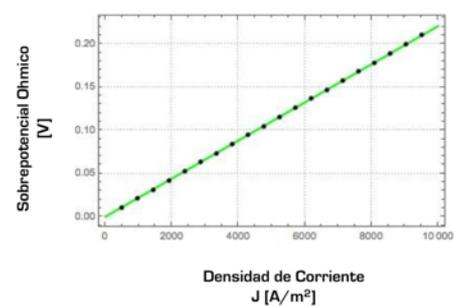
*Valores para configuración de ánodo*



*Gráfica para configuración de electrolito  
Gráfica 2*

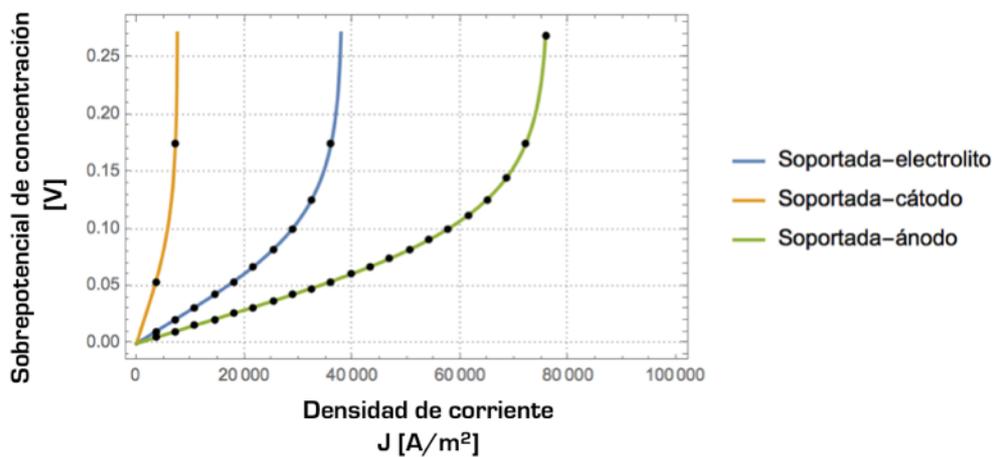


*Gráfica para configuración de cátodo  
Gráfica 3*

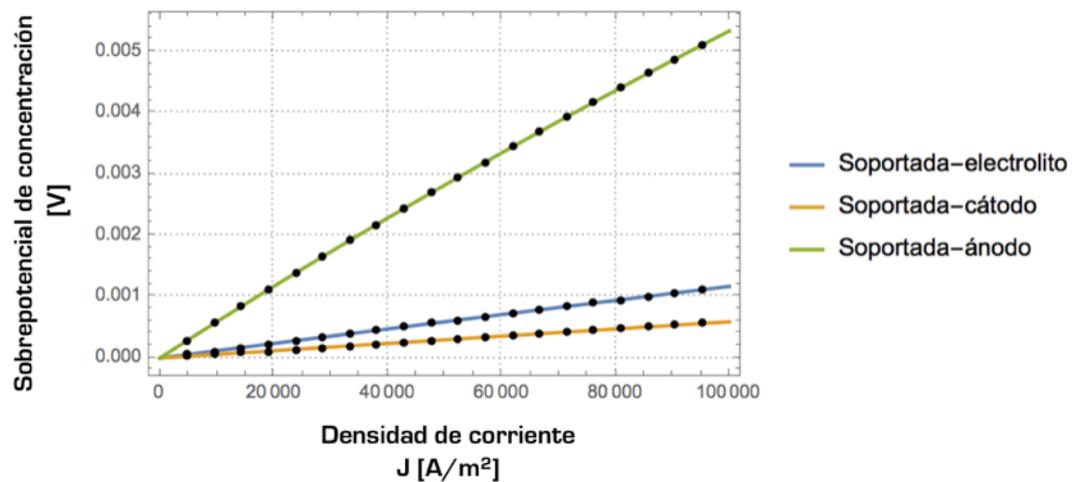


*Gráfica para configuración de ánodo  
Gráfica 4*

• **Sobrepotencial de concentración**



*Sobrepotencial de concentración en el cátodo  
Gráfica 5*



*Sobrepotencial de concentración en el ánodo*  
**Gráfica 6**

Para cualquier configuración utilizada al aumentar la temperatura la densidad de corriente límite de este sobrepotencial aumenta lo cual es una ventaja, sin embargo a diferencia de los demás sobrepotenciales, al aumentar la temperatura, también aumenta el voltaje usado, lo anterior se debe a que a pesar que al aumentar la temperatura el coeficiente de difusión aumenta y permite el mejor paso de los gases, también la densidad de los gases aumenta y al juntar ambos efectos se genera el aumento del potencial.

Para una celda soportada en electrolito, estos sobrepotenciales tanto en el cátodo como en el ánodo son muy bajos, de hecho son los menores sobrepotenciales en esta configuración de celda a razón del ánodo y cátodo que son muy delgados, por otro lado, en la celda soportada por cátodo el sobrepotencial de concentración en el cátodo es mayor que en el ánodo por dos razones: la primera es que en el ánodo hay un mejor transporte de reactivos (iones de hidrógeno) y la segunda razón es porque es más delgado que el cátodo, sin embargo en una celda soportada por ánodo el sobrepotencial de concentración en el cátodo es mayor que en el ánodo a pesar que el ánodo en esta configuración es más grueso, lo anterior se debe al mejor transporte de reactivos y también se registran mayores densidades de corriente límite en esta configuración que llegan hasta 100,000 [A/m<sup>2</sup>] a comparación que las otras dos configuraciones que su densidad de corriente límite es 10,000 [A/m<sup>2</sup>], lo anterior es una ventaja porque implica que es necesario tener grandes cantidades de corriente para utilizar todos los reactivos de la celda, por lo tanto al tener la posibilidad de usar menores densidades de corriente la vida de la celda aumenta. Si se desea ver el desglose en cada una de las diferentes configuraciones junto con las tablas de valores ver el Apéndice VIII.

### 3.2 GENERACIÓN DE ENTROPIA

A continuación se hará el análisis de generación de entropía para la optimización del electrolizador SOEC y se usará una configuración soportada por ánodo porque es la que tiene un menor número de sobrepotenciales. Para este análisis es necesario comprender que la celda es un sistema paramétrico, en donde al variar alguno de sus elementos, puede también variar el comportamiento total de la celda. Dentro de las variables que pueden modificarse son:

#### a) Temperatura

Al aumentar la temperatura, la generación de entropía debería disminuir a razón que las irreversibilidades de la celda en forma de sobrepotenciales deberían también de reducirse. Al haber una mayor temperatura la conductividad de los iones de oxígeno debe de incrementarse (menor sobrepotencial ohmico), la tasa de las reacciones electroquímicas en los electrodos deben ser más rápidas y por consiguiente menor energía eléctrica es necesaria para romper la barrera para la generación de electrólisis (menor sobrepotencial de activación) y el transporte de los gases en los electrodos porosos debe de facilitarse a razón de que hay un aumento en el coeficiente de difusión efectivo, sin embargo la densidad del gas disminuye al aumentar la temperatura por lo que por ambos efectos en el sobrepotencial de concentración no deben de haber grandes cambios, sin embargo, es un hecho que la energía eléctrica requerida para el proceso de electrólisis debe de disminuir drásticamente al ingresar energía de forma de calor.

#### b) Presión

De acuerdo con la ecuación de Nerst, al aumentar la presión, el potencial de equilibrio debe de aumentar ligeramente, de esta forma la presión es inversamente proporcional al coeficiente de difusión binario e independiente del coeficiente de Knudsen por lo que no tiene un efecto muy importante en el coeficiente de difusión efectivo, sin embargo al aumentar la presión la densidad del gas incrementa y se disminuye el sobrepotencial de concentración. En la práctica, para operaciones termoneutrales la presión de operación ideal es de 1 [Bar] por lo que no se modificará este parámetro.

#### c) Fracción molar de vapor

De acuerdo con la ecuación de Nerst, se puede observar que el voltaje de equilibrio de la celda debe de disminuir al aumentar la fracción molar de vapor, de esta forma un incremento en la fracción molar de vapor causa un incremento en la densidad de corriente límite del cátodo que resulta en una reducción del voltaje de operación de la celda, por otro lado, al haber una mayor fracción molar de vapor, la tasa de difusión es mayor por lo que la resistencia al transporte de gas debe de ser menor, sin embargo hay que tomar en cuenta que un aumento excesivo de fracción molar de vapor absorberá el calor de los electrodos y causará un decremento en la temperatura que puede reducir el desempeño general de la celda.

#### d) Porosidad

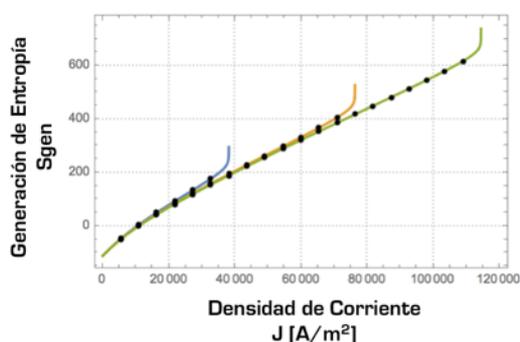
Al aumentar la porosidad el sobrepotencial de concentración debe de disminuir porque permite el mejor transporte de los gases. Se trabajará con un rango de porosidad de 0.2-0.6 porque porosidades muy grandes no son benéficas para la celda porque no permite que se mantengan los gases en los electrodos.

#### e) Tamaño del poro

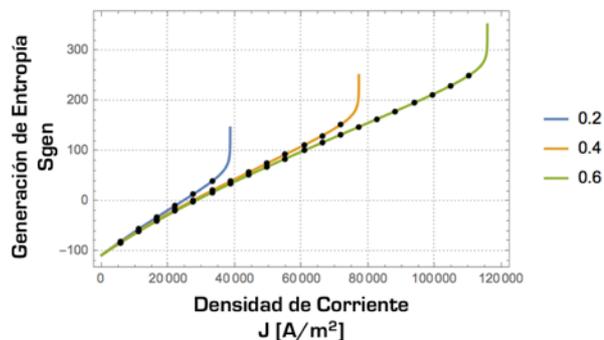
El tamaño del poro debe de tener el mismo efecto que la porosidad, por lo que debe de disminuir el sobrepotencial de concentración, sin embargo este parámetro se mantendrá fijo a un valor comercial ya que se variará la porosidad.

En las siguientes gráficas se mostrará el comportamiento de la generación entropía vs. la densidad de corriente, de esta forma se variarán dos parámetros, la temperatura y la porosidad. De acuerdo con lo comentado anteriormente, al aumentar la temperatura la generación de entropía de la celda debe de disminuir porque un aumento de temperatura implica disminución de las irreversibilidades en la celda, de esta forma al aumentar la porosidad también debe de decrementar la generación de entropía, porque la porosidad permite el buen transporte de los gases al interior de los electrodos porosos y por lo tanto disminuye el sobrepotencial de concentración de la celda.

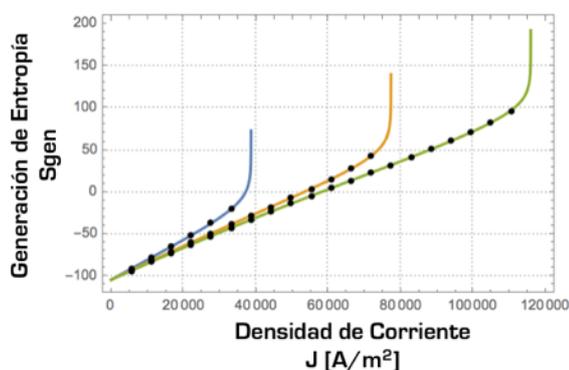
Gráficas de generación de entropía de celda SOEC vs Densidad de corriente a temperaturas de 1073, 1173 y 1273 K y a tres diferentes porosidades.



*Generación de entropía de celda SOEC a 1073 [K]  
con tres variaciones de porosidades  
Gráfica 7*



*Generación de entropía de celda SOEC a 1173 [K]  
con tres variaciones de porosidades  
Gráfica 8*



*Generación de entropía de celda SOEC a 1273 [K]  
con tres variaciones de porosidades  
Gráfica 9*

Las gráficas fueron elaboradas a partir de la ecuación de generación de entropía, Ecuación (2.3) cuyos cálculos se pueden observar en el Apéndice IV, Apéndice V y Apéndice VI. La hipótesis se cumple a razón que al aumentar la temperatura de la celda, la generación de entropía disminuye porque las irreversibilidades de la celda disminuyen (en forma de sobrepotenciales), así como el voltaje requerido para la producción de electrólisis.

Por otro lado, el aumento de la porosidad también disminuye la generación de entropía porque favorece el transporte de los gases (disminuye el sobrepotencial de concertación en los electrodos porosos), sin embargo es importante detallar que porosidades muy altas (mayores a 0.7) reducen la eficiencia de la celda porque los electrodos no son capaces de conservar el gas dentro de ellos para generar las reacciones químicas, sin embargo una porosidad adecuada para la celda puede ser de 0.6.

La variación de otro tipo de parámetros tales como el tamaño del poro, también deben de reducir la generación de entropía porque genera el mismo efecto que la porosidad, la fracción molar de vapor también juega un papel fundamental porque se reduce el sobrepotencial de concertación al haber una mayor cantidad de gases que promueven el transporte, sin embargo en este análisis sólo se toma en cuenta la porosidad. Si se desea ver el efecto del tamaño y de la fracción molar en contra vs el sobrepotencial de activación se puede encontrar en el Apéndice II y Apéndice III.

### 3.3 GENERACIÓN MÍNIMA DE ENTROPÍA

A continuación se mostrará la metodología de la generación mínima de entropía en donde se encontrarán aquellas temperaturas que hacen que el proceso sea mucho más óptimo a diferentes densidades de corriente de la celda. En primera instancia se debe de tomar en cuenta la ecuación de generación de entropía de la celda SOEC previamente mencionada:

$$S_{gen} = \frac{-Q_{th}}{T} + \Delta S_{H_2} - \Delta S_{H_2O} + \frac{1}{2} \Delta S_{O_2} + s_{H_2} + \frac{1}{2} s_{O_2} - s_{H_2O}$$

Como se desea optimizar con respecto de la temperatura, entonces la ecuación anterior se debe de derivar con respecto a éste e igualar a cero para poder obtener aquellos valores de temperatura que hagan más eficiente el proceso:

$$\frac{\partial S_{gen}}{\partial T} = 0$$

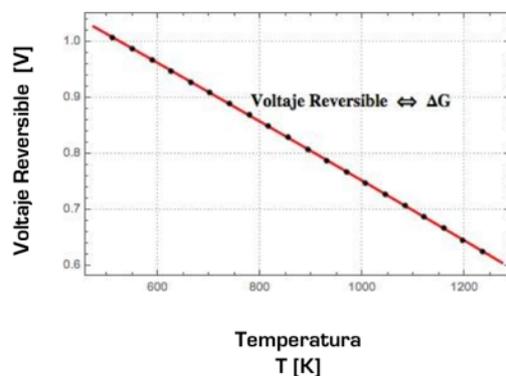
En el Apéndice TAL se puede observar el procedimiento completo que fue elaborado en Mathematica, a razón que es un procedimiento muy largo por la derivada involucrada. Una vez derivada e igualada a cero, se resuelve para diferentes densidades de corriente que van desde 20,000 hasta 120,000 [A/m<sup>2</sup>], por lo que las temperaturas más óptimas para este proceso son:

J [A/m <sup>2</sup> ]	T [K]
20,000	T=1452.78
40,000	T=1005.66
	T=578.855
60,000	T=2012.7
	T=3199.54
	T=384.111
80,000	T=2050.08
	T=3410.3
	T=276.617
100,000	T=2106.6
	T=3520.2
	T=210.088
120,000	T=2164.25
	T=3587.2

Los cálculos completos de esta sección se secuestran en el Apéndice VII.

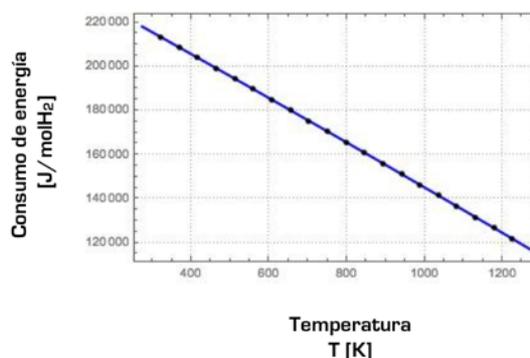
### 3.4 IMPORTANCIA DE ALTA TEMPERATURA PARA SOEC

La importancia de una celda SOEC radica en las altas temperaturas que maneja, por lo tanto, al aumentar la temperatura la energía eléctrica que se requiere para poder generar la electrólisis disminuye, lo anterior es una ventaja en términos económicos, a continuación se justificará por medio de gráficos el efecto de la alta temperatura.



*Voltaje reversible vs. temperatura*  
**Gráfica 10**

El cambio de la energía libre de Gibbs, es igual a la mínima cantidad de energía eléctrica suministrada para que la reacción de electrólisis se lleva a cabo. Como se puede ver en la imagen la cantidad de energía eléctrica demandando para la reacción de electrólisis decrece mientras la temperatura incrementa, por lo que al aumentar la temperatura, la energía eléctrica puede ser suplantada por energía térmica de valor menos energético y más barato que es la motivación de la integración de energía térmica al proceso de electrólisis. Es importante mencionar que el voltaje mínimo para que la electrólisis se lleve a cabo es el voltaje reversible, sin embargo en una situación real existen irreversibilidades que provocan que el voltaje necesario incremente. En la siguientes gráficas se mostrará la situación real.



*Consumo de energía vs. temperatura*  
**Gráfica 11**

En la *Gráfica 24* se puede apreciar que al aumentar la temperatura del proceso de electrólisis, el consumo de energía para la producción de hidrógeno también decrementa lo cual se traduce en una disminución de gastos al reducir la energía eléctrica específica y al suministrar calor, sin embargo la densidad de corriente disminuye lo que generan disminuciones en la producción de hidrógeno, sin embargo al disminuir la densidad de corriente, el desgaste de las celdas es menor y su tiempo de vida aumenta. Los cálculos de esta sección se pueden ver en el Apéndice IX.

## Capítulo IV. Conclusiones

La optimización de una celda SOEC es de vital importancia para que ésta pueda ser usada comercialmente porque problemas en el área de materiales y parámetros de operación aún necesitan ser resueltos. El método de optimización de generación mínima de entropía aún no se ha elaborado formalmente en ningún documento de investigación, lo que implica que se está abordando una nueva área en este tema.

El primer paso fue la comprensión del funcionamiento de la celda, que implica su arquitectura, parámetros de operación, reacciones químicas, voltajes involucrados, irreversibilidades, materiales y todas aquellas variables que se encuentran involucradas en el proceso de electrólisis a alta temperatura. Posteriormente se elaboró el modelo matemático de la celda, lo cual fue un reto porque se debía de comprender en primer lugar la relación de los potenciales de la celda con el calor generado para poderlo abordar como un sistema termodinámico, también era importante analizar cuáles eran los voltajes involucrados en la celda y los sobrepotenciales de la misma en donde se encontró que existían diferentes expresiones matemáticas para representar cada uno de los potenciales y sobrepotenciales y ante esto se probaron todas las formas posibles y se calcularon errores absolutos y relativos de cada expresión para poder identificar cual expresión matemática era la más óptima y se acercaba más a valores reales.

Una vez que se identificaron las expresiones adecuadas para el modelado de la celda, se adaptó este modelo a la ecuación de la generación de entropía en donde la celda se trató como un sistema termodinámico abierto que tiene transferencia de masa y transferencia de calor, por lo que fue necesario encontrar aquella expresión que relacionará los sobrepotenciales y potenciales de la celda con el calor generado y finalmente se obtuvo la ecuación de generación de entropía para un electrolizador SOEC.

El siguiente paso fue determinar que configuración de celda era la más óptima (soportado en ánodo, cátodo, electrolito) para enfocar el análisis termodinámico por lo que se hizo un análisis de irreversibilidades para poder determinar cual configuración generaba menos pérdidas ya que esta celda opera bajo la segunda ley de la termodinámica por lo que las pérdidas son inevitables. De acuerdo con Maloney los sobrepotenciales Ohmicos y de Activación son los mayores contribuyentes a irreversibilidades, sin embargo para encontrar la configuración de celda óptima para realizar la separación del agua a alta temperatura, el sobrepotencial de activación no se tomó en cuenta a razón que éste es independiente a la forma geométrica/grosor de la celda, a comparación de los sobrepotenciales ohmicos y de concentración que están estrechamente relacionados al grosor del electrolito y electrodo respectivamente. El sobrepotencial ohmico ocurre en los electrodos y los electrolitos y se debe a la resistencia del flujo de los electrones en los electrodos y a la resistencia al flujo de los iones en el electrolito, sin embargo debido a la alta conductividad en los electrodos no se toma en cuenta tanto en el cátodo como en el ánodo. Éste es el mayor mecanismo de pérdida en una celda soportada por electrolito y las grandes pérdidas que genera ocasiona que no sea un buen candidato como configuración de la celda a utilizar. En las gráficas se puede notar que a una densidad de corriente de 10000 [J/m<sup>2</sup>] para la celda soportada en electrolito el sobrepotencial es de 4.41 [V], para la celda soportada en cátodo de 0.22 [V] y para una celda soportada en ánodo de 0.22 [V], por lo tanto la celda soportada en electrolito es descartada por los sobrepotenciales altos que presenta debido al grosor del electrolito. El sobrepotencial de concentración en una celda soportada en cátodo en el cátodo es el dominante por el grosor del mismo y tiene una densidad de corriente límite de 10000 [J/m<sup>2</sup>]. El sobrepotencial de concentración en el ánodo es menor por el hecho que las especies reactivas (iones de oxígeno) reaccionan eficientemente en la interfaz ánodo-electrolito y no hay problemas de transporte y el ánodo es mucho más delgado. Por otro lado, en una celda soportada en ánodo el sobrepotencial de concentración en el ánodo es menor que el sobrepotencial de concentración en el cátodo a pesar que es mucho más delgado y este sobrepotencial en el cátodo es menor que el mismo en la celda soportada por cátodo porque es más delgado, lo cual es una ventaja, ya que para una densidad de corriente de 10000 [J/m<sup>2</sup>] el sobrepotencial de concentración del cátodo en una celda soportada por cátodo ya se encuentra en el punto de densidad de corriente límite mientras que en una celda soportada por ánodo es de 0.1223[V]. La densidad de corriente límite en el cátodo es muy alta 100,000 [J/m<sup>2</sup>] lo cual es otra ventaja de esta configuración, por que esto implica que se necesitan corrientes muy altas para agotar los reactivos en el TPB, asimismo al usar densidades de corriente menores a voltajes similares a los de las otras configuraciones de la celda el desgaste de ésta es mucho menor. En esta configuración, el sobrepotencial ohmico es el mayor sobrepotencial con una densidad de corriente menor a 10,000[J/m<sup>2</sup>] y para esta densidad de corriente se registra un voltaje de 0.097 [V] que es relativamente bajo en comparación de las demás configuraciones. Es importante notar que al usar mayores temperaturas la densidad de corriente límite aumenta para este sobrepotencial. En la literatura y en la práctica se utiliza como configuración principal la celda soportada en ánodo por las amplias ventajas que posee y se pudo comprobar con las gráficas realizadas anteriormente, por lo tanto los análisis se realizaron con una celda soportada en ánodo.

El siguiente análisis fue la determinación de la generación de entropía en la celda y como variaba respecto a las diferentes variables involucradas. En primer lugar es importante detallar que una celda SOEC es multiparámetro por lo que parámetros como la presión, temperatura, fracción molar de vapor, porosidad, tamaño del poro o radio del poro pueden ser variados y pueden repercutir en la generación de entropía. Para este análisis se decidió variar la temperatura y la porosidad de la celda y ver cual era su impacto en la generación de entropía. En los resultados se pudo observar que al aumentar la temperatura de la celda, la generación de entropía disminuía, lo anterior tiene una explicación tanto física como matemática. La explicación física se basa en que al aumentar la temperatura, las irreversibilidades de la celda en forma de sobrepotenciales disminuyen así como el potencial de equilibrio, el sobrepotencial ohmico disminuye porque a mayores temperaturas existe una mejor conductividad iónica del electrolito, el sobrepotencial de activación disminuye porque al aumentar la temperatura hay una mayor tasa de reacciones electroquímicas que favorece la electrólisis y permite que se reduzca el uso de electricidad, el sobrepotencial de concentración no se muestra muy afectado por la temperatura porque por un lado el coeficiente de difusión molecular efectivo aumenta al incrementar la temperatura, sin embargo la densidad del gas decreta lo que no favorece al decremento de este sobrepotencial y el potencial de equilibrio disminuye porque la energía eléctrica se sustituye por una energía calorífica para realizar el proceso de electrólisis y matemáticamente se puede observar en el Apéndice V en donde los sobrepotenciales de la celda y el potencial de equilibrio dependen de la temperatura y de acuerdo con la ecuación (2.3) al aumentar la temperatura la generación de entropía debe disminuir. De esta forma, también se varió la porosidad ya que al haber mayor porosidad, el transporte de los gases en los electrodos porosos debe de incrementar y por consiguiente reducir el sobrepotencial de activación y por lo tanto reducir a generación de entropía, la hipótesis anterior se demostró para tres porosidades distintas (0.2, 0.4, 0.6) en donde en 0.6 se muestra una menor generación de entropía, sin embargo es importante recalcar que grandes porosidades no son buenas para la celda porque el gas no se puede retener dentro de los electrodos y no se podría realizar ninguna reacción electroquímica. Otros análisis como el tamaño del poro también se realizaron y se pueden encontrar en el Apéndice IV sin embargo aquí se muestra su efecto con el potencial de concentración y se demuestra que al aumentar el radio del poro, también disminuye el sobrepotencial de concentración y matemáticamente y físicamente debe de tener el mismo efecto que la porosidad en relación a la generación de entropía. En el Apéndice V también se realizó un análisis del efecto de la fracción molar de vapor contra el potencial de la celda y se puede observar que al aumentar la fracción molar de vapor, también disminuye el voltaje requerido para electrólisis, pero grandes cantidades de vapor tampoco son benéficas porque absorbería mucho calor de la celda y entonces la eficiencia total de la celda disminuiría notoriamente.

Para el análisis de la generación mínima de entropía se realizó en seis diferentes densidades de corriente (20000, 40000, 60000, 80000, 100000, 120000), el cual se logró al derivar la ecuación (2.3) de generación de entropía con respecto a la temperatura (porque es la variable que se desea optimizar) y se iguala a cero para poder resolver la ecuación y encontrar aquellas temperaturas que reducen la irreversibilidad del proceso, los cálculos se pueden ver en el Apéndice TAL.

En el análisis final se puede observar el efecto de la temperatura en una celda SOEC, ya que al aumentar la temperatura, la energía libre de Gibbs, que es equivalente al potencial de equilibrio de la celda, disminuye, lo que implica que a mayores temperaturas el requerimiento de energía eléctrica es menor, de esta forma también se pudo comprobar que el aumento de temperatura disminuye el consumo energético, que es precisamente la mayor ventaja del electrolizador SOEC comparado con los otros métodos de electrólisis.

La optimización en cualquier área es fundamental porque permite la reducción de tiempos, procesos y capital. En el área de la ingeniería poder aplicar las herramientas que brinda la termodinámica para la optimización de dispositivos, es un paso muy importante para que cualquier tecnología pueda ser comercialmente sustentable y por eso la termoeconomía ha jugado un papel muy importante en el tiempo. Aún faltan muchos pasos para poder lograr que la celda SOEC pueda ser comercial, especialmente en el área de materiales, sin embargo este es un avance para que esta meta pueda ser lograda, con la finalidad de poder producir hidrógeno en masa sin rastro de carbono y que pueda generarse una futura economía del hidrógeno.

# V. Apéndices

## APÉNDICE I- DIFERENTES FORMAS DE CÁLCULO DE SOBREPOTENCIALES

Equilibrio, concentración, activación

### • Potencial de equilibrio

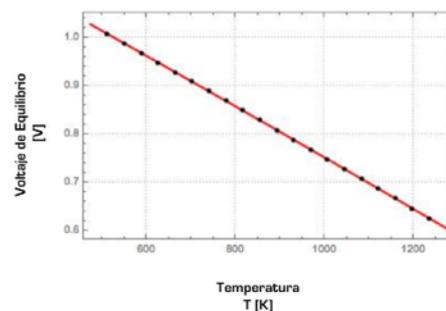
#### Primera Forma

La dependencia de la temperatura con el cambio de la energía libre de Gibbs esta determinado por el siguiente polinomio de acuerdo con Petipas:

$$E = \frac{\Delta G(T)}{2F} - \left(\frac{RT}{nF}\right) \ln \left( \frac{x_{H_2} P \cdot \sqrt{x_{O_2} P}}{x_{H_2O} P} \right)$$

$$\Delta G(T) = 244800 - 40.18T - 2.72 \cdot 10^{-3} T^2$$

Temperatura [K]	Voltaje de Equilibrio [V]
473.15	1.02749
673.15	0.92685
873.15	0.818749
1073.15	0.712685
1273.15	0.605492

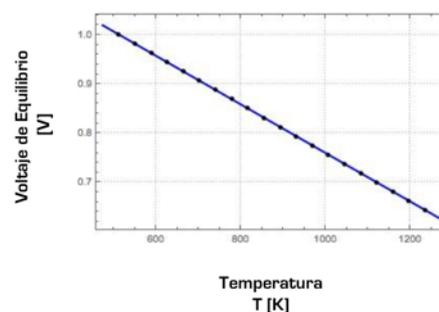


#### Segunda Forma

$$E^o = 1.253 - 2.4516 \cdot 10^{-4} T$$

$$E = E^o - \left(\frac{RT}{nF}\right) \ln \left( \frac{x_{H_2} P \cdot \sqrt{x_{O_2} P}}{x_{H_2O} P} \right)$$

Temperatura [K]	Voltaje de Equilibrio [V]
473.15	1.01965
673.15	0.92101
873.15	0.822372
1073.15	0.723734
1273.15	0.625097

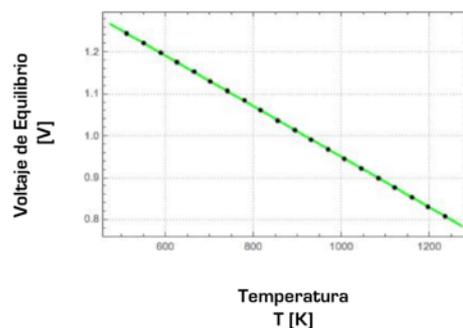


#### Tercera Forma

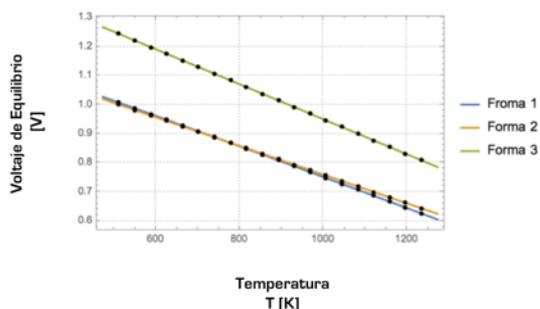
$$\Delta G(T) = 1.299 - 0.85 \cdot 10^{-3} (T - 298.15)$$

$$E = \frac{\Delta G(T)}{2F} - \left(\frac{RT}{nF}\right) \ln \left( \frac{x_{H_2} P \cdot \sqrt{x_{O_2} P}}{x_{H_2O} P} \right)$$

Temperatura [K]	Voltaje de Equilibrio [V]
473.15	1.2676
673.15	1.14721
873.15	1.02682
1073.15	0.906422
1273.15	0.786028



#### Resumen de las tres formas para el voltaje de equilibrio



Se utilizará la primera forma, ya que es la que más se acerca a la literatura, de esta forma se calcularán los errores relativos y absolutos de la segunda y la tercera forma en relación con la primera.

• **Cálculo de errores**

a) Con respecto a la segunda forma

b) Con respecto a la tercera forma

Temperatura [K]	Error Absoluto	Error Relativo
473.15	1.01965-1.02749=-0.00784	-0.00784/1.02749=- <b>0.763024%</b>
673.15	0.92101-0.923685=-0.002675	-0.002675/0.923685=- <b>0.289601%</b>
873.15	0.822372-0.818749= 0.003623	0.003623/0.818749= <b>0.442504%</b>
1073.15	0.723734-0.712685= 0.011049	0.011049/0.712685= <b>1.55033%</b>
1273.15	0.625097-0.605493=0.019604	0.019604/0.605493= <b>3.23769%</b>

Temperatura [K]	Error Absoluto	Error Relativo
473.15	1.2676-1.02749=0.24011	0.24011/1.02749= <b>23.3686%</b>
673.15	1.14721-0.923685= 0.223525	0.223525/0.923685= <b>24.1993%</b>
873.15	1.02682-0.818749= 0.208071	0.208071/0.818749= <b>25.4133%</b>
1073.15	0.906422-0.712685= 0.193737	0.193737/0.712685= <b>27.1841%</b>
1273.15	0.786028-0.605493=0.180535	0.180535/0.605493= <b>29.8162%</b>

• **Sobrepotencial de activación**

El sobrepotencial de activación es una medida de actividad de los electrodos y representa el sobrepotencial requerido para la reacción electroquímica. La relación entre el sobrepotencial de activación de los electrodos y la densidad de corriente se expresan con la ecuación de Butler-Volmer:

$$J = J_{0,i} \left[ \exp\left(\frac{\alpha z F \eta_{act,i}}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha)z F \eta_{act,i}}{RT}\right) \right]$$

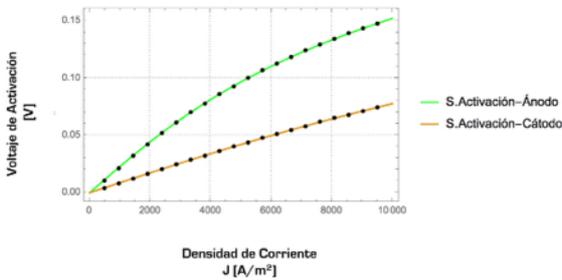
$i = a, c,$

Primera Forma

Aproximación a Butler-Volmer con seno hiperbólico propuesta por Noren y Hoffmann:

$$U_{act,m} = \frac{RT}{F} \sinh^{-1}\left(\frac{J}{2j_{0,m}}\right)$$

Temperatura = 1073 [K]

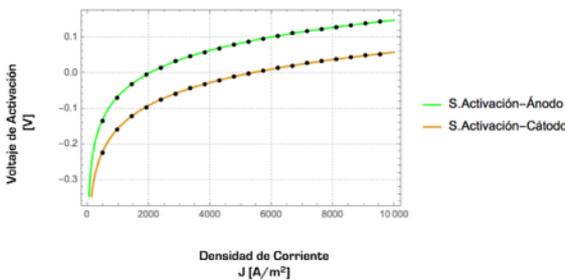


Cátodo		Ánodo	
Voltaje [V]	Densidad de corriente [J/m²]	Voltaje [V]	Densidad de corriente [J/m²]
0.0173443	2000	0.0444951	2000
0.0341132	4000	0.081496	4000
0.0498834	6000	0.110473	6000
0.0644402	8000	0.133485	8000
0.0777422	10000	0.152311	10000

Segunda Forma

Es la ecuación de Tafel, la cual es una simplificación de la ecuación de Butler-Volmer:

$$\eta_A = \frac{RT}{\alpha z F} \ln\left(\frac{j}{j_0}\right)$$

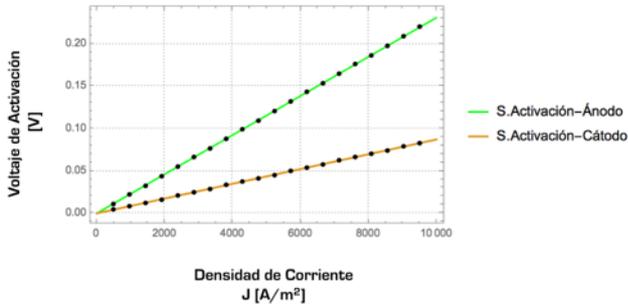


Ánodo		Cátodo	
Voltaje [V]	Densidad de corriente [J/m²]	Voltaje [V]	Densidad de corriente [J/m²]
0	2000	-0.0901124	2000
0.0640917	4000	-0.0260207	4000
0.101583	6000	0.0114705	6000
0.128183	8000	0.0380709	8000
0.148816	10000	0.0587038	10000

### Tercera Forma

Cuando hay bajos sobrepotenciales de activación, el término es mucho más pequeño que la unidad y por lo tanto, la exponencial puede ser expandida en series de Taylor y si ignoramos los términos con orden mayor a uno y resolvemos el sobrepotencial de activación, la relación del voltaje de corriente lineal se obtiene y es otra simplificación de la ecuación de Butler-Volmer para obtener el sobrepotencial de activación.

$$\eta_A = \frac{RT}{zF j_0} j$$



Ánodo	
Voltaje [V]	Densidad de corriente [J/m²]
0.0462324	2000
0.0924647	4000
0.138697	6000
0.184929	8000
0.231162	10000

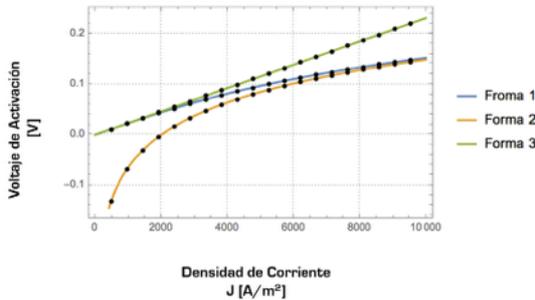
Cátodo	
Voltaje [V]	Densidad de corriente [J/m²]
0.0174462	2000
0.0348923	4000
0.0523385	6000
0.0697847	8000
0.0872309	10000

### Resumen de las tres formas para sobrepotencial de activación

Para los cálculos en este trabajo se utilizará la primera forma, que es una expresión explícita de la ecuación de Butler-Volmer, mientras que la ecuación de Tafel y la del potencial lineal de corriente son simplificaciones de Butler-Volmer por lo que su exactitud es menor.

#### • Cálculo de errores

##### a) Ánodo



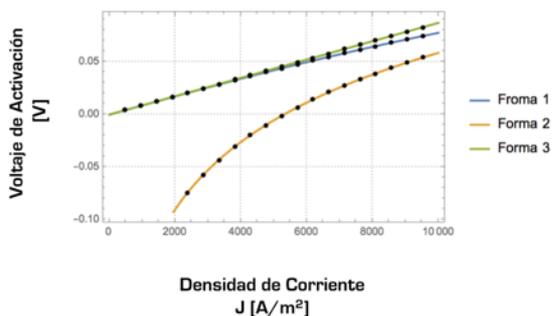
##### a) Con respecto a la segunda forma

Densidad de Corriente [J/m²]	Error Absoluto	Error Relativo
2000	0-0.0444951=-0.0444951	-0.044495/0.04441=-100%
4000	0.0640 - 0.0814=-0.0174	0.04449/0.08149=-54.597%
6000	0.1015 - 0.1104=-0.0088	-0.0088/0.11047=-8.047%
8000	0.1281 - 0.1334=-0.0053	-0.005302/0.133=3.2376%
10000	0.1488 - 0.1523=-0.0034	-0.00349/0.152=-2.2943%

##### b) Con respecto a la tercera forma

Densidad de Corriente [J/m²]	Error Absoluto	Error Relativo
2000	0.04623 - 0.0444=0.0017	0.0017/0.044495=3.9043%
4000	0.09246 - 0.0814=0.0109	0.0109/0.0814=13.4593%
6000	0.13869 - 0.1104=0.0282	0.0282/0.1104=-25.5479%
8000	0.18492 - 0.1334=0.0514	0.0514/0.133=38.5391%
10000	0.23116 - 0.1523=0.0788	0.0788/0.152=51.7698%

##### b) Cátodo



##### a) Con respecto a la segunda forma

Densidad de Corriente [J/m²]	Error Absoluto	Error Relativo
2000	-0.09011 - 0.0173=-0.107	-0.107/0.01734=-619.55%
4000	-0.0260 - 0.0341=-0.0601	-0.0601/0.081=-176.278%
6000	0.01147 - 0.0498=-0.0384	-0.0384/ 0.03411=-77.00%
8000	0.03807 - 0.0644=-0.0263	-0.0263/ 0.0644=-40.920%
10000	0.05870 - 0.0777=-0.019	-0.0190/0.07774=-24.48%

##### b) Con respecto a la tercera forma

Densidad de Corriente [J/m²]	Error Absoluto	Error Relativo
2000	0.01744 - 0.0173=0.0001	0.0001/0.017344=0.5874%
4000	0.03482 - 0.0341=0.0007	0.00079/0.08149=2.284%
6000	0.05233 - 0.0498=0.0024	0.0024/ 0.034113=4.921%
8000	0.06978 - 0.0644=0.0053	0.0053/ 0.06444=8.2937%
10000	0.0872 - 0.0777=0.00948	0.00948/0.077742=12.20%

• **Sobrepotencial de Concentración**

Para poder calcular el sobrepotencial de concentración es necesario poder determinar el coeficiente de difusión efectivo, que se basa en el coeficiente de difusión de Knudsen y el coeficiente de difusión binario.

**a) Cátodo**

**Coeficiente de Knudsen**

**a) Primera forma**

$$D_{K,H_2O} = 97 \cdot r \cdot \sqrt{\frac{T}{(M_{H_2O} \cdot 10^3)}}$$

$D_{K,H_2O}=0.000801004 \text{ [m}^2\text{/s]}$

Parámetros de operación:

$T_{operación}=1073 \text{ [K]}$

$P_{operación}= 1 \text{ [Bar]}$

$M_{H_2O}= 18.01520 \cdot 10^{-3}$

$r=1.07 \cdot 10^{-6} \text{ [m]}$

$e=0.48 \text{ [1]}$

$Xi=5.4 \text{ [1]}$

**b) Segunda forma**

$$D_{K,H_2O} = \frac{2}{3} \cdot r \cdot \sqrt{\frac{8RT}{\pi \cdot M_{H_2O}}}$$

$D_{K,H_2O}=0.000801051 \text{ [m}^2\text{/s]}$

• **Cálculo de errores**

Error Absoluto	Error Relativo
0.00080100- 0.00080105=-4.7*10	-4.7*10

Tabla 37

Por lo tanto se puede observar que ambos resultados son similares, se utilizará la segunda forma porque es la fórmula más común para calcular el coeficiente de Knudsen.

**Coeficiente de difusión binario/molecular**

El primero coeficiente fue calculado por un programa en Mathematica encargado de calcular coeficientes de difusión binario y el segundo por medio de parámetros conocidos y formulas que presenta Pacheco et. al.

**a) Primera forma**

$D_{H_2-H_2O}=7.8640 \cdot 10^{-4} \text{ [m}^2\text{/s]}$

**b) Segunda forma**

$$D_{H_2,H_2O} = \frac{0.0026 \cdot T^{1.75}}{p \cdot \sqrt{(M_{H_2,H_2O}) \cdot (\sigma_{H_2,H_2O})^2} \cdot \Omega d}$$

$D_{H_2-H_2O}=6.82796 \cdot 10^{-4} \text{ [m}^2\text{/s]}$

**c) Tercera Forma**

$$D_{H_2,H_2O} = \frac{(0.03 - \frac{0.98}{\sqrt{M_{H_2,H_2O}}}) \cdot 10^{-3} \cdot T^{1.5}}{p \cdot \sqrt{(M_{H_2,H_2O}) \cdot (\sigma_{H_2,H_2O})^2} \cdot \Omega d}$$

$D_{H_2-H_2O}=6.6057 \cdot 10^{-4} \text{ [m}^2\text{/s]}$

**d) Cuarta forma**

$$D_{H_2,H_2O} = \frac{0.00186 \cdot T^{1.5}}{p \cdot (\sigma_{H_2,H_2O})^2 \cdot \Omega d} \cdot \sqrt{\frac{1}{M_{H_2}} + \frac{1}{M_{H_2O}}}$$

$D_{H_2-H_2O}=6.90789 \cdot 10^{-4} \text{ [m}^2\text{/s]}$

• **Cálculo de errores**

Error Absoluto	Error Relativo
6.827*10	-0.000103/7.8640*10
6.606*10	-0.00012/7.8640*10
6.908*10	-0.000095/7.8640*10

Tabla 38

Se utilizará la primera forma porque fue obtenida con un programa especializado para coeficientes de difusión binario. Para la obtención del coeficiente de difusión efectivo se utilizará la segunda forma para el coeficiente de Knudsen y la primera para el de difusión molecular, con una porosidad de 0.48 y una tortuosidad de 5.4.

$$D_{H_2,H_2O} = \frac{\zeta}{e} \sqrt{\frac{1}{D_{k,H_2O}} + \frac{1}{D_{H_2-H_2O}}}$$

$$D_{H_2,H_2O} = 0.0000352737 \text{ [m}^2/\text{s]}$$

Para el sobrepotencial de concentración en el cátodo, se obtuvo por transporte con la ley de Fick a partir del cual se obtuvo la siguiente fórmula:

$$\eta_{\text{conc.c}} = \frac{RT}{2F} \ln \left[ \frac{(P_{H_2}^0 + JRTd_c/2FD_{H_2O}^{\text{eff}})P_{H_2O}^0}{P_{H_2}^0(P_{H_2O}^0 - JRTd_c/2FD_{H_2O}^{\text{eff}})} \right]$$

$$= \frac{RT}{2F} \ln \left( \frac{1 + JRTd_c/2FD_{H_2O}^{\text{eff}}P_{H_2}^0}{1 - JRTd_c/2FD_{H_2O}^{\text{eff}}P_{H_2O}^0} \right)$$

### b) Ánodo

En el ánodo el sobrepotencial de concentración esta basado únicamente en el mecanismo de difusión de Knudsen a razón que sólo se trata de una especie que se encuentra en el ánodo que es el oxígeno, por lo tanto para el cálculo del coeficiente de difusión efectivo se tiene que:

#### IV.II.IV.II.I) Coeficiente de Knudsen

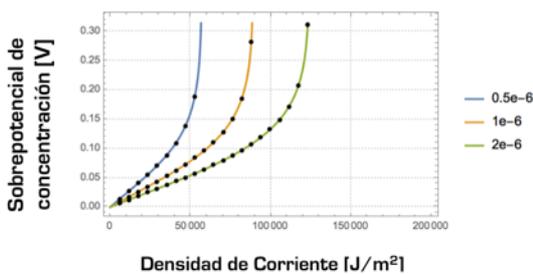
$$D_{K,a} = 0.000601054$$

#### IV.II.IV.II.II) Coeficiente Binario

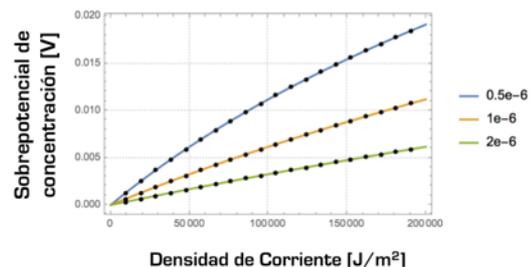
$$D_{\text{eff},a} = 0.000053427$$

## APÉNDICE II- EFECTO DE TAMAÑO DE PORO EN EL SOBREPOTENCIAL DE CONCENTRACIÓN

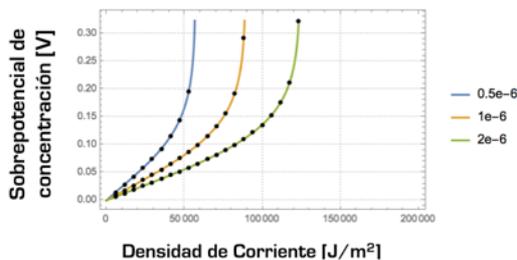
### a) Cátodo



### b) Ánodo



### c) Total



Por lo tanto, se puede comprobar que al aumentar el tamaño del poro tanto en el ánodo como en el cátodo, el sobrepotencial de concertación disminuye.

**F** = 9.6485 \* 10 ^ 4;  
**R** = 8.3145;  
**z** = 2;  
**MA** = 18.01528 \* 10 ^ -3; (\*18.01528\*)  
**T** = 1273;  
**e** = 0.48;  
**n** = 0.48;  
**ξ** = 5.4;

## Cátodo

**DB1** = 10.4900 \* 10 ^ -4;

$$\mathbf{DK41} = \frac{2 * 0.0000005}{3} * \text{Sqrt} \left[ \frac{8 * \mathbf{R} * \mathbf{T}}{\pi * \mathbf{MA}} \right];$$

$$\mathbf{DK42} = \frac{2 * 0.000001}{3} * \text{Sqrt} \left[ \frac{8 * \mathbf{R} * \mathbf{T}}{\pi * \mathbf{MA}} \right];$$

$$\mathbf{DK43} = \frac{2 * 0.000002}{3} * \text{Sqrt} \left[ \frac{8 * \mathbf{R} * \mathbf{T}}{\pi * \mathbf{MA}} \right];$$

$$\mathbf{Effecin41} = \frac{\xi}{n} \left( \frac{1}{\mathbf{DB1}} + \frac{1}{\mathbf{DK41}} \right);$$

$$\mathbf{Effec41} = \frac{1}{\mathbf{Effecin41}}$$

0.000026098

$$\mathbf{Effecin42} = \frac{\xi}{n} \left( \frac{1}{\mathbf{DB1}} + \frac{1}{\mathbf{DK42}} \right);$$

$$\mathbf{Effec42} = \frac{1}{\mathbf{Effecin42}}$$

0.0000407817

$$\mathbf{Effecin43} = \frac{\xi}{n} \left( \frac{1}{\mathbf{DB1}} + \frac{1}{\mathbf{DK43}} \right);$$

$$\mathbf{Effec43} = \frac{1}{\mathbf{Effecin43}}$$

0.0000567452

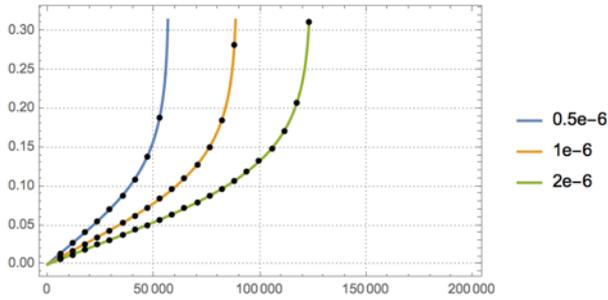
(\*0.5e-6\*)

$$\mathbf{Scon1} = \frac{(\mathbf{R}) * \mathbf{T}}{2 * (\mathbf{F})} * \text{Log} \left[ \frac{\left( 1 + \frac{\mathbf{J} * (\mathbf{R}) * \mathbf{T} * (50 * 10^{-6})}{2 * (\mathbf{F}) * (\mathbf{Effec41}) * (4000)} \right)}{\left( 1 - \frac{\mathbf{J} * (\mathbf{R}) * \mathbf{T} * (50 * 10^{-6})}{2 * (\mathbf{F}) * (\mathbf{Effec41}) * (6000)} \right)} \right];$$

$$\mathbf{Scon2} = \frac{(\mathbf{R}) * \mathbf{T}}{2 * (\mathbf{F})} * \text{Log} \left[ \frac{\left( 1 + \frac{\mathbf{J} * (\mathbf{R}) * \mathbf{T} * (50 * 10^{-6})}{2 * (\mathbf{F}) * (\mathbf{Effec42}) * (4000)} \right)}{\left( 1 - \frac{\mathbf{J} * (\mathbf{R}) * \mathbf{T} * (50 * 10^{-6})}{2 * (\mathbf{F}) * (\mathbf{Effec42}) * (6000)} \right)} \right];$$

$$\mathbf{Scon3} = \frac{(\mathbf{R}) * \mathbf{T}}{2 * (\mathbf{F})} * \text{Log} \left[ \frac{\left( 1 + \frac{\mathbf{J} * (\mathbf{R}) * \mathbf{T} * (50 * 10^{-6})}{2 * (\mathbf{F}) * (\mathbf{Effec43}) * (4000)} \right)}{\left( 1 - \frac{\mathbf{J} * (\mathbf{R}) * \mathbf{T} * (50 * 10^{-6})}{2 * (\mathbf{F}) * (\mathbf{Effec43}) * (6000)} \right)} \right];$$

```
(*TOTAL*)
Plot[{Sconcl, Sconc2, Sconc3}, {J, 0, 200 000}, PlotStyle -> Thick, Mesh -> 20,
MeshStyle -> PointSize[Medium], PlotTheme -> "Detailed", AxesLabel -> {"T", "Vrev1"},
PlotLegends -> {"0.5e-6", "1e-6", "2e-6"}]
```



## Ánodo

$$DK411 = \frac{2 * (0.0000005)}{3} * \text{Sqrt} \left[ \frac{8 * R * 1273}{\pi * (31.9988 * 10^{-3})} \right];$$

$$\text{DeffDK411Aninv} = \frac{\xi}{e} * \left( \frac{1}{DK411} \right);$$

$$\text{DeffDK411} = \frac{1}{\text{DeffDK411Aninv}};$$

$$DK412 = \frac{2 * (0.000001)}{3} * \text{Sqrt} \left[ \frac{8 * R * 1273}{\pi * (31.9988 * 10^{-3})} \right];$$

$$\text{DeffDK412Aninv} = \frac{\xi}{e} * \left( \frac{1}{DK412} \right);$$

$$\text{DeffDK412} = \frac{1}{\text{DeffDK412Aninv}};$$

$$DK413 = \frac{2 * (0.000002)}{3} * \text{Sqrt} \left[ \frac{8 * R * 1273}{\pi * (31.9988 * 10^{-3})} \right];$$

$$\text{DeffDK413Aninv} = \frac{\xi}{e} * \left( \frac{1}{DK413} \right);$$

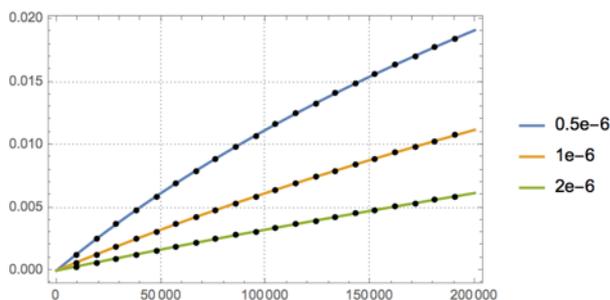
$$\text{DeffDK413} = \frac{1}{\text{DeffDK413Aninv}};$$

$$\text{Uconca1} = \frac{2 * F * \pi * 10^6 * \left[ \text{DeffDK411} * 100\,000 * 4 * F \right]}{2 * F * \pi * 10^6 * \left[ \text{DeffDK411} * 100\,000 * 4 * F \right]^{-6}};$$

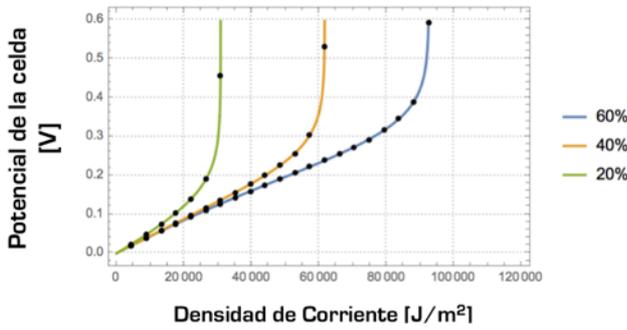
$$\text{Uconca2} = \frac{R * 1273}{2 * F} * \text{Log} \left[ \text{Sqrt} \left[ 1 + \frac{R * 1273 * J * (500 * 10^{-6})}{\text{DeffDK412} * 100\,000 * 4 * F} \right] \right];$$

$$\text{Uconca3} = \frac{R * 1273}{2 * F} * \text{Log} \left[ \text{Sqrt} \left[ 1 + \frac{R * 1273 * J * (500 * 10^{-6})}{\text{DeffDK413} * 100\,000 * 4 * F} \right] \right];$$

```
(*TOTAL*)
Plot[{Uconca1, Uconca2, Uconca3}, {J, 0, 200 000}, PlotStyle -> Thick, Mesh -> 20,
MeshStyle -> PointSize[Medium], PlotTheme -> "Detailed", AxesLabel -> {"T", "Vrev1"},
PlotLegends -> {"0.5e-6", "1e-6", "2e-6"}]
```



# APÉNDICE III-EFECTO DE LA FRACCIÓN MOLAR DE VAPOR EN EL POTENCIAL DE LA CELDA



Por lo tanto se puede mostrar que al haber una mayor concentración de vapor de agua al ingreso de la celda el sobrepotencial de la celda disminuye.

## 60%

### Reversible

$$DG1 = 244800 - (49.18 * T) - (2.72 * 10^{-3} * T^2);$$

$$Vrev1 = \frac{DG1}{2 * F} - \frac{R * T}{2 * F} * \text{Log} \left[ \frac{(0.4 * 100000) * \text{Sqrt}[1 * 100000]}{(0.6 * 100000)} \right];$$

### Ohmico

$$Sohm1 = (2.99 * 10^{-5}) * J * (50 * 10^{-6}) * \text{Exp} \left[ \frac{10300}{T} \right];$$

### Concentración

(\*CÁTODO\*)

$$SconcC1 = \frac{(R) * T}{2 * (F)} * \text{Log} \left[ \frac{\left(1 + \frac{J * (R) * T * (50 * 10^{-6})}{2 * (F) * (Effec4) * (4000)}\right)}{\left(1 - \frac{J * (R) * T * (50 * 10^{-6})}{2 * (F) * (Effec4) * (6000)}\right)} \right];$$

(\*ÁNODO\*)

$$SconcA1 = \frac{R * 1273}{2 * F} * \text{Log} \left[ \text{Sqrt} \left[ 1 + \frac{R * 1273 * J * (500 * 10^{-6})}{DefFDK4A * 100000 * 4 * F} \right] \right];$$

### Activación

$$SactA1 = \frac{R * T}{F} * \text{ArcSinh} \left[ \frac{J}{2 * 6508.35492} \right];$$

$$SactC1 = \frac{R * T}{F} * \text{ArcSinh} \left[ \frac{J}{2 * 18631.033} \right];$$

$$Sact1 = SactA1 + SactC1;$$

## 40%

### Reversible

Reversible

$$DG2 = 244800 - (49.18 * T) - (2.72 * 10^{-3} * T^2);$$

$$Vrev2 = \frac{DG2}{2 * F} - \frac{R * T}{2 * F} * \text{Log} \left[ \frac{(0.6 * 100000) * \text{Sqrt}[1 * 100000]}{(0.4 * 100000)} \right];$$

Reversible

### Ohmico

$$Sohm2 = (2.99 * 10^{-5}) * J * (50 * 10^{-6}) * \text{Exp} \left[ \frac{10300}{T} \right];$$

### Concentración

(\*CÁTODO\*)

$$SconcC2 = \frac{(R) * T}{2 * (F)} * \text{Log} \left[ \frac{\left(1 + \frac{J * (R) * T * (50 * 10^{-6})}{2 * (F) * (Effec4) * (6000)}\right)}{\left(1 - \frac{J * (R) * T * (50 * 10^{-6})}{2 * (F) * (Effec4) * (4000)}\right)} \right];$$

(\*ÁNODO\*)

$$SconcA2 = \frac{R * 1273}{2 * F} * \text{Log} \left[ \text{Sqrt} \left[ 1 + \frac{R * 1273 * J * (500 * 10^{-6})}{DefFDK4A * 100000 * 4 * F} \right] \right];$$

### Activación

$$SactA2 = \frac{R * T}{F} * \text{ArcSinh} \left[ \frac{J}{2 * 6508.35492} \right];$$

$$SactC2 = \frac{R * T}{F} * \text{ArcSinh} \left[ \frac{J}{2 * 18631.033} \right];$$

$$Sact2 = SactA2 + SactC2;$$

## 20%

### Reversible

$$DG3 = 244800 - (49.18 * T) - (2.72 * 10^{-3} * T^2);$$

$$Vrev3 = \frac{DG3}{2 * F} - \frac{R * T}{2 * F} * \text{Log} \left[ \frac{(0.8 * 100000) * \text{Sqrt}[1 * 100000]}{(0.2 * 100000)} \right];$$

### Ohmico

$$Sohm3 = (2.99 * 10^{-5}) * J * (50 * 10^{-6}) * \text{Exp} \left[ \frac{10300}{T} \right];$$

### Concentración

(\*CÁTODO\*)

$$SconcC3 = \frac{(R) * T}{2 * (F)} * \text{Log} \left[ \frac{\left(1 + \frac{J * (R) * T * (50 * 10^{-6})}{2 * (F) * (Effec4) * (8000)}\right)}{\left(1 - \frac{J * (R) * T * (50 * 10^{-6})}{2 * (F) * (Effec4) * (2000)}\right)} \right];$$

(\*ÁNODO\*)

$$SconcA3 = \frac{R * 1273}{2 * F} * \text{Log} \left[ \text{Sqrt} \left[ 1 + \frac{R * 1273 * J * (500 * 10^{-6})}{DefFDK4A * 100000 * 4 * F} \right] \right];$$

### Activación

$$SactA3 = \frac{R * T}{F} * \text{ArcSinh} \left[ \frac{J}{2 * 6508.35492} \right];$$

$$SactC3 = \frac{R * T}{F} * \text{ArcSinh} \left[ \frac{J}{2 * 18631.033} \right];$$

### Variables y Datos

F = 9.6485 \* 10<sup>4</sup>;  
 R = 8.3145;  
 z = 2;  
 T = 1073  
 MA = 18.01528 \* 10<sup>-3</sup>;  
 r = 1.07 \* (10<sup>-6</sup>);  
 e1 = 0.2;  
 e2 = 0.4;  
 e3 = 0.6;  
 ξ = 5.4;  
 μ = 0.8;

1073

### Voltaje Reversible

DG = 244 800 - (49.18 \* T) - (2.72 \* 10<sup>-3</sup> \* T<sup>2</sup>);  

$$V_{rev} = \frac{DG}{2 * F} - \frac{R * T}{2 * F} * \text{Log} \left[ \frac{(0.6 * 100\,000) * \text{Sqrt}[1 * 100\,000]}{(0.4 * 100\,000)} \right]$$
  
 0.694019

### Sobrepotencial de Activación

(\*Datos\*)  
 Eacta = 123 479.1491;  
 Eactc = 131 556.1756;  
 ya = 2.051 \* 10<sup>9</sup>;  
 yc = 1.344 \* 10<sup>10</sup>;

$$JOA2 = ya * \text{Exp} \left[ \frac{-Eacta}{R * T} \right];$$
  

$$JOC2 = yc * \text{Exp} \left[ \frac{-Eactc}{R * T} \right];$$

$$SactA = \frac{R * T}{F} * \text{ArcSinh} \left[ \frac{J}{2 * 2000} \right]$$
  

$$SactC = \frac{R * T}{F} * \text{ArcSinh} \left[ \frac{J}{2 * 5300} \right]$$

0.0924647 ArcSinh $\left[\frac{J}{4000}\right]$

0.0924647 ArcSinh $\left[\frac{J}{10\,600}\right]$

$$SconC1 = \frac{R * T}{2 * F} * \text{Log} \left[ \text{Sqrt} \left[ 1 + \frac{R * T * J * (500 * 10^{-6})}{DeffA1 * 100\,000 * 4 * F} \right] \right]$$

0.0462324 Log $\left[\sqrt{1 + 5.19202 \times 10^{-6} \text{ J}}\right]$

$$DeffinvA2 = \frac{\xi}{e2} * \left( \frac{1}{DKA} \right);$$

$$DeffA2 = \frac{1}{DeffinvA2};$$

$$SconC2 = \frac{R * T}{2 * F} * \text{Log} \left[ \text{Sqrt} \left[ 1 + \frac{R * T * J * (500 * 10^{-6})}{DeffA2 * 100\,000 * 4 * F} \right] \right]$$

0.0462324 Log $\left[\sqrt{1 + 2.59601 \times 10^{-6} \text{ J}}\right]$

$$DeffinvA3 = \frac{\xi}{e3} * \left( \frac{1}{DKA} \right);$$

$$DeffA3 = \frac{1}{DeffinvA3};$$

$$SconC3 = \frac{R * T}{2 * F} * \text{Log} \left[ \text{Sqrt} \left[ 1 + \frac{R * T * J * (500 * 10^{-6})}{DeffA3 * 100\,000 * 4 * F} \right] \right]$$

0.0462324 Log $\left[\sqrt{1 + 1.73067 \times 10^{-6} \text{ J}}\right]$

### Sobrepotencial Ohmico

$$Sohm = (2.99 * 10^{-5}) * J * (50 * 10^{-6}) * \text{Exp} \left[ \frac{10\,300}{T} \right]$$
  
 0.0000220569 J

### Sobrepotencial de concentración

$$DKC = \frac{2 * r}{3} * \text{Sqrt} \left[ \frac{8 * R * T}{\pi * MA} \right];$$

DBC = 7.8720 \* 10<sup>-4</sup>;

$$DeffinvC1 = \frac{\xi}{e1} * \left( \frac{1}{DBC} + \frac{1}{DKC} \right);$$

$$DeffC1 = \frac{1}{DeffinvC1};$$

$$SconC1 = \frac{(R) * T}{2 * (F)} * \text{Log} \left[ \frac{\left( 1 + \frac{J * (R) * T * (50 * 10^{-6})}{2 * (F) * (DeffC1) * (4000)} \right)}{\left( 1 - \frac{J * (R) * T * (50 * 10^{-6})}{2 * (F) * (DeffC1) * (6000)} \right)} \right]$$

0.0462324 Log $\left[\frac{1 + 0.0000393001 \text{ J}}{1 - 0.0000262001 \text{ J}}\right]$

$$DeffinvC2 = \frac{\xi}{e2} * \left( \frac{1}{DBC} + \frac{1}{DKC} \right);$$

$$DeffC2 = \frac{1}{DeffinvC2};$$

$$SconC2 = \frac{(R) * T}{2 * (F)} * \text{Log} \left[ \frac{\left( 1 + \frac{J * (R) * T * (50 * 10^{-6})}{2 * (F) * (DeffC2) * (4000)} \right)}{\left( 1 - \frac{J * (R) * T * (50 * 10^{-6})}{2 * (F) * (DeffC2) * (6000)} \right)} \right]$$

0.0462324 Log $\left[\frac{1 + 0.0000196501 \text{ J}}{1 - 0.0000131 \text{ J}}\right]$

$$DeffinvC3 = \frac{\xi}{e3} * \left( \frac{1}{DBC} + \frac{1}{DKC} \right);$$

$$DeffC3 = \frac{1}{DeffinvC3};$$

$$SconC3 = \frac{(R) * T}{2 * (F)} * \text{Log} \left[ \frac{\left( 1 + \frac{J * (R) * T * (50 * 10^{-6})}{2 * (F) * (DeffC3) * (4000)} \right)}{\left( 1 - \frac{J * (R) * T * (50 * 10^{-6})}{2 * (F) * (DeffC3) * (6000)} \right)} \right]$$

0.0462324 Log $\left[\frac{1 + 0.0000131 \text{ J}}{1 - 8.73336 \times 10^{-6} \text{ J}}\right]$

(\*Ánodo\*)

$$DKA = \frac{2 * (r)}{3} * \text{Sqrt} \left[ \frac{8 * R * T}{\pi * (31.9988 * 10^{-3})} \right];$$

$$DeffinvA1 = \frac{\xi}{e1} * \left( \frac{1}{DKA} \right);$$

$$DeffA1 = \frac{1}{DeffinvA1};$$

## Voltaje Termoneutral

$$V_{th} = \frac{283.5 * 10^3}{z * F}$$

1.46914

## Qth

$$Q_{th1} = \frac{2 * F}{\mu} (V_{th} - (V_{rev} + S_{actA} + S_{actC} + S_{ohm} + S_{concC1} + S_{concA1}))$$

$$241.213. \left( 0.775121 - 0.0000220569 J - 0.0924647 \operatorname{ArcSinh} \left[ \frac{J}{10600} \right] - 0.0924647 \operatorname{ArcSinh} \left[ \frac{J}{4000} \right] - 0.0462324 \operatorname{Log} \left[ \sqrt{1 + 5.19202 \times 10^{-6} J} \right] - 0.0462324 \operatorname{Log} \left[ \frac{1 + 0.0000393001 J}{1 - 0.0000262001 J} \right] \right)$$

$$Q_{th2} = \frac{2 * F}{\mu} (V_{th} - (V_{rev} + S_{actA} + S_{actC} + S_{ohm} + S_{concC2} + S_{concA2}))$$

$$241.213. \left( 0.775121 - 0.0000220569 J - 0.0924647 \operatorname{ArcSinh} \left[ \frac{J}{10600} \right] - 0.0924647 \operatorname{ArcSinh} \left[ \frac{J}{4000} \right] - 0.0462324 \operatorname{Log} \left[ \sqrt{1 + 2.59601 \times 10^{-6} J} \right] - 0.0462324 \operatorname{Log} \left[ \frac{1 + 0.0000196501 J}{1 - 0.0000131 J} \right] \right)$$

$$Q_{th3} = \frac{2 * F}{\mu} (V_{th} - (V_{rev} + S_{actA} + S_{actC} + S_{ohm} + S_{concC3} + S_{concA3}))$$

$$241.213. \left( 0.775121 - 0.0000220569 J - 0.0924647 \operatorname{ArcSinh} \left[ \frac{J}{10600} \right] - 0.0924647 \operatorname{ArcSinh} \left[ \frac{J}{4000} \right] - 0.0462324 \operatorname{Log} \left[ \sqrt{1 + 1.73067 \times 10^{-6} J} \right] - 0.0462324 \operatorname{Log} \left[ \frac{1 + 0.0000131 J}{1 - 8.73336 \times 10^{-6} J} \right] \right)$$

## Diferencia de Entropía

$$\Delta S_{O21} = 246.171 - 205.033 - R * \operatorname{Log} [0.1 / 0.10132501]$$

41.2474

$$\Delta S_{H21} = 168.449 - 130.574 - R * \operatorname{Log} [0.1 / 0.10132501]$$

37.9844

$$\Delta S_{H2O1} = 235.806 - 188.720 - R * \operatorname{Log} [0.1 / 0.10132501]$$

47.1954

$$C_{pH2O1} = 32.24 + (0.1923 * 10^{-2} * T) + (1.055 * 10^{-5} * T^2) + (-3.595 * 10^{-9} * T^3);$$

$$\Delta S_{H2O11} = C_{pH2O1} * \operatorname{Log} \left[ \frac{T}{298} \right]$$

$$C_{pH21} = 29.11 + (-0.1916 * 10^{-2} * T) + (0.4003 * 10^{-5} * T^2) + (-0.8704 * 10^{-9} * T^3);$$

$$\Delta S_{H211} = C_{pH21} * \operatorname{Log} \left[ \frac{T}{298} \right]$$

$$C_{pO21} = 25.48 + (1.520 * 10^{-2} * T) + (-0.7155 * 10^{-5} * T^2) + (1.312 * 10^{-9} * T^3);$$

$$\Delta S_{O211} = C_{pO21} * \operatorname{Log} \left[ \frac{T}{298} \right]$$

53.8182

39.1864

45.0604

## Entropías de formación

$$S_O = 246.171;$$

$$S_H = 168.449;$$

$$S_{H2O} = 235.806;$$

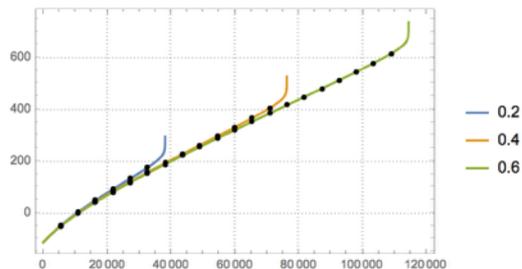
## Generación Mínima de Entropía

$$Sg1 = \frac{-Qth1}{T} + \Delta SH211 - \Delta SH2011 + (1/2) * \Delta SO211 + SH + (0.5) * SO - SH20;$$

$$Sg2 = \frac{-Qth2}{T} + \Delta SH211 - \Delta SH2011 + (1/2) * \Delta SO211 + SH + (0.5) * SO - SH20;$$

$$Sg3 = \frac{-Qth3}{T} + \Delta SH211 - \Delta SH2011 + (1/2) * \Delta SO211 + SH + (0.5) * SO - SH20;$$

```
Plot[{Sg1, Sg2, Sg3}, {J, 0, 120000}, PlotStyle -> Thick, Mesh -> 20,
MeshStyle -> PointSize[Medium], PlotTheme -> "Detailed", AxesLabel -> {"T", "Vrev1"},
PlotLegends -> {"0.2", "0.4", "0.6"}]
```



## APÉNDICE V- CÁLCULO DE LA GENERACIÓN DE ENTROPÍA 1173 [K]

### Variables y Datos

```
In[1]:= F = 9.6485 * 10 ^ 4;
R = 8.3145;
z = 2;
T = 1173;
MA = 18.01528 * 10 ^ -3;
r = 1.07 * (10 ^ -6);
e1 = 0.2;
e2 = 0.4;
e3 = 0.6;
xi = 5.4;
mu = 0.8;
```

### Voltaje Reversible

```
In[12]:= DG = 244 800 - (49.18 * T) - (2.72 * 10 ^ -3 * T ^ 2);
Vrev = (DG / (2 * F) - (R * T / (2 * F)) * Log[ ((0.6 * 100000) * Sqrt[1 * 100000]) / (0.4 * 100000) ])
```

```
Out[13]= 0.638818
```

### Sobrepotencial de Activación

```
In[14]:= (*Datos*)
Eacta = 123 479.1491;
Eactc = 131 556.1756;
ya = 2.051 * 10 ^ 9;
yc = 1.344 * 10 ^ 10;
```

$$JOA2 = ya * \text{Exp}\left[\frac{-Eacta}{R * T}\right];$$

$$JOC2 = yc * \text{Exp}\left[\frac{-Eactc}{R * T}\right];$$

$$SactA = \frac{R * T}{F} * \text{ArcSinh}\left[\frac{J}{2 * JOA2}\right]$$

$$SactC = \frac{R * T}{F} * \text{ArcSinh}\left[\frac{J}{2 * JOC2}\right]$$

```
Out[20]= 0.101082 ArcSinh [0.0000768243 J]
```

```
Out[21]= 0.101082 ArcSinh [0.0000268369 J]
```

## Sobrepotencial Ohmico

$$\text{In[22]}:= \text{Sohm} = (2.99 * 10^{-5}) * J * (50 * 10^{-6}) * \text{Exp}\left[\frac{10300}{T}\right]$$

$$\text{Out[22]}:= 9.73059 \times 10^{-6} \text{ J}$$

## Sobrepotencial de concentración

In[23]:=

$$\text{DKC} = \frac{2 * r}{3} * \text{Sqrt}\left[\frac{8 * R * T}{\pi * \text{MA}}\right];$$

$$\text{DBC} = 9.2050 * 10^{-4};$$

$$\text{DeffinvC1} = \frac{\xi}{e1} \left(\frac{1}{\text{DBC}} + \frac{1}{\text{DKC}}\right);$$

$$\text{DeffC1} = \frac{1}{\text{DeffinvC1}};$$

$$\text{SconC1} = \frac{(R) * T}{2 * (F)} * \text{Log}\left[\frac{\left(1 + \frac{J * (R) * T * (50 * 10^{-6})}{2 * (F) * (\text{DeffC1}) * (4000)}\right)}{\left(1 - \frac{J * (R) * T * (50 * 10^{-6})}{2 * (F) * (\text{DeffC1}) * (6000)}\right)}\right]$$

$$\text{Out[27]}:= 0.0505411 \text{ Log}\left[\frac{1 + 0.000038897 \text{ J}}{1 - 0.0000259313 \text{ J}}\right]$$

$$\text{In[28]}:= \text{DeffinvC2} = \frac{\xi}{e2} \left(\frac{1}{\text{DBC}} + \frac{1}{\text{DKC}}\right);$$

$$\text{DeffC2} = \frac{1}{\text{DeffinvC2}};$$

$$\text{SconC2} = \frac{(R) * T}{2 * (F)} * \text{Log}\left[\frac{\left(1 + \frac{J * (R) * T * (50 * 10^{-6})}{2 * (F) * (\text{DeffC2}) * (4000)}\right)}{\left(1 - \frac{J * (R) * T * (50 * 10^{-6})}{2 * (F) * (\text{DeffC2}) * (6000)}\right)}\right]$$

$$\text{Out[30]}:= 0.0505411 \text{ Log}\left[\frac{1 + 0.0000194485 \text{ J}}{1 - 0.0000129657 \text{ J}}\right]$$

$$\text{In[31]}:= \text{DeffinvC3} = \frac{\xi}{e3} \left(\frac{1}{\text{DBC}} + \frac{1}{\text{DKC}}\right);$$

$$\text{DeffC3} = \frac{1}{\text{DeffinvC3}};$$

$$\text{SconC3} = \frac{(R) * T}{2 * (F)} * \text{Log}\left[\frac{\left(1 + \frac{J * (R) * T * (50 * 10^{-6})}{2 * (F) * (\text{DeffC3}) * (4000)}\right)}{\left(1 - \frac{J * (R) * T * (50 * 10^{-6})}{2 * (F) * (\text{DeffC3}) * (6000)}\right)}\right]$$

$$\text{Out[33]}:= 0.0505411 \text{ Log}\left[\frac{1 + 0.0000129657 \text{ J}}{1 - 8.64377 \times 10^{-6} \text{ J}}\right]$$

In[34]:=

(\*ñodo\*)

$$\text{DKA} = \frac{2 * (r)}{3} * \text{Sqrt}\left[\frac{8 * R * T}{\pi * (31.9988 * 10^{-3})}\right];$$

$$\text{DeffinvA1} = \frac{\xi}{e1} * \left(\frac{1}{\text{DKA}}\right);$$

$$\text{DeffA1} = \frac{1}{\text{DeffinvA1}};$$

$$\text{SconA1} = \frac{R * T}{2 * F} * \text{Log}\left[\text{Sqrt}\left[1 + \frac{R * T * J * (500 * 10^{-6})}{\text{DeffA1} * 100000 * 4 * F}\right]\right]$$

$$\text{Out[37]}:= 0.0505411 \text{ Log}\left[\sqrt{1 + 5.42857 \times 10^{-6} \text{ J}}\right]$$

$$\text{In[38]}:= \text{DeffinvA2} = \frac{\xi}{e2} * \left(\frac{1}{\text{DKA}}\right);$$

$$\text{DeffA2} = \frac{1}{\text{DeffinvA2}};$$

$$\text{SconA2} = \frac{R * T}{2 * F} * \text{Log}\left[\text{Sqrt}\left[1 + \frac{R * T * J * (500 * 10^{-6})}{\text{DeffA2} * 100000 * 4 * F}\right]\right]$$

$$\text{Out[40]}:= 0.0505411 \text{ Log}\left[\sqrt{1 + 2.71428 \times 10^{-6} \text{ J}}\right]$$

$$\text{In[41]}:= \text{DeffinvA3} = \frac{\xi}{e3} * \left(\frac{1}{\text{DKA}}\right);$$

$$\text{DeffA3} = \frac{1}{\text{DeffinvA3}};$$

$$\text{SconA3} = \frac{R * T}{2 * F} * \text{Log}\left[\text{Sqrt}\left[1 + \frac{R * T * J * (500 * 10^{-6})}{\text{DeffA3} * 100000 * 4 * F}\right]\right]$$

$$\text{Out[43]}:= 0.0505411 \text{ Log}\left[\sqrt{1 + 1.80952 \times 10^{-6} \text{ J}}\right]$$

## Voltaje Termoneutral

$$\text{In[44]:= } \mathbf{Vth} = \frac{283.5 * 10^3}{z * F}$$

Out[44]= 1.46914

## Qth

$$\text{In[45]:= } \mathbf{Qth1} = \frac{2 * F}{\mu} (\mathbf{Vth} - (\mathbf{Vrev} + \mathbf{SactA} + \mathbf{SactC} + \mathbf{Sohm} + \mathbf{SconC1} + \mathbf{SconA1}))$$

Out[45]= 241 213. ( 0.830323 - 9.73059 × 10<sup>-6</sup> J -  
0.101082 ArcSinh [ 0.0000268369 J ] - 0.101082 ArcSinh [ 0.0000768243 J ] -  
0.0505411 Log [ √ 1 + 5.42857 × 10<sup>-6</sup> J ] - 0.0505411 Log [  $\frac{1 + 0.000038897 J}{1 - 0.0000259313 J}$  ] )

$$\text{In[46]:= } \mathbf{Qth2} = \frac{2 * F}{\mu} (\mathbf{Vth} - (\mathbf{Vrev} + \mathbf{SactA} + \mathbf{SactC} + \mathbf{Sohm} + \mathbf{SconC2} + \mathbf{SconA2}))$$

Out[46]= 241 213. ( 0.830323 - 9.73059 × 10<sup>-6</sup> J -  
0.101082 ArcSinh [ 0.0000268369 J ] - 0.101082 ArcSinh [ 0.0000768243 J ] -  
0.0505411 Log [ √ 1 + 2.71428 × 10<sup>-6</sup> J ] - 0.0505411 Log [  $\frac{1 + 0.0000194485 J}{1 - 0.0000129657 J}$  ] )

$$\text{In[47]:= } \mathbf{Qth3} = \frac{2 * F}{\mu} (\mathbf{Vth} - (\mathbf{Vrev} + \mathbf{SactA} + \mathbf{SactC} + \mathbf{Sohm} + \mathbf{SconC3} + \mathbf{SconA3}))$$

Out[47]= 241 213. ( 0.830323 - 9.73059 × 10<sup>-6</sup> J -  
0.101082 ArcSinh [ 0.0000268369 J ] - 0.101082 ArcSinh [ 0.0000768243 J ] -  
0.0505411 Log [ √ 1 + 1.80952 × 10<sup>-6</sup> J ] - 0.0505411 Log [  $\frac{1 + 0.0000129657 J}{1 - 8.64377 \times 10^{-6} J}$  ] )

## Diferencia de Entropía

$$\text{In[48]:= } \mathbf{\Delta SO21} = 249.307 - 205.033 - R * \text{Log}[0.1 / 0.10132501]$$

Out[48]= 44.3834

$$\text{In[49]:= } \mathbf{\Delta SH21} = 171 - 130.574 - R * \text{Log}[0.1 / 0.10132501]$$

Out[49]= 40.5354

$$\text{In[50]:= } \mathbf{\Delta SH201} = 239.600 - 188.720 - R * \text{Log}[0.1 / 0.10132501]$$

Out[50]= 50.9894

$$\text{In[51]:=}$$

$$\mathbf{CpH202} = 32.24 + (0.1923 * 10^{-2} * T) + (1.055 * 10^{-5} * (T)^2) + (-3.595 * 10^{-9} * (T)^3);$$

$$\mathbf{\Delta SH202} = \mathbf{CpH202} * \text{Log}\left[\frac{T}{298}\right]$$

$$\mathbf{CpH22} = 29.11 + (-0.1916 * 10^{-2} * (T)) + (0.4003 * 10^{-5} * (T)^2) + (-0.8704 * 10^{-9} * (T)^3);$$

$$\mathbf{\Delta SH22} = \mathbf{CpH22} * \text{Log}\left[\frac{T}{298}\right]$$

$$\mathbf{Cp022} = 25.48 + (1.520 * 10^{-2} * (T)) + (-0.7155 * 10^{-5} * (T)^2) + (1.312 * 10^{-9} * (T)^3);$$

$$\mathbf{\Delta S022} = \mathbf{Cp022} * \text{Log}\left[\frac{T}{298}\right]$$

Out[52]= 59.2068

Out[54]= 42.4299

Out[56]= 48.7559

## Entropías de formación

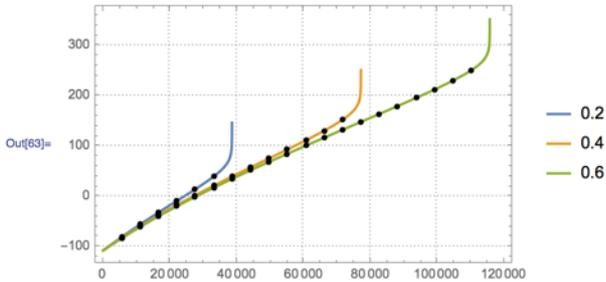
In[57]:=  $SO = 249.307$ ;

In[58]:=  $SH = 171$ ;

In[59]:=  $SH2O = 239.600$ ;

## Generación Mínima de Entropía

In[63]:= `Plot[{Sg1, Sg2, Sg3}, {J, 0, 120000}, PlotStyle -> Thick, Mesh -> 20, MeshStyle -> PointSize[Medium], PlotTheme -> "Detailed", AxesLabel -> {"J", "Vrev1"}, PlotLegends -> {"0.2", "0.4", "0.6"}]`



## APÉNDICE VI- CÁLCULO DE LA GENERACIÓN DE ENTROPÍA 1173 [K]

### Variables y Datos

In[1]:=  $F = 9.6485 \times 10^4$ ;  
 $R = 8.3145$ ;  
 $z = 2$ ;  
 $T = 1273$ ;  
 $MA = 18.01528 \times 10^{-3}$ ;  
 $r = 1.07 \times (10^{-6})$ ;  
 $e1 = 0.2$ ;  
 $e2 = 0.4$ ;  
 $e3 = 0.6$ ;  
 $\xi = 5.4$ ;  
 $\mu = 0.8$ ;

### Voltaje Reversible

In[12]:=  $DG = 244800 - (49.18 * T) - (2.72 * 10^{-3} * T^2)$ ;  
 $Vrev = \frac{DG}{2 * F} - \frac{R * T}{2 * F} * \text{Log}\left[\frac{(0.6 * 100000) * \text{Sqrt}[1 * 100000]}{(0.4 * 100000)}\right]$

Out[13]= 0.583334

### Sobrepotencial de Activación

In[14]:= (\*Datos\*)  
 $Eacta = 123479.1491$ ;  
 $Eactc = 131556.1756$ ;  
 $\gamma a = 2.051 \times 10^9$ ;  
 $\gamma c = 1.344 \times 10^{10}$ ;

$$JOA2 = \gamma a * \text{Exp}\left[\frac{-Eacta}{R * T}\right];$$

$$JOC2 = \gamma c * \text{Exp}\left[\frac{-Eactc}{R * T}\right];$$

$$SactA = \frac{R * T}{F} * \text{ArcSinh}\left[\frac{J}{2 * JOA2}\right]$$

$$SactC = \frac{R * T}{F} * \text{ArcSinh}\left[\frac{J}{2 * JOC2}\right]$$

Out[20]= 0.1097 ArcSinh[0.0000284163 J]

Out[21]= 0.1097 ArcSinh[9.30138 × 10<sup>-6</sup> J]

### Sobrepotencial Ohmico

In[22]:=  $Sohm = (2.99 * 10^{-5}) * J * (50 * 10^{-6}) * \text{Exp}\left[\frac{10300}{T}\right]$

Out[22]= 4.8817 × 10<sup>-6</sup> J

## Sobrepotencial de concentración

In[23]=

$$DKC = \frac{2 * r}{3} * \text{Sqrt} \left[ \frac{8 * R * T}{\pi * MA} \right];$$

$$DBC = 10.5000 * 10^{-4};$$

$$\text{DeffinvC1} = \frac{\xi}{e1} \left( \frac{1}{DBC} + \frac{1}{DKC} \right);$$

$$\text{Deffc1} = \frac{1}{\text{DeffinvC1}};$$

$$\text{SconcC1} = \frac{(R) * T}{2 * (F)} * \text{Log} \left[ \frac{\left( 1 + \frac{J * (R) * T * (50 * 10^{-6})}{2 * (F) * (\text{Deffc1}) * (4000)} \right)}{\left( 1 - \frac{J * (R) * T * (50 * 10^{-6})}{2 * (F) * (\text{Deffc1}) * (6000)} \right)} \right]$$

$$\text{DeffinvC2} = \frac{\xi}{e2} \left( \frac{1}{DBC} + \frac{1}{DKC} \right);$$

$$\text{Deffc2} = \frac{1}{\text{DeffinvC2}};$$

$$\text{SconcC2} = \frac{(R) * T}{2 * (F)} * \text{Log} \left[ \frac{\left( 1 + \frac{J * (R) * T * (50 * 10^{-6})}{2 * (F) * (\text{Deffc2}) * (4000)} \right)}{\left( 1 - \frac{J * (R) * T * (50 * 10^{-6})}{2 * (F) * (\text{Deffc2}) * (6000)} \right)} \right]$$

$$\text{DeffinvC3} = \frac{\xi}{e3} \left( \frac{1}{DBC} + \frac{1}{DKC} \right);$$

$$\text{Deffc3} = \frac{1}{\text{DeffinvC3}};$$

$$\text{SconcC3} = \frac{(R) * T}{2 * (F)} * \text{Log} \left[ \frac{\left( 1 + \frac{J * (R) * T * (50 * 10^{-6})}{2 * (F) * (\text{Deffc3}) * (4000)} \right)}{\left( 1 - \frac{J * (R) * T * (50 * 10^{-6})}{2 * (F) * (\text{Deffc3}) * (6000)} \right)} \right]$$

$$\text{Out[27]} = 0.0548498 \text{Log} \left[ \frac{1 + 0.0000388468 J}{1 - 0.0000258979 J} \right]$$

$$\text{Out[30]} = 0.0548498 \text{Log} \left[ \frac{1 + 0.0000194234 J}{1 - 0.0000129489 J} \right]$$

$$\text{Out[33]} = 0.0548498 \text{Log} \left[ \frac{1 + 0.0000129489 J}{1 - 8.63262 \times 10^{-6} J} \right]$$

In[34]=

(\*Ánodo\*)

$$DKA = \frac{2 * (r)}{3} * \text{Sqrt} \left[ \frac{8 * R * T}{\pi * (31.9988 * 10^{-3})} \right];$$

$$\text{DeffinvA1} = \frac{\xi}{e1} * \left( \frac{1}{DKA} \right);$$

$$\text{DeffA1} = \frac{1}{\text{DeffinvA1}};$$

$$\text{SconcA1} = \frac{R * T}{2 * F} * \text{Log} \left[ \text{Sqrt} \left[ 1 + \frac{R * T * J * (500 * 10^{-6})}{\text{DeffA1} * 100000 * 4 * F} \right] \right]$$

$$\text{DeffinvA2} = \frac{\xi}{e2} * \left( \frac{1}{DKA} \right);$$

$$\text{DeffA2} = \frac{1}{\text{DeffinvA2}};$$

$$\text{SconcA2} = \frac{R * T}{2 * F} * \text{Log} \left[ \text{Sqrt} \left[ 1 + \frac{R * T * J * (500 * 10^{-6})}{\text{DeffA2} * 100000 * 4 * F} \right] \right]$$

$$\text{DeffinvA3} = \frac{\xi}{e3} * \left( \frac{1}{DKA} \right);$$

$$\text{DeffA3} = \frac{1}{\text{DeffinvA3}};$$

$$\text{SconcA3} = \frac{R * T}{2 * F} * \text{Log} \left[ \text{Sqrt} \left[ 1 + \frac{R * T * J * (500 * 10^{-6})}{\text{DeffA3} * 100000 * 4 * F} \right] \right]$$

$$\text{Out[37]} = 0.0548498 \text{Log} \left[ \sqrt{1 + 5.65523 \times 10^{-6} J} \right]$$

$$\text{Out[40]} = 0.0548498 \text{Log} \left[ \sqrt{1 + 2.82762 \times 10^{-6} J} \right]$$

$$\text{Out[43]} = 0.0548498 \text{Log} \left[ \sqrt{1 + 1.88508 \times 10^{-6} J} \right]$$

## Voltaje Termoneutral

$$\text{In[44]:= } \mathbf{Vth} = \frac{283.5 * 10^3}{z * F}$$

Out[44]= 1.46914

## Qth

$$\text{In[45]:= } \mathbf{Qth1} = \frac{2 * F}{\mu} (\mathbf{Vth} - (\mathbf{Vrev} + \mathbf{SactA} + \mathbf{SactC} + \mathbf{Sohm} + \mathbf{Sconcl1} + \mathbf{Sconcl1}))$$

Out[45]= 241.213.

$$\left( 0.885806 - 4.8817 \times 10^{-6} \text{ J} - 0.1097 \text{ ArcSinh} \left[ 9.30138 \times 10^{-6} \text{ J} \right] - 0.1097 \text{ ArcSinh} \left[ 0.0000284163 \text{ J} \right] - 0.0548498 \text{ Log} \left[ \sqrt{1 + 5.65523 \times 10^{-6} \text{ J}} \right] - 0.0548498 \text{ Log} \left[ \frac{1 + 0.0000388468 \text{ J}}{1 - 0.0000258979 \text{ J}} \right] \right)$$

$$\text{In[46]:= } \mathbf{Qth2} = \frac{2 * F}{\mu} (\mathbf{Vth} - (\mathbf{Vrev} + \mathbf{SactA} + \mathbf{SactC} + \mathbf{Sohm} + \mathbf{Sconcl2} + \mathbf{Sconcl2}))$$

Out[46]= 241.213.

$$\left( 0.885806 - 4.8817 \times 10^{-6} \text{ J} - 0.1097 \text{ ArcSinh} \left[ 9.30138 \times 10^{-6} \text{ J} \right] - 0.1097 \text{ ArcSinh} \left[ 0.0000284163 \text{ J} \right] - 0.0548498 \text{ Log} \left[ \sqrt{1 + 2.82762 \times 10^{-6} \text{ J}} \right] - 0.0548498 \text{ Log} \left[ \frac{1 + 0.0000194234 \text{ J}}{1 - 0.0000129489 \text{ J}} \right] \right)$$

$$\text{In[47]:= } \mathbf{Qth3} = \frac{2 * F}{\mu} (\mathbf{Vth} - (\mathbf{Vrev} + \mathbf{SactA} + \mathbf{SactC} + \mathbf{Sohm} + \mathbf{Sconcl3} + \mathbf{Sconcl3}))$$

Out[47]= 241.213.

$$\left( 0.885806 - 4.8817 \times 10^{-6} \text{ J} - 0.1097 \text{ ArcSinh} \left[ 9.30138 \times 10^{-6} \text{ J} \right] - 0.1097 \text{ ArcSinh} \left[ 0.0000284163 \text{ J} \right] - 0.0548498 \text{ Log} \left[ \sqrt{1 + 1.88508 \times 10^{-6} \text{ J}} \right] - 0.0548498 \text{ Log} \left[ \frac{1 + 0.0000129489 \text{ J}}{1 - 8.63262 \times 10^{-6} \text{ J}} \right] \right)$$

## Diferencia Entropía

$$\mathbf{CpH203} = 32.24 + (0.1923 * 10^{-2} * \mathbf{T}) + (1.055 * 10^{-5} * (\mathbf{T})^2) + (-3.595 * 10^{-9} * (\mathbf{T})^3);$$

$$\mathbf{\Delta SH203} = \mathbf{CpH203} * \text{Log} \left[ \frac{\mathbf{T}}{298} \right]$$

64.4245

$$\mathbf{CpH23} = 29.11 + (-0.1916 * 10^{-2} * (\mathbf{T})) + (0.4003 * 10^{-5} * (\mathbf{T})^2) + (-0.8704 * 10^{-9} * (\mathbf{T})^3);$$

$$\mathbf{\Delta SH23} = \mathbf{CpH23} * \text{Log} \left[ \frac{\mathbf{T}}{298} \right]$$

45.5393

$$\mathbf{CpO23} = 25.48 + (1.520 * 10^{-2} * (\mathbf{T})) + (-0.7155 * 10^{-5} * (\mathbf{T})^2) + (1.312 * 10^{-9} * (\mathbf{T})^3);$$

$$\mathbf{\Delta SO23} = \mathbf{CpO23} * \text{Log} \left[ \frac{\mathbf{T}}{298} \right]$$

52.1881

$$\mathbf{\Delta SO21} = 252.219 - 205.033 - \mathbf{R} * \text{Log} [0.1 / 0.10132501]$$

47.2954

$$\mathbf{\Delta SH21} = 173.687 - 130.574 - \mathbf{R} * \text{Log} [0.1 / 0.10132501]$$

43.2224

$$\mathbf{\Delta SH201} = 243.183 - 188.720 - \mathbf{R} * \text{Log} [0.1 / 0.10132501]$$

54.5724

## Entropias de formación

$$\mathbf{SO} = 252.219;$$

$$\mathbf{SH} = 173.687;$$

$$\mathbf{SH2O} = 243.138;$$

## Generación de Entropía

$$Sg1 = \frac{-Q_{th1}}{T} + \Delta SH_{23} - \Delta SH_{203} + (1/2) * \Delta S_{O23} + SH + (0.5) * SO - SH_{20};$$

```
Plot[Sg1, {J, 0, 120 000}, PlotStyle -> Thick, Mesh -> 20, MeshStyle -> PointSize[Medium],
  PlotTheme -> "Detailed", AxesLabel -> {"T", "Vrev1"}];
```

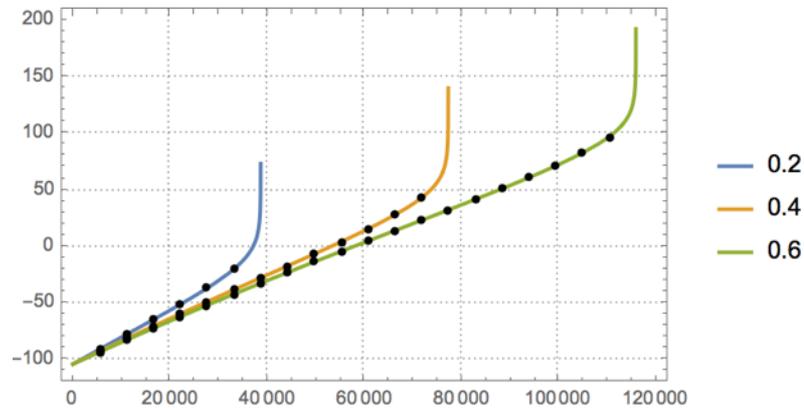
$$Sg2 = \frac{-Q_{th2}}{T} + \Delta SH_{23} - \Delta SH_{203} + (1/2) * \Delta S_{O23} + SH + (0.5) * SO - SH_{20};$$

```
Plot[Sg2, {J, 0, 120 000}, PlotStyle -> Thick, Mesh -> 20, MeshStyle -> PointSize[Medium],
  PlotTheme -> "Detailed", AxesLabel -> {"T", "Vrev1"}];
```

$$Sg3 = \frac{-Q_{th3}}{T} + \Delta SH_{23} - \Delta SH_{203} + (1/2) * \Delta S_{O23} + SH + (0.5) * SO - SH_{20};$$

```
Plot[Sg3, {J, 0, 120 000}, PlotStyle -> Thick, Mesh -> 20, MeshStyle -> PointSize[Medium],
  PlotTheme -> "Detailed", AxesLabel -> {"T", "Vrev1"}];
```

```
Plot[{Sg1, Sg2, Sg3}, {J, 0, 120 000}, PlotStyle -> Thick, Mesh -> 20,
  MeshStyle -> PointSize[Medium], PlotTheme -> "Detailed", AxesLabel -> {"T", "Vrev1"},
  PlotLegends -> {"0.2", "0.4", "0.6"}]
```



## APÉNDICE VII- GENERACIÓN MÍNIMA DE ENTROPÍA

$$Sg1 = \frac{-Q_{th1}}{T} + \Delta SH_{211} - \Delta SH_{201} + (1/2) * \Delta S_{O211} + SH + (0.5) * SO - SH_{20};$$

$$J = 120\ 000;$$

$$f[T_] := \frac{-Q_{th1}}{T} + \Delta SH_{211} - \Delta SH_{201} + (1/2) * \Delta S_{O211} + SH + (0.5) * SO - SH_{20};$$

$$a = D[f[T], T]$$

$$\begin{aligned}
& -\frac{1}{T} 241\,213 \cdot \left( -0.000356363 - 5.18215 \times 10^{-6} (-49.18 - 0.00544 T) + \frac{1.84782 e^{10\,300/T}}{T^2} - \right. \\
& \frac{2.04882 \times 10^{-7} \sqrt{T}}{1 + 0.0190203 \sqrt{T}} - \left( 0.000043087 T \left( 1 - 1.16335 \times 10^{-6} \left( 1270.33 + \frac{40\,892.1}{\sqrt{T}} \right) T \right) \right. \\
& \left. \left( \frac{1.74502 \times 10^{-6} \left( 1270.33 + \frac{40\,892.1}{\sqrt{T}} \right) - \frac{0.0356789}{\sqrt{T}}}{1 - 1.16335 \times 10^{-6} \left( 1270.33 + \frac{40\,892.1}{\sqrt{T}} \right) T} - \left( \left( -1.16335 \times 10^{-6} \left( 1270.33 + \right. \right. \right. \right. \\
& \left. \left. \left. \frac{40\,892.1}{\sqrt{T}} \right) + \frac{0.0237859}{\sqrt{T}} \right) \left( 1 + 1.74502 \times 10^{-6} \left( 1270.33 + \frac{40\,892.1}{\sqrt{T}} \right) T \right) \right) \right) / \\
& \left. \left( 1 - 1.16335 \times 10^{-6} \left( 1270.33 + \frac{40\,892.1}{\sqrt{T}} \right) T \right)^2 \right) \Bigg) / \\
& \left( 1 + 1.74502 \times 10^{-6} \left( 1270.33 + \frac{40\,892.1}{\sqrt{T}} \right) T \right) - 0.000043087 \\
& \text{Log} \left[ \sqrt{1 + 0.0190203 \sqrt{T}} \right] - \\
& 0.000043087 \text{Log} \left[ \frac{1 + 1.74502 \times 10^{-6} \left( 1270.33 + \frac{40\,892.1}{\sqrt{T}} \right) T}{1 - 1.16335 \times 10^{-6} \left( 1270.33 + \frac{40\,892.1}{\sqrt{T}} \right) T} \right] + \\
& \frac{1}{T^2} 241\,213 \cdot \left( 1.46914 - 0.0001794 e^{10\,300/T} - 0.000356363 T - \right. \\
& 5.18215 \times 10^{-6} (244\,800 - 49.18 T - 0.00272 T^2) - \\
& 0.000043087 T \text{Log} \left[ \sqrt{1 + 0.0190203 \sqrt{T}} \right] - \\
& \left. 0.000043087 T \text{Log} \left[ \frac{1 + 1.74502 \times 10^{-6} \left( 1270.33 + \frac{40\,892.1}{\sqrt{T}} \right) T}{1 - 1.16335 \times 10^{-6} \left( 1270.33 + \frac{40\,892.1}{\sqrt{T}} \right) T} \right] \right)
\end{aligned}$$

**J = 20 000;**

**Solve[a = 0, T, Reals]**

Solve::ratnz :

Solve was unable to solve the system with inexact coefficients. The answer was obtained by solving a corresponding exact system and numericizing the result. >>

{{T → 1452.78}}

**J = 40 000;**

**In[69]= Solve[a = 0, T, Reals]**

Solve::ratnz :

Solve was unable to solve the system with inexact coefficients. The answer was obtained by solving a corresponding exact system and numericizing the result. >>

Out[69]= {{T → 1005.66}}

**J = 60 000;**

**In[69]= Solve[a = 0, T, Reals]**

Solve::ratnz :

Solve was unable to solve the system with inexact coefficients. The answer was obtained by solving a corresponding exact system and numericizing the result. >>

Out[69]= {{T → 578.855}, {T → 2012.7}, {T → 3199.54}}

$$J = 80\,000;$$

Solve[a == 0, T, Reals]

Solve::ratnz :

Solve was unable to solve the system with inexact coefficients. The answer was obtained by solving a corresponding exact system and numericizing the result. >>

{{T -> 384.111}, {T -> 2050.08}, {T -> 3410.3}}

$$J = 100\,000;$$

In[69]:= Solve[a == 0, T, Reals]

Solve::ratnz :

Solve was unable to solve the system with inexact coefficients. The answer was obtained by solving a corresponding exact system and numericizing the result. >>

Out[69]= {{T -> 276.617}, {T -> 2106.6}, {T -> 3520.2}}

$$J = 120\,000;$$

Solve[a == 0, T, Reals]

Solve::ratnz : Solve was unable to solve the system with inexact coefficients.

The answer was obtained by solving a corresponding exact system and numericizing the result. >>

{{T -> 210.088}, {T -> 2164.25}, {T -> 3587.2}}

## APÉNDICE VIII- MEJOR CONFIGURACIÓN DE LA CELDA

```
In[1]:= F = 9.6485 * 10^4;
R = 8.3145;
z = 2;
r = 1.07 * (10^-6);
MA = 18.01528 * 10^-3; (*18.01528*)
T = 1073;
n = 0.4;
xi = 5.4;
```

### Soportada en Electrolito

#### Concentración

$$\text{In[9]}:= \text{DKC} = \frac{2 * r}{3} * \text{Sqrt}\left[\frac{8 * R * T}{\pi * \text{MA}}\right];$$

$$\text{DBC} = 7.8720 * 10^{-4};$$

$$\text{DeffinvC1} = \frac{\xi}{n} \left( \frac{1}{\text{DBC}} + \frac{1}{\text{DKC}} \right);$$

$$\text{DeffC1} = \frac{1}{\text{DeffinvC1}};$$

$$\text{SconC1} = \frac{(R) * T}{2 * (F)} * \text{Log}\left[\frac{\left(1 + \frac{J * (R) * T * (100 * 10^{-6})}{2 * (F) * (\text{DeffC1}) * (4000)}\right)}{\left(1 - \frac{J * (R) * T * (100 * 10^{-6})}{2 * (F) * (\text{DeffC1}) * (6000)}\right)}\right]$$

$$\text{Out[13]}= 0.0462324 \text{ Log}\left[\frac{1 + 0.0000393001 J}{1 - 0.0000262001 J}\right]$$

$$\text{In[14]}:= \text{DKA} = \frac{2 * (r)}{3} * \text{Sqrt}\left[\frac{8 * R * T}{\pi * (31.9988 * 10^{-3})}\right];$$

$$\text{DeffinvA1} = \frac{\xi}{n} * \left( \frac{1}{\text{DKA}} \right);$$

$$\text{DeffA1} = \frac{1}{\text{DeffinvA1}};$$

$$\text{SconA1} = \frac{R * T}{2 * F} * \text{Log}\left[\text{Sqrt}\left[1 + \frac{R * T * J * (100 * 10^{-6})}{\text{DeffA1} * 100\,000 * 4 * F}\right]\right]$$

$$\text{Out[17]}= 0.0462324 \text{ Log}\left[\sqrt{1 + 5.19202 * 10^{-7} J}\right]$$

### Soportado en Cátodo

#### Concentración

$$\text{In[18]}:= \text{DeffinvC2} = \frac{\xi}{n} \left( \frac{1}{\text{DBC}} + \frac{1}{\text{DKC}} \right);$$

$$\text{DeffC2} = \frac{1}{\text{DeffinvC2}};$$

$$\text{SconC2} = \frac{(R) * T}{2 * (F)} * \text{Log}\left[\frac{\left(1 + \frac{J * (R) * T * (500 * 10^{-6})}{2 * (F) * (\text{DeffC2}) * (4000)}\right)}{\left(1 - \frac{J * (R) * T * (500 * 10^{-6})}{2 * (F) * (\text{DeffC2}) * (6000)}\right)}\right]$$

$$\text{Out[20]}= 0.0462324 \text{ Log}\left[\frac{1 + 0.000196501 J}{1 - 0.000131 J}\right]$$

$$\text{In[21]}:= \text{DeffinvA2} = \frac{\xi}{n} * \left( \frac{1}{\text{DKA}} \right);$$

$$\text{DeffA2} = \frac{1}{\text{DeffinvA2}};$$

$$\text{SconA2} = \frac{R * T}{2 * F} * \text{Log}\left[\text{Sqrt}\left[1 + \frac{R * T * J * (50 * 10^{-6})}{\text{DeffA2} * 100\,000 * 4 * F}\right]\right]$$

$$\text{Out[23]}= 0.0462324 \text{ Log}\left[\sqrt{1 + 2.59601 * 10^{-7} J}\right]$$

# Soportado en Ánodo

## Concentración

$$\text{In[24]:= DeffinvC3} = \frac{\xi}{n} \left( \frac{1}{\text{DBC}} + \frac{1}{\text{DKC}} \right);$$

$$\text{DeffC3} = \frac{1}{\text{DeffinvC3}};$$

$$\text{SconC3} = \frac{(R) * T}{2 * (F)} * \text{Log} \left[ \frac{\left( 1 + \frac{J * (R) * T * (50 * 10^{-6})}{2 * (F) * (\text{DeffC1}) * (4000)} \right)}{\left( 1 - \frac{J * (R) * T * (50 * 10^{-6})}{2 * (F) * (\text{DeffC1}) * (6000)} \right)} \right]$$

$$\text{Out[26]= } 0.0462324 \text{ Log} \left[ \frac{1 + 0.0000196501 J}{1 - 0.0000131 J} \right]$$

$$\text{In[27]:= DeffinvA3} = \frac{\xi}{n} * \left( \frac{1}{\text{DKA}} \right);$$

$$\text{DeffA3} = \frac{1}{\text{DeffinvA3}};$$

$$\text{SconA3} = \frac{R * T}{2 * F} * \text{Log} \left[ \text{Sqrt} \left[ 1 + \frac{R * T * J * (500 * 10^{-6})}{\text{DeffA3} * 100\,000 * 4 * F} \right] \right]$$

$$\text{Out[29]= } 0.0462324 \text{ Log} \left[ \sqrt{1 + 2.59601 \times 10^{-6} J} \right]$$

## Total

```

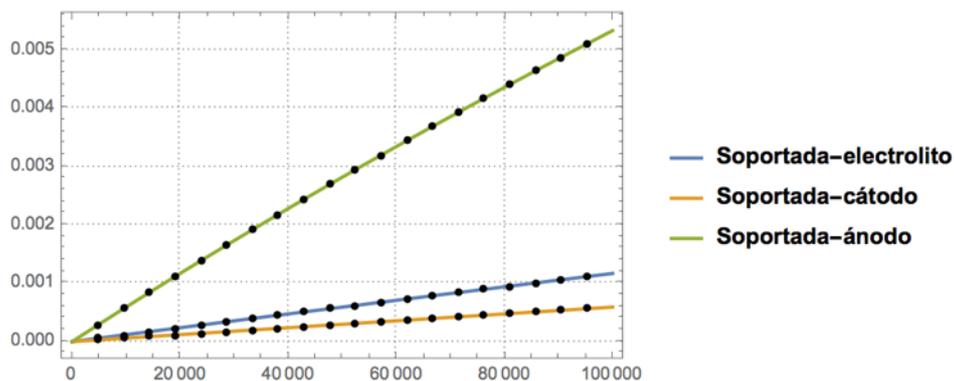
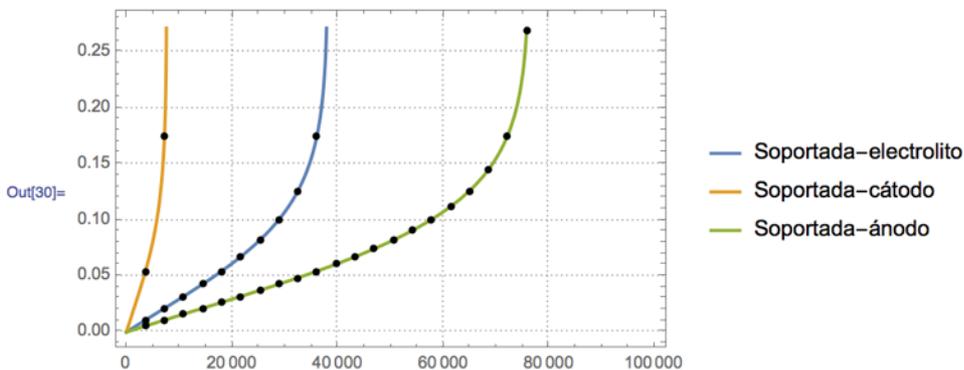
In[30]:= Plot[{SconC1, SconC2, SconC3}, {J, 0, 100 000}, PlotStyle -> Thick, Mesh -> 20,
  MeshStyle -> PointSize[Medium], PlotTheme -> "Detailed", AxesLabel -> {"T", "Vrev1"},
  PlotLegends -> {"Soportada-electrolito", "Soportada-cátodo", "Soportada-ánodo"}]

```

```

Plot[{SconA1, SconA2, SconA3}, {J, 0, 100 000}, PlotStyle -> Thick, Mesh -> 20,
  MeshStyle -> PointSize[Medium], PlotTheme -> "Detailed", AxesLabel -> {"T", "Vrev1"},
  PlotLegends -> {"Soportada-electrolito", "Soportada-cátodo", "Soportada-ánodo"}]

```



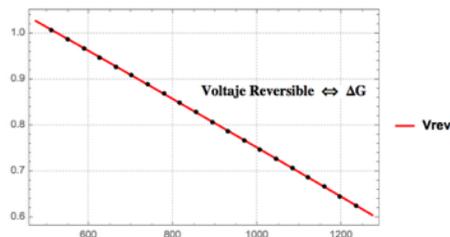
## Voltaje Reversible

```

DG = 244 800 - (49.18 * T) - (2.72 * 10^-3 * T^2);
Vrev =  $\frac{DG}{2 * F} - \frac{R * T}{2 * F} * \text{Log}\left[\frac{(0.5 * 100000) * \text{Sqrt}[1 * 100000]}{(0.5 * 100000)}\right]$ ;
(*Checar presión y menos*)
Table[Vrev[T], {T, 473.15, 1273.17, 200}] // MatrixForm;
Table[DG[T], {T, 473.15, 1273.17, 200}] // MatrixForm;

Plot[Vrev, {T, 473.15, 1273.15}, PlotStyle -> {RGBColor[1, 0, 0], Thick}, Mesh -> 20,
MeshStyle -> PointSize[Medium], PlotTheme -> "Detailed", AxesLabel -> {"T", "Vrev1"}]

```

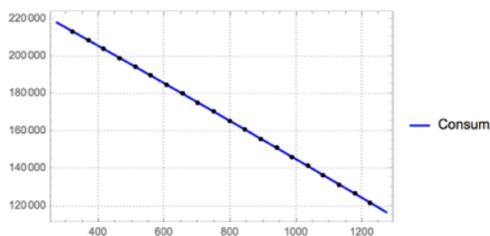


```
Consum = Vrev * 2 * F;
```

```

Plot[Consum, {T, 273.15, 1273.15}, PlotStyle -> {RGBColor[0, 0, 1], Thick},
Mesh -> 20, MeshStyle -> PointSize[Medium], PlotTheme -> "Detailed",
AxesLabel -> {"T", "Vrev1"}]

```



## VI. Referencias

- [1] International Energy Agency, *Technology Roadmap Hydrogen and Fuel Cells*, 2015, 1, 8:11.
- [2] Fernández Valverde Marisela Suilma, *¿Por qué hidrógeno?*, Hidrógeno: Introducción a la energía limpia, Universidad Autónoma de la Ciudad de México, 2009, 11-24.
- [3] Wang Mingyong, Wang Zhi, Gong Xuzhong, Guo Zhancheng, *The intensification of technologies to water electrolysis for hydrogen production-A review*, Renewable and Sustainable Energy Reviews 29, 2014, 573-588.
- [4] Todd Devin, Schwager Maximilian, Mérida Walter, *Thermodynamics of high-temperature, high-pressure water electrolysis*, 2014.
- [5] López Ortiz Alejandro, De los Ríos Thelma, Salinas Gutiérrez Jesús, Vigil Delgado David, Martínez Collins Virginia, *Modificación de los procesos convencionales de reformación de vapor y oxidación parcial de metano para la producción de hidrógeno*, CIMAV, Hidrógeno: Introducción a la energía limpia, Universidad Autónoma de la Ciudad de México, 2009, 25-38.
- [6] International Energy Agency, *Hydrogen Production and Storage*, 2006.
- [7] Florida Solar Energy Center, *Hydrogen Basics*, 2007.
- [8] Van Nostrand's Encyclopedia of Chemistry, *Hydrogen*, p, 797-799, 2005.
- [9] Topsoe Fuel Cell A/S, H2 Logic A/S, RISØ DTU, Fuel Cells and Solid State Chemistry Division, *R&D and commercialization roadmap for SOEC electrolysis R&D of SOEC stacks with improved durability*, Project Report, 2011.

- [10] Macário Rosario, *Energy Transitions in Transportation: Is it a Technology or a Policy-driven Process?*, Assessment of hydrogen Energy for Sustainable Development, 83.
- [11] M.A. Laguna-Bercero, *Recent advances in high temperature electrolysis using solid oxide fuel cells: A review*, Universidad de Zaragoza, 2012, Journal of Power Sources, 4-16.
- [12] Wenying Li, Yixiang Shi, Yu Luo, Ningsheng Cai, *Theoretical modeling of air electrode operating in SOFC mode and SOEC mode: The effects of microstructure and thickness*, Key Laboratory for Thermal Science and Power Engineering of Ministry of Education, International Journal of Hydrogen Energy, 2014.
- [13] Brisse Annabelle, Schefold Josef, Zahid Mohsine, *High Temperature water electrolysis in solid cells*, European Institut for Energy Research, International Journal of Hydrogen Energy, 2008, 5375.
- [14] Meng Ni, Michael K.H. Leung, Dennis Y.C. Leung, *Parametric study of solid oxide steam electrolyzer for hydrogen production*, Department of Mechanical Engineering, The University of Hong Kong, 2007.
- [15] Alexander Buttler, Roman Koltun, Romano Wolf, Hartmut Spliethoff, *A detailed techno-economic analysis of heat integration in high temperature electrolysis for efficient hydrogen production*, TU München, Lehrstuhl für Energiesysteme, 2014.
- [16] Meng Ni, Michael K.H. Leung, Dennis Y.C. Leung, *Technological development of hydrogen production by solid oxide electrolyzer cell (SOEC)*, Department of Mechanical Engineering, The University of Hong Kong, 2007.
- [17] Qingshan Li, Yifeng Zheng, Wanbing Guan, Le Jin, Cheng Xu, Wei Guo Wang, *Achieving high-efficiency hydrogen production using planar solid-oxide electrolysis stacks*, Ningbo Institute of Material Technology & Engineering, Chinese Academy of Sciences, 2014.
- [18] Xiaoyu Zhang, James E. O'Brien, Robert C. O'Brien, Joseph J. Hartvigsen, Greg Tao, Gregory K. Housley, *Improved durability of SOEC stacks for high temperature electrolysis*, Idaho National Laboratory, Center for Space Nuclear Research, Ceramtec, Materials and Systems Research, 2012.
- [19] Floriane Petipas, Annabelle Brisse, Chakib Bouallou, *Model-based behaviour of a high temperature electrolyser system operated at various loads*, European Institute For Energy Research (EIFER), MINES ParisTech, 2013.
- [20] J.R. Ferguson, J.M. Fiard, R. Herbin, *Three-dimensional numerical simulation for various geometrical solid oxide fuel cells*, Centre de Mathematiques et d'informatique, 1996.
- [21] Eduardo Hernández-Pacheco, Devinder Singh, Phillip N. Hutton, Nikhil Patel, Michael D. Mann, *A macro-level model for determining the performance characteristics of solid oxide fuel cells*, Department of Chemical Engineering, University of North Dakota, 2004.
- [22] He, W, Dickerson, J. *Gas Transport in Solid Oxide Fuel Cells*, Springer.
- [23] Akihiko MOMMA, Tohru KATO, Yasuo KAGA and Susumu NAGATA, *Polarization Behavior of High Temperature Solid Oxide Electrolysis Cells (SOEC)*, Energy Materials Section, Energy Fundamentals Division, Electrotechnical Laboratory, 1997.
- [24] Bejan Adrian, *Entropy generation minimization: The new thermodynamic of finite size devices and finite time processes*, 1-42, 1984.
- [25] Ni M, Leung M, Leung D. Parametric study of solid oxide steam electrolyzer for hydrogen production. Int J Hydrogen Energy 2007;32(13):2305e13
- [26] Gonzáles Huerta Rosa de Guadalupe, *Electrólisis, Introducción a la energía limpia*, Universidad Autónoma de la Ciudad de México, 2009, p.69-88
- [27] Cengel A. Yunus, *Termodinámica*, 7a ed, p. 331-350, 2012.