



UNIVERSIDAD DE
CIENCIAS Y ARTES DE CHIAPAS

INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN E INOVACIÓN DE ENERGÍAS
RENOVABLES
TESIS

DESARROLLO DE UN ELECTROLIZADOR
ALCALINO MONO POLAR CON DIAFRAGMA DE
MATERIALES ALTERNATIVOS

TESIS PRESENTADA POR
LUIS ENRIQUE MARTINEZ TOLEDO
PARA OBTENER EL GRADO DE
INGENIERO EN ENERGÍAS RENOVABLES
DIRECTORE DE TESIS
Mc. JOSÉ YOVANY GALINDO DÍAZ

2019



TUXTLA GUTIÉRREZ CHIAPAS
21 DE FEBRERO DEL 2019

C. LUIS ENRIQUE MARTÍNEZ TOLEDO

Pasante del Programa Educativo de: INGENIERÍA EN ENERGÍAS RENOVABLES

Realizado el análisis y revisión correspondiente a su trabajo recepcional denominado:

"DESARROLLO DE UN ELECTROLIZADOR ALCALINO MONOPOLAR CON
DIAFRAGMA DE MATERIALES ALTERNATIVOS"

En la modalidad de: TESIS PROFESIONAL

Nos permitimos hacer de su conocimiento que esta Comisión Revisora considera que dicho documento reúne los requisitos y méritos necesarios para que proceda a la impresión correspondiente, y de esta manera se encuentre en condiciones de proceder con el trámite que le permita sustentar su Examen Profesional

Atentamente

Revisores

Firmas

DR. PASCUAL LÓPEZ DE PAZ

M.C. YANHSY HERNÁNDEZ PORTILLO

MTRO. JOSÉ YOVANY GALINDO DÍAZ

Ccp. Expediente

Agradecimientos

CAMINANTE, NO HAY CAMINO, SE HACE CAMINO AL ANDAR.

Este trabajo lo dedico a mi madre ya que sin el apoyo y estímulo no habría sido posible, quien siempre confió en mí y me apoyo en todas las decisiones que he tomado hasta este momento, a mis hermanos quienes fueron una motivación más para salir adelante, son un pilar fundamental en mi vida; me gustaría también agradecer a mis tíos quienes fueron también una pieza importante en mi formación como adulto. También quiero dedicar este trabajo a mi abuelo Wenceslao Toledo Flores quien ha sabido ser un padre y un ejemplo a seguir que sin duda alguna sin sus consejos no habría podido llegar tan lejos.

Agradezco también a mi director de tesis el Mc. José Yovany Galindo Díaz por sus consejos a lo largo de este trabajo. De igual forma a la Mc. Yanhsy Hernández Portillo quien estuvo al pendiente de este trabajo y me dio algunas sugerencias que fueron de gran ayuda en todo el proceso.

Agradezco también a la vida por permitirme encontrar con grandes personas durante mi trayectoria como estudiante de universidad, a mis amigos y primos, a mis amigos de otras facultades que estuvieron conmigo en momentos buenos y malos. A mis compañeros de laboratorio que me apoyaron en las evaluaciones de este trabajo

muchas gracias, a todos los que estuvieron involucrados en este trabajo de manera directa e indirecta muchas gracias.

Índice general

Agradecimientos	5
1. Antecedentes	12
1.1. Hidrógeno	12
1.2. Propiedades del hidrógeno	13
1.3. Métodos de obtención de hidrógeno	15
1.3.1. Reformado de vapor	15
1.3.2. Procesos biológicos	15
1.3.3. Pirólisis	16
1.3.4. Proceso de oxidación parcial de los hidrocarburos	16
1.3.5. Termólisis	16
1.3.6. Electrólisis	17
1.3.7. Electrolizadores	18
1.3.8. Componentes básicos de un electrolizador y tipos de electrolizadores	19
1.4. Diafragmas usados en electrolizadores alcalinos	20
1.4.1. Aspectos históricos de la membrana	20
1.4.2. Electrólisis con membrana	22
1.5. Conclusión	25

2. Planteamiento del problema	26
2.1. Justificación	27
2.2. Objetivo general	27
2.2.1. Objetivos específicos	28
2.3. Hipótesis	28
3. Fundamentos teóricos	30
3.1. Fundamentos del electrólisis	30
3.1.1. Química del electrólisis	30
3.1.2. Relación del circuito eléctrico en la electrólisis del agua.	32
3.1.3. Resistencias eléctricas	33
3.2. Resistencias por sobrepotencial	34
3.3. Sobre potencial de la generación de hidrógeno	40
3.4. Sobre potencial de generación de oxígeno	42
3.4.1. Sobre potencial de la célula	44
3.5. Pérdidas por transporte	45
3.5.1. Resistencias de transporte	50
3.5.2. Fenómeno de burbujas	52
3.6. Termodinámica del electrólisis	54
3.6.1. Voltajes teóricos de la celda	54
3.7. Eficiencia de la celda	57
4. Metodología	62
4.1. Diseño	62
4.1.1. Selección de los materiales	64
4.2. Construcción	71
4.2.1. Construcción del electrolizador	72

4.2.2. Ensamble	73
4.3. Evaluación	73
5. Resultados y conclusiones	81
5.1. Diseño.	81
5.1.1. Electrodo	81
5.2. Construcción.	86
5.3. Evaluación.	90
5.3.1. Evaluación energética sin diafragma	93
5.3.2. Evaluaciones energéticas con diafragma	95
5.4. Trabajo a futuro	101
6. Anexos	102
6.1. Anexo 1	102
6.2. Anexo 2	104
Bibliografía	105

Introducción

La tendencia del futuro es sustituir las fuentes de energía de origen fósil por las fuentes de origen renovable con un fin doble. Primero, reducir el impacto ambiental y segundo, reducir el uso de los recursos energéticos de origen fósil de modo que la dependencia energética de estos combustibles también se reduzca.

El hidrógeno es el elemento más abundante en la naturaleza, pero está combinado con otros elementos [1]. Para poder aprovechar el vector energético hidrógeno, tenemos que producirlo mediante alguna técnica química como pueden ser; reformado de gas natural, procesos termoquímicos, electrólisis, entre otros [1]. Por otro lado, la única forma de producción que promete un hidrógeno con una mínima generación de agentes contaminantes es la electrólisis siempre y cuando la energía venga de fuentes renovables.

Otras fuentes de las cuales se extrae hidrógeno es el reformado de vapor, las fermentaciones de la biomasa, pirolisis, proceso de oxidación parcial de los hidrocarburos, termólisis, entre otros. Para poder competir con estas técnicas que ya tienen mayor tiempo en el mercado, es necesario hacer que la electrólisis del agua sea accesible y económicamente viable a pequeña, mediana y gran escala.

Para hacer que la electrólisis del agua sea segura, barata y accesible, además de que se pueda producir hidrógeno de alta pureza, es necesario separar los gases hidrógeno y oxígeno mediante la implementación de un diafragma. En los primeros capítulos de este trabajo se da a conocer el estado actual de estos diafragmas utilizados previamente y con base a estos conocimientos es que nació la inquietud de fabricar un diafragma que sea de fácil manufactura, que cumpla con los requisitos

necesarios, como son; baja resistencia eléctrica, alta conductividad iónica, para que le dé suficiente seguridad a nuestro dispositivo y reduzca los costos de fabricación de un electrolizador.

Capítulo 1

Antecedentes

1.1. Hidrógeno

El hidrógeno fue descubierto por Cavendish en 1766 y en 1781 se descubrió que era un gas combustible que al combustionarlo formaba agua y de allí se le dio el nombre de hidrógeno, que quiere decir “generador de agua” [2].

Si bien este gas es uno de los más abundante en el planeta es difícil encontrarlo en su estado natural ya que fácilmente se combina con otros elementos. Ésta característica hace que al hidrógeno se le considere como un vector energético. Para obtener hidrógeno hay que producirlo a través de procesos energéticos convencionales o renovables, siendo esta última la más atractiva. Cuando el hidrógeno es obtenido se convierte en una forma de almacenar energía que puede emplearse para generar calor y energía eléctrica de forma directa. Las principales aplicaciones del hidrógeno son [3]:

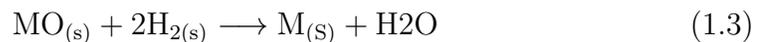
1. Producción de amoníaco [3].



2. Producción de metanol [3].



3. Reducir óxidos metálicos (molibdeno, plata, cobre, etc.) [3].



4. Saturación de grasas para el sector alimenticio: grasas para el consumo [3].

5. Eliminación de oxígeno disuelto en gases [3].



6. Eliminación de azufre en metales o desulfuración.

7. Empleado en soldadura.

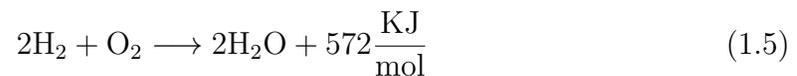
8. Producir superconductores en aplicaciones electrónicas.

9. Combustible aeroespacial. El hidrógeno es uno de los combustibles con mayor poder calorífico por unidad de masa.

1.2. Propiedades del hidrógeno

El hidrógeno es un gas incoloro, inodoro e insípido que es 14.4 veces más ligero que el aire, se encuentra en estado gaseoso a 25 °C y a 1 atm (101.325 kPa) y su temperatura de fusión es de -259.2 °C. La temperatura de ebullición de esta sustancia es

de $-252.77\text{ }^{\circ}\text{C}$. Los límites de inflamabilidad del hidrógeno en aire seco a una presión de 101.3 kPa y a una temperatura de $298\text{ }^{\circ}\text{K}$ son de 4.1% y 74.8% , para los límites inferior y superior respectivamente. Para el caso de la mezcla hidrógeno-oxígeno son de 4.1% y 94% . Una reducción por debajo de 101.3 kPa tiende a estrechar el rango de inflamabilidad, aumentando el límite inferior y disminuyendo el superior [4]. La mínima energía de ignición requerida para una mezcla estequiométrica combustible-oxígeno es de 0.02 MJ para el hidrógeno [5]. La entalpía de combustión del hidrógeno es de 286 KJ/mol , y la reacción de combustión es la siguiente 1.5 [5].



La constante específica del gas es 1.6 [5]:

$$R' = \frac{R}{M_{\text{H}_2}} = \frac{8314}{201588} = 4124.3 \frac{J}{\text{KgK}} \quad (1.6)$$

Y su constante de difusión $D=0.61 \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$ [2].

otras propiedades del hidrógeno se muestran en la tabla 4.4

Propiedades del hidrógeno	
Forma cristalina	Hexagonal
Densidad del líquido	0.0709 g/cm^3
Densidad del gas	0.0899 Kg/m^3
Solución en el agua	A $0\text{ }^{\circ}\text{C}$: 2.1 cm^3 (en 100 partes)
	A $80\text{ }^{\circ}\text{C}$: 0.85 cm^3 (en 100 partes)

Tabla 1.1: Propiedades del hidrógeno [6].

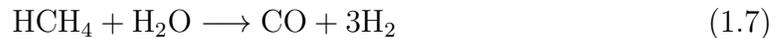
La combustión del hidrógeno no genera ningún contaminante. Además, el hidrógeno presenta excelentes propiedades refrigerantes comparadas con las del aire, pudiéndose disparar hasta 3.8 veces más rápido que el gas natural [6].

1.3. Métodos de obtención de hidrógeno

Existen diversos métodos para la obtención del hidrógeno de los cuales se pueden clasificar en procesos eléctricos, térmicos, químicos y bioquímicos [7].

1.3.1. Reformado de vapor

El método más utilizado para la producción de hidrógeno es el reformado de gas natural, sin embargo este método deja residuos contaminantes tóxicos en la reacción como el dióxido de carbono. El proceso está precedido de una eliminación del azufre contenido en el gas natural por medio del hidrógeno. La reacción química, es muy exotérmica 1.7 [8].



Las altas temperaturas y presiones utilizadas en este proceso son, 750 °C y 3MPa respectivamente, que hace que el proceso tenga eficiencias entre 90 y 95 %.

1.3.2. Procesos biológicos

El proceso más conocido para producir hidrógeno de manera biológica es a partir de las fermentaciones de la biomasa, ya sea alcohólica o de tipo anaerobia. También se puede obtener hidrógeno con algas verdes, bacterias fotosintéticas y bacterias de fermentación oscura, pueden actuar como catalizadores biológicos, también pueden

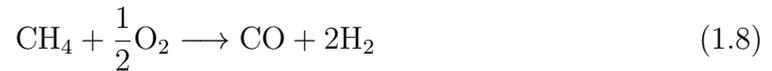
producir enzimas como la hidrogenasa y la nitrogenasa [6].

1.3.3. Pirólisis

Este proceso consiste en la descomposición de un combustible sólido (carbón o biomasa) mediante la adición de calor en ausencia de oxígeno. Requiere de altas temperaturas, 1200 °C para el carbón y 450 °C para la biomasa. La producción de hidrógeno se realiza a partir de un gas de síntesis como el proceso de gasificación constituido por COH_2 [2].

1.3.4. Proceso de oxidación parcial de los hidrocarburos

Este proceso se denomina POX y consiste en la oxidación de CH_4 de manera parcial, que se describe en la siguiente la reacción de 1.8 [2]



Existen dos tipos de oxidación parcial, la oxidación parcial térmica (TPOX) y la oxidación parcial catalítica (CPOX). La reacción TPOX es dependiente de la proporción de aire-combustible, y se lleva a cabo a 1200C. Mientras que la reacción CPOX se usa un catalizador que reduce la temperatura alrededor de 800 °C-900 °C [2].

1.3.5. Termólisis

En la termólisis un compuesto se divide en dos o más componentes a una temperatura considerable, en el caso del agua la disociación de la molécula se da a partir

de los 2500 °K, en la cual se logra un 4 % de disociación a 1 atm. Este es un proceso reversible, por eso para no perder al hidrógeno se debe realizar un enfriamiento para detener la reacción química, esto no debe tardar más de unos milisegundos, este proceso se realiza con la ayuda de un gas auxiliar que se encuentra entre 400 °K a 500 °K y no es reactivo con el hidrógeno [7].

1.3.6. Electrólisis

Es el proceso de descomposición de una sustancia mediante corriente eléctrica, en el que requiere de un cátodo en que los aniones liberan un electrón que es capturado por el electrodo, el electrón fluye hacia el ánodo donde los cationes absorben al electrón, en el proceso algunas sustancias son liberadas haciendo que la carga siempre este neutralizada. La electrólisis del agua es, por tanto, la descomposición del agua en los gases de oxígeno e hidrógeno por medio de la electricidad.

La electrólisis fue descubierta en 1800 por William [9] y en 1834 el químico inglés Michael Faraday publicó las leyes de la electrólisis que llevan su nombre. Donde establece dos leyes: La Primer ley enuncia que los pesos de las sustancias desprendidas en los electrodos son directamente proporcionales a la cantidad de electricidad que atraviesa la solución [10]. La Segunda ley de la electrólisis; expresa que la cantidad de materia depositada o desprendida de un electrodo es proporcional a la masa molecular e inversamente proporcional al número de electrones por mol transferidos según la reacción en cuestión [9].

La producción de hidrógeno mediante la electrólisis es de un 4 % a nivel mundial como puede verse en la gráfica 1.1 [6].

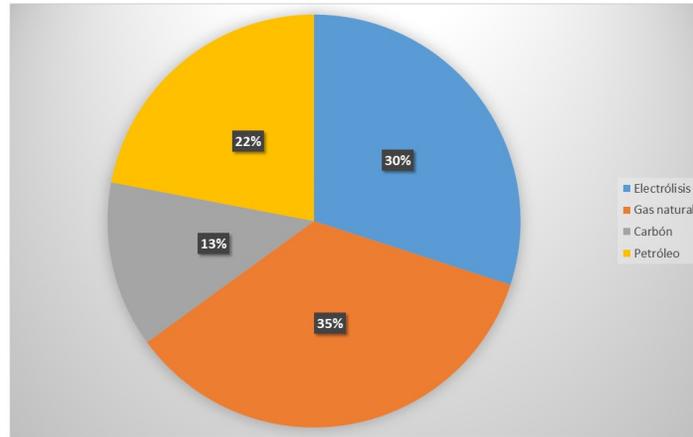


Figura 1.1: Distribución de la producción de hidrógeno por fuentes de energía primaria [11].

1.3.7. Electrólizadores

La tecnología de los electrólizadores actualmente está muy desarrollada y hay una gran variedad, los más prometedores son:

1. Electrolizador alcalino líquido: son los más comunes para la producción de hidrógeno a gran escala debido a su funcionamiento. En los electrolizadores alcalinos se utiliza un electrolito líquido (comúnmente una solución del 25 % de hidróxido de potasio). Estos electrolizadores han llegado a alcanzar una eficiencia del 80 %.
2. Electrolizadores de membrana polimérica (PEM): Son considerados la opción a largo plazo, actualmente son ideales para aplicación a pequeña o mediana escala. Estos electrolizadores pueden verse muy beneficiados por el desarrollo técnico que se está llevando a cabo sobre las pilas de combustible PEM y de su producción en masa.

-
3. Electrólisis de Bromuro de Hidrógeno: consiste en descomponer el bromuro de hidrógeno en hidrógeno y bromo, el cual puede ser utilizado como tinte o como pesticida 1.9 [11].



4. Electrólisis de Vapor: añade parte de la energía necesaria para descomponer el agua en oxígeno e hidrógeno en forma de calor en lugar de electricidad haciendo que el proceso sea más eficiente que la electrólisis convencional. Estos electrolizadores utilizan un electrolito cerámico conductor iónico. Los electrolizadores de vapor pueden alcanzar unos altos niveles de eficiencia pero aún no son comercialmente factibles. La electrólisis de vapor es particularmente adecuada para su uso en sistemas de reactores nucleares por que parte del calor generado por el reactor puede ser aprovechado para generar el vapor necesario para la electrólisis. Estos sistemas muestran problemas con la durabilidad y fiabilidad de los electrodos utilizados en la electrólisis.

1.3.8. Componentes básicos de un electrolizador y tipos de electrolizadores

Un electrolizador en su forma más básica consiste en un ánodo, un cátodo, una fuente de alimentación y un electrolito. Se aplica una corriente directa (DC) para mantener el equilibrio eléctrico y los electrones fluyen desde el terminal positivo de la fuente de DC al cátodo en el que los electrones son consumidos por iones de hidrógeno (protones) para formar hidrógeno. Los dos electrodos están separados por un diafragma o membrana (figura 1.2), que tiene la función de mantener los gases separados unos de otros. El diafragma debe mostrar suficiente resistencia mecánica y química, considerando las condiciones altamente alcalinas del electrolito utiliza-

do. Además, debe ser poroso y semipermeable, de modo que permita el flujo del electrolito, pero no el de los gases generados (H_2 y O_2). Los diafragmas deben ser hidrófilos, y mostrar baja resistencia eléctrica y alta conductividad iónica [12].

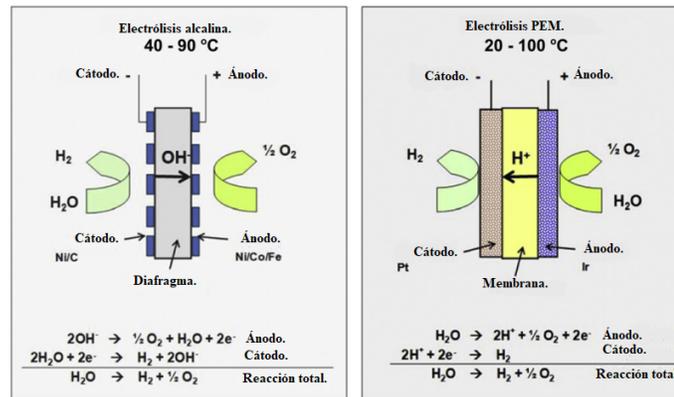


Figura 1.2: Esquema del principio de funcionamiento de la celda de electrólisis de agua alcalina y membrana de intercambio protonico (PEM). [13]

1.4. Diafragmas usados en electrolizadores alcalinos

1.4.1. Aspectos históricos de la membrana

La primera aplicación de un separador no selectivo en un proceso electroquímico fue en un proceso de electrólisis propuesto para la desmineralización del jarabe de azúcar en 1889 por Maigrot y Sabates [11]. Después de 1930 comenzaron a producirse materiales de intercambio iónico a base de polímeros, primero en forma de gránulos y luego en forma de membranas. Las membranas selectivas de iones se utilizaron en electrodiálisis hasta 1939 [14]. Con el desarrollo de membranas estables altamente

selectivas con baja resistencia eléctrica, la electrólisis se convirtió rápidamente en un proceso industrial para desmineralizar y concentrar soluciones electrolíticas [15].

En 1927, una empresa noruega, Norsk Hydro Electrolyzers, implementó la primera gran instalación industrial de electrolizadores de agua alcalina para la producción de amonio. Más tarde, dos plantas con 300 electrolizadores (con una producción de hidrógeno superior a los 60000 m³/h) se construyó en noruega [16]. En 1948, el primer electrolizador industrial presurizado fue fabricado por Zdansky/Lonza [17]. Se usaron diafragmas inorgánicos porosos (cemento, amianto) en todos los electrolizadores de agua alcalina (utilizando hasta un 40 % de solución KOH o NaOH como electrolito) como separadores. Esto dio como resultado un riesgo relativamente alto de formación de mezcla explosivas de $\frac{H^2}{O^2}$. Al mismo tiempo, en el caso del amianto, el manejo del material separador representaba un grave peligro para la salud. Se realizaron grandes esfuerzos para reemplazar este tipo de separador con diafragmas más eficientes basados en materiales inorgánicos porosos(óxidos) y/o polímeros [18] [19]. Algunas de las alternativas propuestas precisan tener bastante éxito, un ejemplo fueron los diafragmas basados en ácidos poli-antimónico, que dieron un gran impulso a la tecnología del agua alcalina [20]. En la actualidad, todos los fabricantes de electrolizadores utilizan diafragmas sin amianto, un desarrollo determinado por los usuarios finales que buscaban una tecnología robusta y confiable con requisitos mínimos de mantenimiento [21].

Probablemente la motivación más fuerte para el desarrollo de la electrólisis de membrana fue la industria del cloro. En 1851, Watt obtuvo una patente inglesa para producir productos químicos, incluidos cloro, sosa cáustica e hipoclorito de sodio, mediante electrólisis de salmuera [22]. En 1890, la compañía alemana Chemische Fabrik Grisheim-Elektron comenzó a producir cloro e hidróxido de potasio en una

celda electrolítica en la que el ánodo y el cátodo estaban separados por un diafragma de cemento poroso [22]. La aplicación de materiales porosos (incluidos el amianto) como separador o cátodo de mercurio en este proceso dió como resultado una mejora significativa en esta tecnología que, por lo tanto, no se modificó durante décadas.

1.4.2. Electrólisis con membrana

La electrólisis de agua con membrana ácida tiene ventajas sobre la tecnología alcalina tradicional. Ofrece una mayor seguridad debido a la resistencia mecánica relativamente alta de la membrana y la baja permeabilidad a los gases. Con una densidad de corriente de 20-30 kA/m² el consumo de energía alcanza aprox. 2 kWh/m³ de hidrógeno. Otros aspectos positivos son una alta productividad específica (densidad de corriente) y una pureza de gas muy alta ($H_2 >99.99\%$, $O_2 >99.99\%$).

La construcción de la celda se basa en un diseño de cero huecos. En general, existen una corta distancia entre los electrodos (el espesor de la membrana es típicamente de 100-300) y una ausencia de burbujas de gas entre el electrodo y la membrana, lo que minimiza las pérdidas de voltaje óhmico. Los catalizadores de metales preciosos nano estructurados utilizados en la construcción del electrodo aseguran un bajo consumo de energía y una alta productividad específica.

Las propiedades de las membranas también abren la posibilidad de llevar a cabo el proceso de electrólisis a presión elevada [23] [24] o incluso en un tipo de compresor electroquímico con un riesgo mínimo de formación de mezclas explosivas de gases.

Una celda que ofrece características de compresión es la PEM (membrana de intercambio protónico), fabricada en Suiza para producir hasta 20 Nm³/h de hidrógeno a una presión de 1-2 bares, la membrana es un electrolito polimérico que pudo operar con una densidad de corriente de 10 kAm⁻²(80 °C) y con un voltaje aproximadamente de 1.75 V.

Uno de los primeros materiales que se usaron para separar las celdas electrolíticas para producir hidrógeno por medio del electrólisis alcalina fue el crisotilo, es un tipo de asbesto usualmente llamado asbesto blanco, es un polisilicato de magnesio $[Mg_3(Si_2O_5)(OH)_4]$, su representación esquemática se presenta en la figura 1.3. Este material fue fabricado a manera de una hoja delgada para separar los electrodos, impidiendo que los gases producidos se mezclaran. Sin embargo, se ha encontrado que en celdas alcalinas con solución de KOH, se produce una sustitución de $Mg + 2$ por K^+ ; provocando un hinchamiento en la estructura del material, en consecuencia, disminuye las propiedades mecánicas, además de la formación de porosidades anómalas sobre la superficie del separador [25].

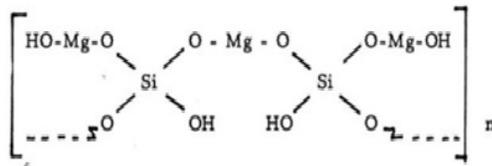


Figura 1.3: Composición química del crisotilo [25].

En la actualidad se han realizado diferentes trabajos relacionados con la electrólisis del agua para la producción de hidrógeno y su aplicación a pequeña y gran escala, además se han realizado avances en desarrollar una variedad de separadores poliméricos, para la separación mecánica de los gases producidos, promoviendo el intercambio de los iones desde ánodo hacia el cátodo, logrando así aumentar las eficiencias de producción de hidrógeno y oxígeno en una celda electrolítica.

De los materiales que se han estudiado para uso de membranas de intercambio protónico podemos encontrar el nafión figura 1.4, el teflón bonded potassium titanate, y el permion 1010, de los cuales el nafión muestra gran estabilidad incluso a

temperaturas de 160 °C. La membrana de nafi3n, es una hoja de pol3mero fluorocarbato, a la cual se le a3ade grupos de 3cidos sulf3nicos, dando como resultado una fina lamina de pl3stico, que sirve como un excelente conductor de protones dentro de una celda electrol3tica, aumentando la eficiencia de la producci3n de hidr3geno [6].

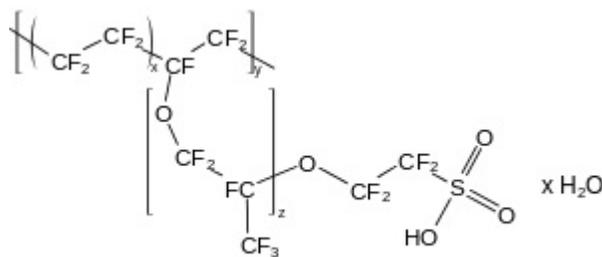


Figura 1.4: Estructura qu3mica del nafi3n [25].

Uno de los puntos d3biles del nafi3n es su elevado costo, su alta permeabilidad al alcohol, y la necesidad de mantenerlo hidratado. Dentro de las alternativas desarrolladas en los 3ltimos a3os para mejorar el desempe3o del nafi3n, se ha propuesto diversos pol3meros dopados con 3cidos o 3lcalis; membranas preparadas a partir de polibenzoimidazoles (conductores de protones, pol3meros neutros dopados con 3cido fosf3rico) y polisulfonas cauterizadas (conductores de oxhidrilos) [6].

Las fibras de asbesto se han utilizado en la fabricaci3n de membranas pero fueron r3pidamente sustituidas por otros materiales despu3s de que se demostrara que son muy nocivas para el medio ambiente [6].

1.5. Conclusión

Como vimos en este capítulo el hidrógeno es un vector energético abundante en el planeta, aunque es difícil encontrarlo en su estado natural ya que se combina fácilmente con otros elementos. Si bien se puede obtener hidrógeno con diferentes métodos como lo es el reformado de vapor, por procesos biológicos, pirólisis, termólisis, etc. Por otro lado el método más atractivo es la electrólisis con fuentes de energía renovable que hace más atractiva la generación de hidrógeno, aunque en la actualidad representa tan solo el 4% de generación total en el mundo de hidrógeno. Para poder tener una generación de hidrógeno de alta pureza se han utilizado distintos electrolizadores con diafragmas, los más usados en actualidad son los de diafragma a base de nafion ya que presenta una gran estabilidad a temperaturas de 160 °C, es un excelente conductor de protones. También se comentó que han utilizado diafragmas para medios alcalinos como el asbesto que resultaron nocivos para la salud humana y el ambiente, la revisión bibliográfica muestra que el estudio de diafragmas para medios alcalinos quedó estancada con la aparición de las membranas poliméricas, este tipo de membrana representan un alto costo y son de difícil acceso. Por otro lado la celda tipo alcalina es simple en su manufactura y relativamente económica por lo tanto podemos concluir que una celda alcalina presenta ventajas sobre la tecnología más moderna y que de acuerdo a las eficiencias reportadas puede ser incluso mejor que una tipo PEM, sin embargo es importante que se tengan alternativas a los diafragmas usados en este tipo de celdas que hasta el momento en la revisión bibliográfica no se ha encontrado mejor opción que el asbesto.

Capítulo 2

Planteamiento del problema

La producción de hidrógeno mediante la electrólisis alcalina del agua requiere de mejoras en la seguridad, durabilidad, operatividad, portabilidad, además de reducción de costes de instalación y funcionamiento [26]. En la actualidad existen electrolizadores que pueden separar los gases resultantes de un proceso de electrólisis, estos sistemas hacen que la producción de hidrógeno sea de alta pureza, el principal inconveniente de estos sistemas es que son tecnologías demasiado caras para la producción de hidrógeno a mediana y pequeña escala además de difícil acceso. En el IIIER-Unicach se han fabricado algunos modelos de electrolizadores que han sido implementados como equipos didácticos y en una estufa que usa hidrógeno como combustible [27], la tecnología desarrollada actualmente trabaja sin diafragma lo que hace que el sistema se inseguro. Se sabe que en las primeras pruebas de la NASA usó asbesto como diafragma, pero se dejó de usar por las consecuencias que trae a la salud, en este proyecto se ha pensado en un material similar que es el concreto con mezcla de arena y piedra volcanica que de acuerdo con la bibliografía revisada no se han utilizado hasta el momento como diafragma en electrólisis alcalina. Encontrar un diafragma que sea buen separador y barato podrá resolver los inconvenientes con los electrolizadores construidos en el IIIER.

2.1. Justificación

Desarrollar este trabajo contribuirá a la búsqueda de nuevas tecnologías en diafragmas para electrolizadores realizados en el IIIER-UNICACH, el hecho de que resulte una buena alternativa, podría permitirnos tener una tecnología propia del estado de Chiapas para la producción de hidrógeno que sea barata, fácil en su manufactura y segura.

Actualmente el IIIER-UNICACH se encuentra realizando electrolizadores alcalinos que producen hidrógeno que es combustionado para la generación de calor que puede tener aplicaciones en la cocción de alimentos y generación de energía eléctrica en combinación del biogás. Contribuir con un buen diafragma hará que los electrolizadores fabricados en el IIIER cumplan con normas básicas de seguridad acoplados a tecnologías que se están desarrollando en el instituto, como lo son estufa de hidrógeno, generador de calor híbrido hidrógeno-biogás. Sí la tecnología que se pretende realizar llega a ser satisfactoria podremos contribuir a la reducción de gases de efecto invernadero disminuyendo el uso de tecnologías convencionales para la generación de calor.

2.2. Objetivo general

Elaborar un electrolizador en el que se evalúa un modelo de diafragma de concreto (cemento-arena, cemento-piedra volcánica).

2.2.1. Objetivos específicos

Diseñar un electrolizador alcalino mono polar con diafragma.

1. Diseñar el electrolizador mono polar.
2. Diseñar el diafragma.
3. Bosquejo CAD de electrolizador con diafragma.

Construir un electrolizador alcalino mono polar.

1. Elaboración de un molde para el diafragma.
2. Elaboración de tres mezclas con diferentes porciones de cemento-arena, cemento-piedra volcánica.
3. Ensamble electrodo, diafragma, carcasa.

Evaluar al electrolizador alcalino mono polar.

1. Evaluación de eficiencia de la celda.
2. Evauación de degradación del diafragma.

2.3. Hipótesis

Con base a experimentación previa se observó que el cemento en combinación con arena presento algunas característica similares en resitencia y permeabilidad a la que presenta el asbesto, de acuerdo a esta experiencia se cree que una combinación de la mezcla cemento-arena puede resistir el medio alcalino separando los gases producto

de la electrolisis en un margen de baja presión.

Capítulo 3

Fundamentos teóricos

3.1. Fundamentos del electrólisis

3.1.1. Química del electrólisis

En la electrólisis del agua se ven involucrados un cátodo, un ánodo, la fuente de alimentación, un electrolito, un diafragma, como se muestra en la siguiente figura 3.1. En la cual se le aplica una corriente para disociar la molécula del agua y que los electrones fluyan desde la terminal negativa hacia la terminal positiva, los electrolitos usados deben de tener la característica de una alta movilidad iónica, el electrolito más usados es el hidróxido de potasio, en segundo lugar, es el hidróxido de sodio, este tipo de electrolito evita sustancias ácidas [26]. Otra razón de usar los hidróxidos es que facilita el movimiento iónico entre especies ya que los iones OH^- intercambian ya sea entre un hidrogeno (H^+) o un potasio (K^+). De este modo cuando la celda es acoplada a una diferencia de potencial los aniones hidroxilo (OH^-) se orientan al electrodo positivo y los cationes (H^+) o (K^+) al electrodo negativo. Cuando la corriente fluye se liberan gases, H_2 en el electrodo polarizado negativamente y O_2 en el electrodo polarizado positivamente, este proceso puede ser analizado usando

medias reacciones las cuales se escriben a continuación [26].

Cátodo 3.1 [26].



Ánodo 3.2 [26].



la reacción general del electrólisis del agua puede escribirse como 3.3 [26]

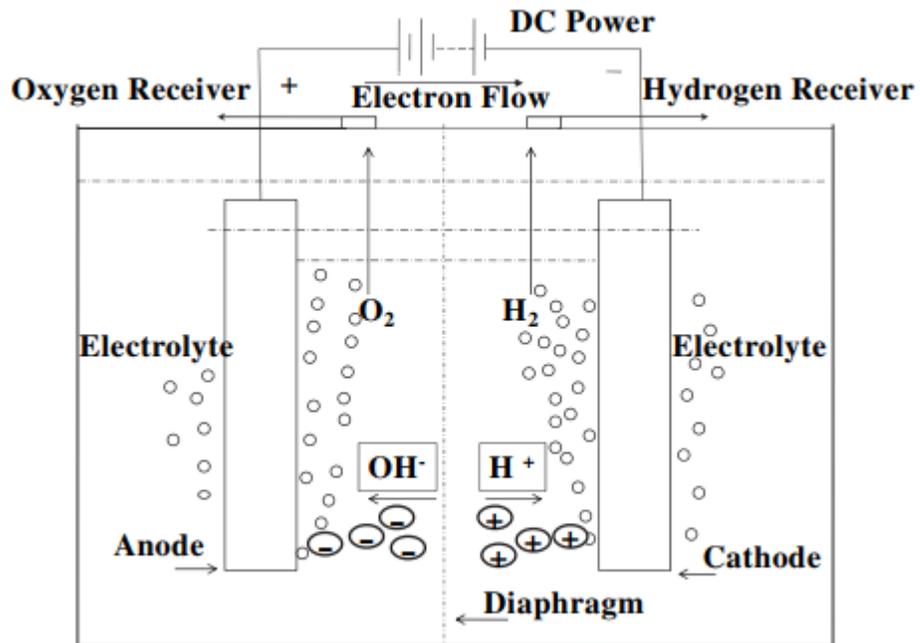


Figura 3.1: Esquema básico del electrólisis del agua [26].

3.1.2. Relación del circuito eléctrico en la electrólisis del agua.

La electrólisis del agua es una reacción de tipo no espontánea, eso quiere decir que necesita energía para que la reacción se lleve a cabo. Por otro lado, el dispositivo en el que se realiza la reacción (electrolizador) tiene complementos que hacen que se requiera más energía de la mínima (237.2 kJ/mol) para que ocurra la reacción. A la energía que se requiere por los complementos del electrolizador se engloba en una resistencia a la cual llamaremos R_{total} , esta pérdida de energía necesaria a su vez se divide en sub-pérdidas que se pueden minimizar de manera independiente [26].

- La primera pérdida que se analiza es la provocada por los cables eléctricos que conectan a la fuente eléctrica con los electrodos la cuál llamaremos R_1 y R'_1 ya que se requieren como mínimo dos terminales eléctricas.
- La segunda pérdida está relacionada a la generación de un sobre potencial debido a la aglomeración de iones en los electrodos, así que $R_{ánodo}$ hace referencia a la energía necesaria para hacer fluir a los iones positivos del y hacia el electrodo negativo, de manera análoga $R_{cátodo}$ es la energía necesaria para hacer fluir a los iones negativos en el electrodo positivo.
- Otra pérdida es debido a la formación de burbujas en los electrodos, ya que mientras éstas se forman y no tienen el tamaño suficiente para subir a la superficie bloquean área de reacción de los electrodos, este bloqueo se da en ambos electrodos así que nombramos $R_{burbujaO_2}$ para pérdidas por burbujas en el electrodo polarizado positivamente y $R_{burbujaH_2}$ a pérdidas en el electrodo polarizado negativamente.

-
- Una cuarta pérdida se da en el transporte de iones de un electrodo a otro, este fenómeno tiene que ver con transporte de masa inducido por un potencial eléctrico, y el cuál nombraremos R_{ion} .
 - La última pérdida se da con el uso de un diafragma, este componente es el encargado de separar los gases, pero a su vez tiene que permitir el transporte iónico. Todas éstas pérdidas son esquematizadas a continuación (ecuación 3.4 [26]) y este esquema permite comparar a un electrolizador con un circuito eléctrico.

Analogía de un circuito eléctrico de resistencias en un electrolizador.

$$R_{total} = R_1 + R_{ánodo} + R_{burbujasO_2} + R_{ion} + R_{membrana} + R_{(burbujasH_2)} + R_{cátodo} + R'_1 \quad (3.4)$$

3.1.3. Resistencias eléctricas

Estas resistencias R_1 y R'_1 se pueden calcular utilizando la ley de Ohm 3.5 [26]

$$R = \frac{U}{I} \quad (3.5)$$

Donde I es la corriente que pasa cuando se aplica un voltaje U en un circuito. También puede calcularse mediante la ecuación física 3.6 [26].

$$R = \frac{L}{KA} \quad (3.6)$$

Donde:

K: es la conductividad eléctrica.

A: es el área de la sección transversal del conductor.

L: es la longitud del conductor.

R: resistencias en el transporte.

En términos de potencia las pérdidas en R_1 y R'_1 son debido a la ley de joule 3.7 [26].

$$P = I^2R \quad (3.7)$$

3.2. Resistencias por sobrepotencial

La rapidez de la reacción del electrodo, determinada por la densidad de corriente, depende de la naturaleza y el pretratamiento de la superficie del electrodo. También de la composición de la solución electrolítica adyacente a los electrodos. Los iones en la solución cerca de los electrodos, bajo los efectos de este, forman capas conocidas como doble capa. Finalmente, la velocidad de la reacción depende del potencial del electrodo, caracterizado por la reacción de sobre potencial [26].

A continuación, se presenta como se encuentra ordenada la doble capa (figura 3.9). Los iones acumulados forman dos capas de moléculas de disolventes y especies

adsorbidas. La primera fila cerca de la superficie del electrodo parece un tanto ordenada, esta se llama capa interna de Helmholtz (IHL por sus siglas en ingles). La siguiente fila con menos orden se llama capa externa de Helmholtz (OHL). Las cargas eléctricas en la superficie de los electrodos se equilibran mediante contra-carga iónicas en las proximidades de los electrodos. También se traza en función de la distancia de la superficie del electrodo la distribución de potencial.

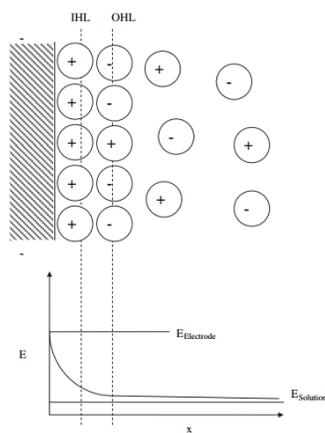


Figura 3.2: Potencial de células para la producción de hidrógeno por electrólisis del agua en función de la temperatura [26].

Debido a la doble capa que se presenta entre la superficie del electrodo se puede ver que existe una diferencia interfacial entre la superficie del electrodo y la solución electrolítica.

El fenómeno de doble capa no es un fenómeno farádico. Este fenómeno lleva al comportamiento capacitivo de las reacciones de los electrodos. Esta propiedad del condensador de las superficies del electrodo debe tenerse en cuenta en la cinética.

De acuerdo con la ley de Faraday, la cantidad de moles(N) de las especies elec-

trolizadas (H_2 y O_2), viene dada por 3.8 [26].

$$N = \frac{Q}{nF} \quad (3.8)$$

Donde Q es la carga total, en coulomb, transferida durante la reacción. n: es el número estequiometrico de electrones consumidos en la reacción del electrodo (n =2 para ambas reacciones 3.1 [26] y 3.2 [26]). F: es la constante de Faraday.

La tasa de electrólisis se puede expresar como 3.9 [26]

$$\text{Tasa} = \frac{dN}{dt} \quad (3.9)$$

Hay que notar la tasa $\frac{dN}{dt}$ depende de la corriente farádica i, a demás hay que notar que el flujo de carga esta en relacion con el área superficial, por lo tanto la reacción se puede expresar como 3.10 [26]

$$\text{Tasa} = \frac{i}{\eta FA} = \frac{j}{\eta F} \quad (3.10)$$

Donde j es la densidad de corriente.

Las constantes de velocidad, y por lo tanto la velocidad de la reacción, dependen de la temperatura a la cual se produzca la reacción. Esta relación es de tipo exponencial y está contemplada en la ecuación planteada por Arrhenius 3.11 [26].

$$k = A e^{\frac{E_A}{RT}} \quad (3.11)$$

Donde E_A : es la energía de activación, (kJmol⁻¹). A: es el factor de frecuencia. R: es la constante de los gases. T: es la temperatura de reacción.

La relación entre la energía de activación y la constante de velocidad para la

reacción de un solo paso de un electrón a través de la reacción entre la corriente y la velocidad de reacción, la dependencia de la densidad de corriente en el potencial de superficie y la composición de la solución electrolítica adyacente a la superficie del electrodo la proporciona la ecuación de Butler-Volmer 3.12 [28].

$$i = i_{\text{catodo}} - i_{\text{anodo}} = FAk^{\circ}(C_{\text{O}}(O, t)e^{-\alpha\mathcal{F}(E-E^{\circ})} - C_{\text{R}}(O, t)e^{\mathcal{F}(1-\alpha)(E-E^{\circ})}) \quad (3.12)$$

En donde:

- A: es el área superficial del electrodo por la cual pasa la corriente.
- K° : es la constante de velocidad estándar.
- α : es el coeficiente de transferencia, su valor esta entre 0 y 1 para la reacción de un electrón.
- \mathcal{F} : es la relación $\frac{F}{RT}$.
- t: es el tiempo específico
- O: la distancia desde el electrodo.

Para la media reacción 3.1, $C_{\text{O}}(O, t)$ representa la concentración de especies en la reacción del cátodo en oxidación, los iones hidrógenos (H^+), mientras que $C_{\text{R}}(O, t)$ es la concentración de reacción en la producción de hidrógeno $\frac{1}{2}H_2$, que está en estado de reducción.

La ecuación 3.12 se deriva utilizando la teoría del estado de transición. La teoría describe un conjunto de coordenadas curvilíneas en la trayectoria de reacción como

se muestra en la figura 3.3. La energía potencial es una función de las posiciones independientes de las coordenadas en el sistema. Cuando un potencial aumenta por ΔE , causará que la energía relativa del electrón disminuya por $\mathcal{F}(E - E^\circ)$ como se muestra en la parte superior de la figura 3.3. La disminución reduce a su vez la energía libre de Gibbs de los iones de hidrógeno en la reacción de evolución en $(1-\alpha)(E - E^\circ)$ y, en contraste, incrementa la energía libre de Gibbs del hidrógeno en $\alpha(E - E^\circ)$, respectivamente. Por lo tanto, siempre que no haya limitación de transferencia de masa, la ecuación de Butler-Volmer se derivara de las ecuaciones 3.10 y 3.11 usando los cambios de la energía de Gibbs de la figura 3.3.

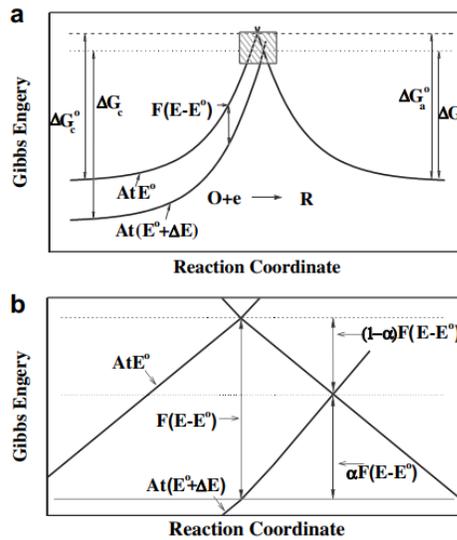


Figura 3.3: Efecto del cambio potencial en las energías de libre de Gibbs: (a) la relación general entre el cambio de energía y el estado de reacción y (b) imagen ampliada del área sombreada de (a)[26].

la ecuación de Butler-Volmer simplificándola queda como 3.13 [26].

$$i = i_0(e^{-\alpha\mathcal{F}\eta} - e^{(1-\alpha)\mathcal{F}\eta}) \quad (3.13)$$

Donde i_0 : es la densidad de corriente de intercambio, que es la corriente de la

reacción de división de agua reversible.

A partir de la ecuación anterior, se puede derivar el sobrepotencial en cada electrodo, respectivamente. En ausencia de la transferencia de masa y en los grandes sobrepotenciales (>118 mV a 25C), uno de los términos en la ecuación 3.43 [26] puede ser despreciado. Por ejemplo el sobrepotencial negativo, la relación entre i y $\eta(E - E^\circ)$ puede escribirse con la ecuación de Tafel 3.15 [29].

$$\eta = a + b \log i \quad (3.14)$$

Donde $a = \frac{2.3RT}{\alpha F \log i_0}$ y $b = \frac{-2.3RT}{\alpha F}$

La relación lineal entre el sobre potencial y el logaritmo de la densidad de la corriente se caracteriza por la pendiente de b y la densidad de corriente de intercambio i_0 . La pendiente se conoce como pendiente de Tafel. Ambos parámetros se usan como datos cinéticos para comparar los electrodos en electroquímica.

La velocidad del electrolisis puede expresarse, de acuerdo con la analogía anterior, mediante la corriente o la densidad de corriente. La corriente puede ser reflejada por i_0 , que es la corriente en la reacción reversible de la superficie de los electrodos. La velocidad de la reacción está determinada por el exceso de potencial, que a su vez depende de varios factores. Uno de estos factores importantes es la energía de activación, E_A , que está influenciada por el material del electrodo. Es necesario considerar como está relacionado los materiales de los electrodos y las configuraciones de la superficie para reducir la energía de activación.

3.3. Sobre potencial de la generación de hidrógeno

El mecanismo de la reacción de evolución del hidrógeno es ampliamente aceptado. Como un paso que involucra la formación de hidrógeno adsorbido 3.15 [26].



que es seguido por desorción química 3.16 [26]



O desorción electroquímica 3.17 [26].



Donde los subíndices representan el estado adsorbido.

El sobre potencial de hidrógeno generalmente se mide mediante la ecuación de Tafel 3.18 [26].

$$\eta_{\text{cátodo}} = 2.3 \frac{RT}{\alpha} \log \frac{i}{i_0} \quad (3.18)$$

En la ecuación 3.18, i_0 , es la densidad de corriente de intercambio de la reacción, que puede ser equivalente la constante de velocidad de la reacción, está en función de la propiedad del material del cátodo. El exceso en el potencial de producción de hidrógeno significa una barrera de energía adicional en el proceso de producción de hidrógeno [26].

El hidrógeno producido en las proximidades del electrodo está relacionado con el sobre potencial en el cátodo. La formación de H_2 está determinada intrínsecamente

por el enlace entre el hidrógeno y la superficie del electrodo. El Pd tiene el calor más bajo de adsorción de hidrógeno (83.5 kJmol^{-1}), en comparación con 105 kJmol^{-1} para Ni. La formación de hidrógeno también está influenciada por las propiedades del electrodo, el tipo y la concentración del electrolito y la temperatura. Se puede conocer la relación que existe entre estos factores al comparar los datos cinéticos, que incluyen la densidad de la corriente de intercambio y la pendiente de Tafel. En la tabla 3.1 se puede apreciar la comparación de los parámetros cinéticos, representados por la densidad de corriente y la pendiente de Tafel, de la relación de evolución de hidrógeno en diferentes materiales del electrodo .

Metal	Calor de adsorción del H_2	Electrolito	Temperatura C	$i_0(\text{Am}^{-2})$	pendiente de tafel
Ni[30]	105	1 M NaOH	20	1.1×10^{-2}	121
Fe[31]	109	2 M NaOH	20	9.1×10^{-2}	133
Pb[32]	N/A	6 N NaOH	25	4×10^{-2}	123
Zn[32]	N/A	6 N NaOH	25	8.5×10^{-6}	124
Co[33]	N/A	0.5 M NaOH	25	4×10^{-3}	118
Pt[34]	101	0.1 N NaOH	22	4	105
Au[34]	N/A	0.1 N NaOH	25	4×10^{-2}	120

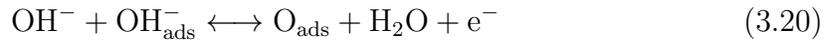
Tabla 3.1: Parametros de cinética en la producción de hidrógeno con diferentes metales [26].

Es necesario identificar el paso de determinación de la velocidad en la producción de hidrógeno. Si la adsorción de hidrógeno, reacción 3.15, es el paso determinante de la velocidad, el material del electrodo con más bordes y cavidades en la estructura presentara más transferencia de electrones y creará más centros de electrolisis. Las deserciones de hidrógeno, reaccion 3.16 [26] y 3.17 [26], son el paso determinante, las propiedades físicas tales como la rugosidad o perforación aumentara la transferencia de los electrones al agregar área se reacción o evitar que las burbujas crezcan, lo que aumentara la tasa de electrolisis.

La determinación de la velocidad se alterará dentro de diferentes rangos potenciales. Cuando el potencial es bajo, la transferencia de electrones no es tan rápida como la desorción. La adsorción de hidrógeno será el paso determinante de la velocidad. En contraste cuando el potencial es alto para que la velocidad de adsorción de hidrógeno sea mayor que la velocidad de desorción, la desorción será la etapa de determinación de la velocidad.

3.4. Sobre potencial de generación de oxígeno

La reacción de evolución de oxígeno es más complejo que el de las vías de generación de hidrógeno. Hay muchas teorías al respecto en la literatura, las más aceptadas sugieren los siguientes pasos 3.19, 3.20, 3.21 [26].



Uno de los pasos de transferencia de carga es el control de la velocidad. La dependencia de los coeficientes de transferencia α en la ecuación 3.12 [26] y las variaciones de la pendiente de Tafel se puede utilizar para identificar el paso de determinación de la velocidad. Por ejemplo, un paso lento en la transferencia de electrones (reacción 3.19 [26]) determina la reacción a bajas temperaturas, en contraste, un paso lento

de recombinación (reacción 3.21 [26]) controla las altas temperaturas en electrodos de níquel.

El exceso de potencial en la evolución de reacción de hidrógeno generalmente se mide mediante la ecuación de Tafel 3.22 [26].

$$\eta_{\text{ánodo}} = 2.3 \frac{RT}{(1 - \alpha)F} \log \frac{i}{i_0} \quad (3.22)$$

Al aumentar la energía de activación la velocidad de reacción disminuye, por lo que favorece a la reducción de la energía de activación para una mayor eficiencia en la electrólisis. Al aumentar la densidad de corriente aumenta la energía de activación y puede reducirse mediante el uso de electrolizadores apropiados. En la tabla 3.2 se comparan los parámetros cinéticos, de las reacciones de evolución de oxígeno con diferentes materiales de electrodos. El exceso de potencial en la evolución de oxígeno es más difícil reducir que el del hidrógeno, debido al complejo mecanismo y la irreversibilidad.

Metal	Electrolito	Temperatura (C)	i_0 (Am^{-2})	Pendiente de tafel (mV)
Pt[35]	30 % KOH	80	1.2×10^{-5}	46
Ir[36]	1 N NaOH	N/A	1.0×10^{-7}	40
Rh[36]	1 N NaOH	N/A	6.0×10^{-8}	42
Ni[37]	50 % KOH	90	4.2×10^{-2}	95
Co[35]	30 % KOH	80	3.3×10^{-2}	126
Fe[35]	30 % KOH	80	1.7×10^{-1}	191

Tabla 3.2: Parámetros de cinética en la producción de oxígeno con diferentes metales [26].

3.4.1. Sobre potencial de la célula

El sobre potencial de hidrógeno y oxígeno pueden expresarse mediante las ecuaciones 3.18 [26] y 3.22 [26]. Un gráfico típico es la figura 3.4 es el grafico de Tafel en función de la ecuación 3.12 [26] en la electrolisis del agua. Los parámetros utilizados para la cinética del electrodo son la corriente de intercambio i_0 y la pendiente de Tafel. Una corriente de intercambio con más alta densidad y la pendiente más baja indican una mayor actividad del electrodo.

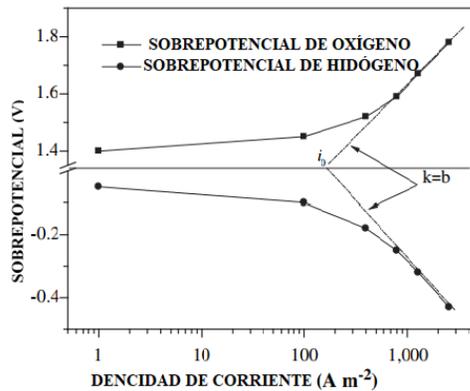


Figura 3.4: Diagramas Tafel típicos para la evolución del hidrógeno y el oxígeno [26].

Dado que el potencial de la celda contiene tantas reacciones de ánodo y cátodo, es necesario identificar las contribuciones de cada uno de los ánodos y cátodos al voltaje de la celda y los factores que influyen en ellos para comprender la resistencia a sobre potencia. Kenosha resume el efecto típico de la temperatura en el exceso de potencial. Como se muestra en la figura 3.5, un aumento en la temperatura dará como resultado una disminución en el sobre potencial a la misma densidad de corriente.

El sobre potencial no es solo una función de la temperatura sino también una función de la densidad de corriente. Como se puede ver en la figura 3.6, los sobres

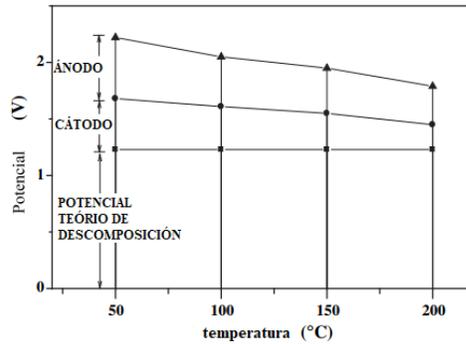


Figura 3.5: Contribuciones de la polarización del ánodo y del cátodo al voltaje de la celda de una celda de electrólisis del agua alcalina [26].

potenciales de las evoluciones de hidrógeno y oxígeno son las fuentes principales de las resistencias de reacción química. Comprender estas resistencias abre oportunidades para mejorar la eficiencia del electrólisis del agua.

3.5. Pérdidas por transporte

Las resistencias eléctricas son las razones directas de la generación de calor que conduce al desperdicio de energía eléctrica en forma de calor de acuerdo con la ley de ohm. Las resistencias eléctricas en un sistema de electrólisis de agua tienen tres componentes principales [26].

1. Las resistencias en los circuitos del sistema.
2. Los fenómenos de transporte de masa, incluidos iones, se transfieren en el electrolito.
3. Las burbujas de gas que cubren las superficies de los electrodos y el diafragma .

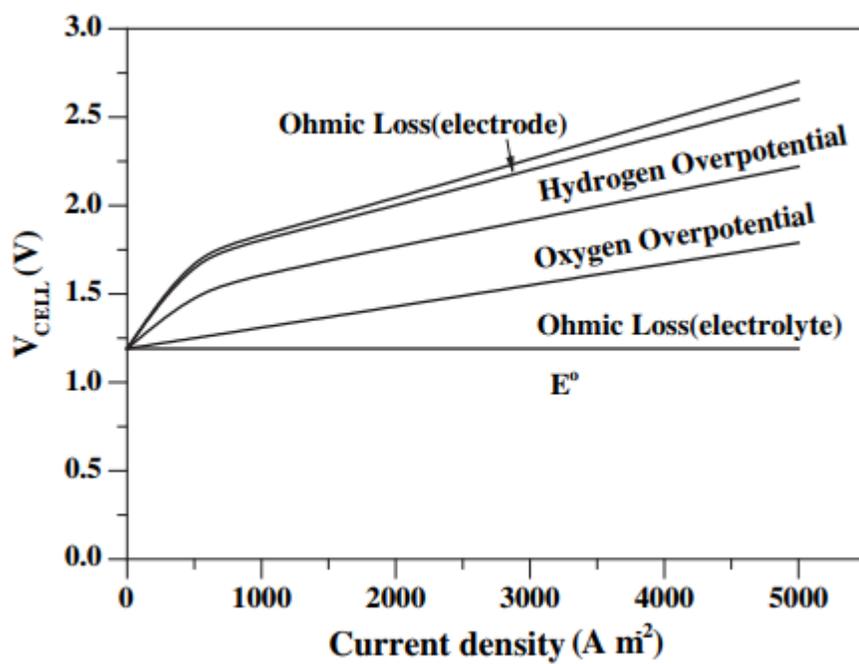


Figura 3.6: Composiciones típicas de la tensión en una celda de electrólisis de agua alcalina [26].

Las resistencias de los electrodos y los circuitos de conexión están determinadas por los tipos y dimensiones de los materiales, los métodos de preparación y las conductividades de las componentes individuales. Se puede expresar de la siguiente manera 3.23 [26]:

$$R = \sum \frac{1}{Ak_g} \quad (3.23)$$

Donde: K: es la conductividad eléctrica. g: representa cada componente del circuito, incluidos los cables, los conectores y el electrodo. Esta parte de la resistencia puede reducirse acortando la longitud del cable, aumentando el área de la sección transversal y seleccionando un material con un coeficiente de conducción más grande.

La transferencia iónica dentro del electrolito depende de la concentración de electrolito y la distancia de separación entre los ánodos y los cátodos, el diafragma entre los electrodos. A diferencia de la tasa de conductancia en el conductor metálico, la conductividad molar se adopta para reemplazar la conductividad y se puede expresar de la siguiente manera 3.24 [26]:

$$\Lambda = \frac{k}{C} \quad (3.24)$$

Dónde: C es la concentración de electrolito. La unidad de la conductividad molar es $m^2\omega^{-1}mol^{-1}$. También es una función de la concentración y la velocidad de transferencia de masa de los iones. Como los electrolitos fuertes se aplican comúnmente en la electrólisis del agua, la relación empírica entre λ_C y C se da en 3.25 [26]:

$$\Lambda_c = \Lambda_0 - K\sqrt{c} \quad (3.25)$$

donde λ_0 es la conductividad molar extrapolada a la dilución infinita que se conoce. K es el coeficiente Kohlrausch, una constante de proporcionalidad de la relación lineal entre la conductividad molar y la raíz cuadrada de concentración. En términos de resistencia iónica, se pueden realizar mejoras aumentando la conductividad del electrolito alterando su concentración o añadiendo los aditivos apropiados.

La presencia de burbujas en la solución de electrolito y en las superficies de los electrodos provoca resistencias adicionales a la transferencia iónica y reacciones electroquímicas superficiales. Una de las ecuaciones teóricas aceptadas para estudiar el efecto de burbuja en el electrolito se da de la siguiente manera 3.26 [26]:

$$k_g = k(1 - 1.5f) \quad (3.26)$$

donde k es la conductividad específica de la solución de electrolito libre de gas; f es la fracción de volumen de gas en la solución. Es necesario tener en cuenta la ilustración cuantitativa de la resistencia a las burbujas en términos de la cobertura de burbujas en la superficie y la existencia de burbujas en los electrolitos. Si tenemos en cuenta la cobertura de burbujas, la cobertura de burbujas se denota como θ , que representa el porcentaje de la superficie del electrodo cubierta por la burbuja. La resistencia eléctrica causada por la formación de burbujas en la superficie del electrodo se puede calcular de la siguiente manera 3.27 [26].

$$\rho = \rho_0(1 - \theta)^{\frac{-3}{2}} \quad (3.27)$$

donde ρ_0 es la resistividad específica de la solución de electrolito libre de gas. Si se usa un diafragma para separar el hidrógeno y el oxígeno formados para las colecciones, respectivamente, la presencia del diafragma presenta otra resistencia a la transferencia iónica. El efecto resistivo asociado con el diafragma es expresado por MacMullin y Muccini para la conductividad aparente 3.28 [26]:

$$k_d = 0.272 \frac{km^2}{p} \quad (3.28)$$

donde m es el radio hidráulico y P es la permeabilidad y k es la conductividad específica. La resistencia efectiva de una membrana con frecuencia es entre tres y cinco veces mayor que la resistencia de la solución de electrolito del mismo espesor que la de la membrana.

Al dividir el sobrepotencial por la densidad de corriente, todas las resistencias se pueden unificar en la unidad de ohmios, lo que permite comparar las pérdidas de energía causadas por diferentes resistencias como se ilustra en la Figura 3.7, donde, $E_{perdidas}$, el electrolito incluye pérdidas de energía debido a las burbujas en el electrolito y las resistencias de transferencia iónica. Figura 3.7 también muestra que las pérdidas de energía causadas por las resistencias de reacción aumentan relativamente lentamente a medida que aumenta la densidad de corriente. La pérdida de energía en el circuito eléctrico es relativamente pequeña. Sin embargo, la pérdida de energía debido a la resistencia a la transferencia iónica en el electrolito se vuelve más significativa a mayor densidad de corriente. Las líneas de puntos y rayas son la resistencia a las burbujas y la resistencia total. La pérdida de energía debido a la cobertura de burbujas en las superficies de los electrodos, y, por lo tanto, la pérdida total de energía son hipotéticas, en la base del 50 % superficie del electrodo cubierta por burbujas.

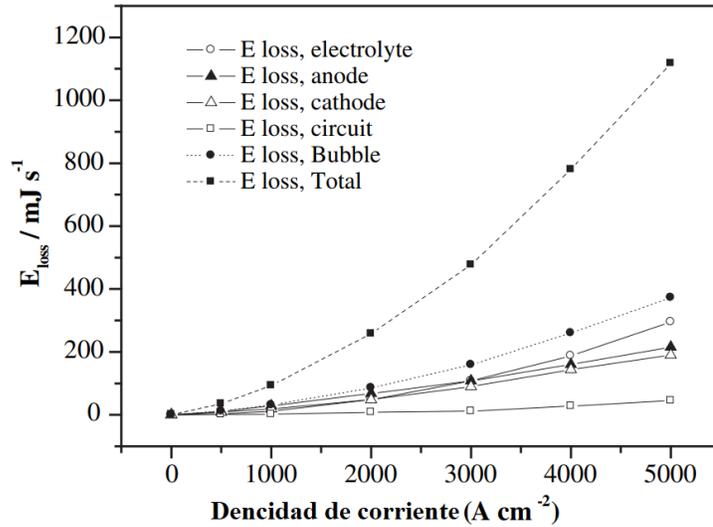


Figura 3.7: Composición típica del voltaje de una celda electrolítica alcalina [26].

Aunque la relación entre la densidad de corriente y la pérdida de energía en la Figura 3.7 no especifica todas las resistencias mencionadas anteriormente, aproximadamente presenta las relaciones entre las pérdidas. Lo que es más interesante, la pérdida de energía debida a las burbujas formadas en los electrodos debería considerarse como la mayor contribución a la pérdida total de energía. Por lo tanto, minimizar el efecto burbuja tiene una clave para la mejora de la eficiencia del electrolizador.

3.5.1. Resistencias de transporte

La transferencia de masa conectiva desempeña un papel importante en la transferencia iónica, disipación y distribución de calor y comportamiento de burbujas de gas en el electrolito. La viscosidad y el campo de flujo del electrolito determinan la transferencia de masa (iónica), distribución de temperatura y tamaños de burbuja,

desprendimiento de burbujas y velocidad ascendente y, a su vez, influir en las distribuciones actuales y potenciales en la celda de electrólisis. A medida que la electrólisis del agua progresa, la concentración del electrolito aumenta, dando como resultado un aumento en la viscosidad. El agua generalmente se agrega continuamente al sistema para mantener una concentración de electrolito constante y, por lo tanto, la viscosidad [26].

Sin embargo, una mejor transferencia de masa no significa más producción de hidrógeno. Es cierto que el transporte de masa conduce a mayores velocidades de reacción, pero este aumento de velocidad genera más burbujas, como resultado de la velocidad de reacción aumentada, y este aumento de burbujas contribuye negativamente en el contacto entre los electrodos y el electrolito. La recirculación del electrolito se puede aplicar para acelerar mecánicamente la salida de las burbujas y llevarlas a los colectores.

La recirculación del electrolito es útil para prevenir el desarrollo de un sobre potencial adicional debido a las diferencias en la concentración de electrolitos en la célula. La velocidad del fluido en el electrolizador puede provocar la eliminación del gas y las burbujas de vapor de los electrodos. Por otro lado, la recirculación del electrolito también puede ayudar a distribuir el calor uniformemente dentro del electrolito. En la puesta en marcha, la circulación del electrolito puede utilizarse para calentar el electrolito a la temperatura de funcionamiento que se recomienda que sea de 80-90C.

3.5.2. Fenómeno de burbujas

A medida que avanza la electrólisis, se forman burbujas de hidrógeno y gas oxígeno en las superficies del ánodo y el cátodo, respectivamente, y solo se desprenden de la superficie cuando crecen lo suficiente. Cuando las superficies del electrodo se cubren por las burbujas de gas la resistencia eléctrica aumenta en todo el sistema, esto es por reducir el contacto entre el electrolito y el electrodo, bloqueando la transferencia de electrones y aumentando la pérdida óhmica de todo el sistema. Comprender el fenómeno de las burbujas es, por lo tanto, un elemento importante en el desarrollo de cualquier sistema de electrólisis de agua. La circulación mecánica del electrolito puede acelerar el desprendimiento de burbujas, proporcionando un medio posible para reducir la resistencia debida a las burbujas de gas. Las alternativas son considerar el uso de aditivos apropiados para la solución de electrolito para reducir la tensión superficial del electrolito y las modificaciones de las propiedades de la superficie del electrodo para hacerlas menos atractivas para las burbujas de gas.

Comprender la dinámica del comportamiento de la burbuja es importante para determinar las condiciones de la salida de las burbujas de los electrodos. La condición termodinámica general para el contacto de tres fases entre la burbuja de gas, el electrodo y el electrolito es un ángulo de contacto finito en el límite trifásico como se ilustra en la Figura 3.8.

La ecuación de Young 3.29 [26] define el ángulo de contacto en términos de las tres tensiones interfaciales.

$$\cos \theta = \frac{\Upsilon_{sv} - \Upsilon_{sl}}{\Upsilon_{lv}} \quad (3.29)$$

donde Υ_{lv} , Υ_{sv} y Υ_{sl} son las tensiones superficiales de las interfaces sólido / vapor, sólido / líquido y líquido / vapor, respectivamente. El cambio de energía libre

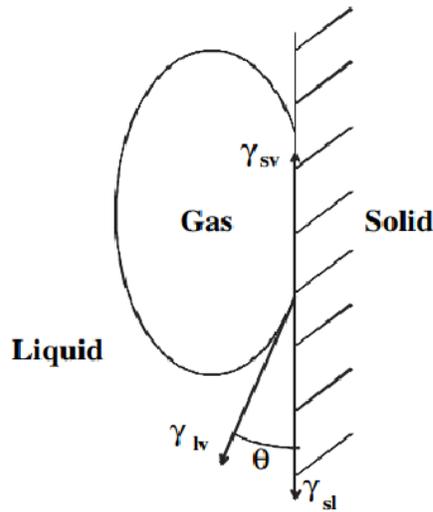


Figura 3.8: Ángulo de contacto en el límite trifásico del gas [26].

de Gibbs(Ec.3.30 [26]) que acompaña al reemplazo del área de la unidad del interfaz sólido / líquido por un interfaz sólido / vapor.

$$\Delta G = \Upsilon_{lv} \cos(\theta - 1) \quad (3.30)$$

El desprendimiento de las burbujas depende del reemplazo del electrolito en la interfaz sólida / solución, que se conoce como humectabilidad.

Se pueden definir dos tipos de superficies de electrodo según la tensión superficial, es decir, hidrofóbica e hidrofílica. El electrodo que favorece el agua es hidrofílico, y el que no lo es hidrófobo. Por lo tanto, puede aplicarse un revestimiento de superficie apropiado para hacer que las superficies del electrodo sean más hidrófilas con el fin de reducir la cobertura superficial por las burbujas de gas.

Por lo tanto, existen algunos enfoques amplios para gestionar el fenómeno de las

burbujas. Una es tratar las superficies de los electrodos para hacerlas más hidrofílicas, de modo que es más probable que el agua tenga lugar de burbujas. Otra es usar aditivos en la solución de electrolito para reducir la tensión superficial de modo que las burbujas sean fáciles de separar de los electrodos. Además, controlar el patrón de flujo para obligar a las burbujas a dejar los electrodos mecánicamente también es un medio.

Se han realizado estudios intensivos sobre el comportamiento de las burbujas en los sistemas de electrólisis. Es un problema clave que debe resolverse para superar o reducir la resistencia a las burbujas. Se necesitan más estudios detallados para reducir aún más los efectos negativos de las burbujas.

3.6. Termodinámica del electrólisis

3.6.1. Voltajes teóricos de la celda

Como se comentó en los capítulos previos un electrolizador de agua tiene al menos 5 tipos de pérdidas de energía que todas desembocan en un incremento de temperatura de la celda, es por eso que es conveniente también analizar estos dispositivos desde un punto de vista termodinámico y se han establecido algunas relaciones termodinámicas. Para que ocurra la ruptura de la molécula del agua tiene que existir una fuerza que mantiene la diferencia de potencial a la cuál llamamos FEM y denotamos con la letra E y para condiciones estándar E (presión 1 atmósfera, temperatura 25 C y 1 molar) en ausencia de flujo de carga, esta FEM también es definida como la diferencia de potencial entre ánodo y cátodo [38].

Ésta diferencia de potencial a su vez está relacionado con el potencial termodinámico llamado energía libre de Gibbs. La energía libre de Gibbs da información

sobre la espontaneidad, así como la energía requerida para que una reacción se lleve a cabo, o la energía liberada cuando una reacción ha ocurrido. La relación se presenta a continuación 3.31 [26]:

$$E^{\circ} = E_{\text{cátodo}}^{\circ} - E_{\text{ánodo}}^{\circ} \quad (3.31)$$

La siguiente ecuación relaciona el cambio de la energía libre de Gibbs de la reacción electroquímica y el voltaje de la celda en equilibrio 3.32 [26].

$$\Delta G = nFE^{\circ} \quad (3.32)$$

n es el número de moles de los electrones transferidos.

F es la constante de Faraday; 96500 Cmol⁻¹.

E es el voltaje requerido, es de 1.23 V.

La energía mínima para que ocurra la ruptura de la molécula de agua es +237 kJ/mol. En este punto el voltaje que se requiere es conocido como potencial reversible. Consecuentemente la electrólisis del agua es termodinámicamente desfavorable a temperatura ambiente y solo ocurre cuando se le suministra la energía eléctrica suficiente. Cuando la electrólisis se produce a condiciones adiabáticas, la reacción de la entalpia es proporcionada por corriente eléctrica. Bajo estas circunstancias, el voltaje termo-neutro es necesario para mantener la reacción electroquímica sin generación de calor o adsorción [39].

Las reacciones de los electrodos son lentas aun alcanzando el potencial de equilibrio es por ello que se necesita un potencial por encima del voltaje de equilibrio, para iniciar la reacción debido a la barrera de activación. La energía de entrada es necesaria para impulsar la migración ionica y superar la resistencia de la membrana

y del circuito eléctrico. Esto provoca una caída de potencial, iR_{celda} , en la celda, en donde i es la corriente que atraviesa la celda y R_{celda} es la suma de las resistencias eléctricas. El potencial de la celda se encuentra en el margen de 1.8-2.0 V a una densidad de corriente de 1000-300 A/m² y puede escribirse de la siguiente manera 3.33 [26]:

$$E_{celda} = E_{ánodo} - E_{cátodo} + \sum \eta + iR_{celda} \quad (3.33)$$

El sobre potencial total es la suma de las barreras de las reacciones de hidrógeno y oxígeno, si se tiene una situación en donde se puede desprestigiar las burbujas de gas que se forman y las diferencias de concentración, el sobre potencial puede calcularse usando la ecuación siguiente 3.34 [26].

$$\sum \eta = |\eta_{ánodo}(j)| + |\eta_{cátodo}(j)| \quad (3.34)$$

Donde j : es la densidad de corriente en la que opera la celda electrolítica.

El sobre potencial y las pérdidas óhmicas aumentan con la densidad de corriente y se consideran como ineficiencia en la electrólisis, ya que la energía eléctrica se degrada en calor y debe tenerse en cuenta en cualquier equilibrio energético.

En la figs3.9. Se observa la relación entre el potencial de la celda del electrolizador y la temperatura de funcionamiento. Está dividido en tres zonas por la línea de tención de equilibrio y la línea de tención termo-neutra. Se le llama voltaje de equilibrio al potencial mínimo requerido para disociar el agua por medio del electrólisis, por debajo de este voltaje la electrólisis no puede realizarse. Con el aumento de la temperatura el voltaje de equilibrio cede. El voltaje termo neutro es el mínimo voltaje que se le debe aplicar a la celda, por debajo de este la reacción es endotérmica y por encima es exotérmica. El voltaje termo-neutro incluye la sobre potencia de los

electrodos, que son dependientes de la temperatura. Así el voltaje termo-neutro solo muestra un ligero aumento en la temperatura. Si la electrólisis se realiza en la zona sombreada de la figura 3.9, la reacción es endotérmica, si se realiza por encima de la zona sombreada la reacción es exotérmica.

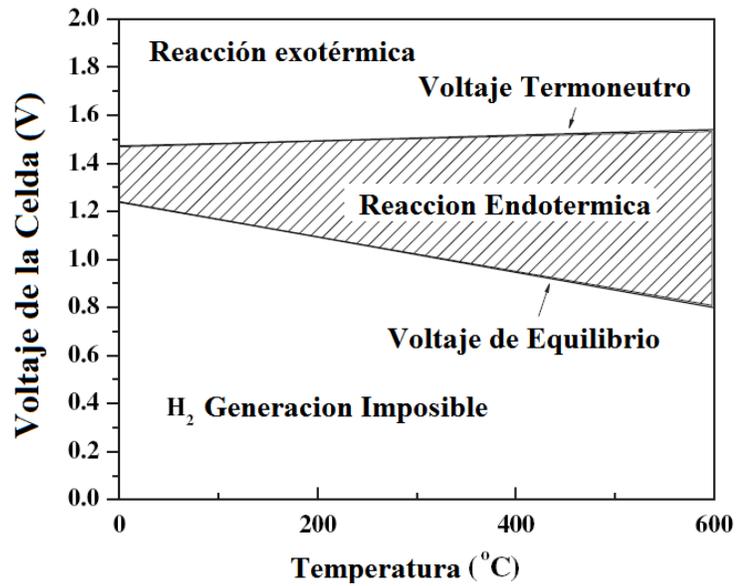


Figura 3.9: Potencial de células para la producción de hidrógeno por electrólisis del agua en función de la temperatura [26].

3.7. Eficiencia de la celda

La eficiencia energética se define usualmente como el porcentaje producido de la energía entre la energía total. Existen varias maneras de describir la eficiencia de un sistema, para un sistema electrolítico generalmente se puede calcular usando la siguiente ecuación 3.35 [26].

$$\% \text{eficiencia del voltaje} = \frac{(E_{\text{ánodo}} - E_{\text{cátodo}}) \times 100}{E_{\text{celda}}} \quad (3.35)$$

El significado físico de esta ecuación es el porcentaje de voltaje efectivo que se utiliza de la diferencia de voltaje de los electrodos entre el voltaje aplicado a toda la celda de electrólisis. Es una buena aproximación de la eficiencia del sistema de electrólisis.

Hay otras dos eficiencias que se calculan conforme a los cambios de energía en la reacción electrolítica, que son; la eficiencia farádica y la eficiencia térmica. Utilizan el cambio de la energía libre de Gibbs y la diferencia de la entalpía de la reacción de descomposición del agua entre la entrada de energá, respectivamente.

$N_{faraday}$ y $N_{térmico}$ toman la energía teórica más las pérdidas de energía como la entrada de energía.

$$\eta_{faraday} = \frac{\Delta G}{\Delta G + \text{perdidas}} = \frac{E_{\Delta G}}{E_{celda}} \quad (3.36)$$

Esta ecuación describe el porcentaje teórico de la energía que se necesita para separar las moléculas del agua en el voltaje real de la celda y es una medida de la eficiencia de la celda desde el punto de vista del voltaje de la celda.

$$\eta_{térmico} = \frac{\Delta H}{\Delta G + \text{perdidas}} = \frac{E_{\Delta H}}{E_{celda}} \quad (3.37)$$

La ecuación 3.36 [26] describe la tención adicional que se requiere, por encima de la tención reversible, para mantener el equilibrio térmico y el porcentaje de la entrada de la energía definiendo la eficiencia térmica. La energá libre de Gibbs y la entalpía de la reacción también son función de la temperatura.

Ambas ecuaciones 3.36 [26] y 3.37 [26] pueden implicarse utilizando el potencial de la celda y el voltaje total de la celda como se muestra a continuación.

$$\eta_{\text{faraday}}(25\text{C}) = \frac{1.23(\text{V})}{E_{\text{celda}}} \quad (3.38)$$

$$\eta_{\text{termico}}(25\text{C}) = \frac{1.48(\text{V})}{E_{\text{celda}}} \quad (3.39)$$

Donde E_{celda} : es el voltaje de la celda y son el voltaje de equilibrio y voltaje termo-neutro, respectivamente.

Las ecuaciones Ecuación3.38 [26] y Ecuación3.39 [26] describen la eficiencia de la celda a 25C. los valores de la eficiencia farádica son siempre menores que 1 porque siempre hay pérdidas.

Si el denominador de la ecuación3.36 es 1.48 V, la electrólisis operara a una eficiencia del 100%. En este caso no se absorberá o liberará calor al medio ambiente.

En la práctica si la caída de potencial ocasionada por las resistencias eléctricas es de 0.25 V y 0.6 V para el cátodo y ánodo a 25C, respectivamente, la eficiencia farádica será de 59%, y la eficiencia térmica es 71%. La electrólisis es exotérmica a un potencial por encima de 1.48 V, y es endotérmica por debajo de ese valor. La eficiencia farádica describe la relación de la reacción del electrólisis mientras que la eficiencia térmica toma en cuenta el balance térmico.

Otra manera de calcular la eficiencia de la celda es mediante la producción de hidrógeno con respecto a la energía eléctrica total aplicada al sistema 3.40 [26].

$$\eta_{\text{tasadeproduccion de H}_2} = \left(\frac{\Gamma_{\text{tasadeproduccion de H}_2}}{\Delta E} \right) = \frac{V(\text{m}^3\text{m}^{-3}\text{h}^{-1})}{Uit(\text{kJ})} \quad (3.40)$$

En donde U: es el voltaje de la celda, i: es la corriente, t: tiempo de operacion, V: es la velocidad de producción de hidrógeno en la celda. Esta ecuación 3.41 [26] describe la tasa de producción de hidrógeno por unidad de entrada de energía eléctrica. Esta es una forma de comparar la producción de hidrógeno en diferentes celdas electrolíticas. O bien donde el valor calórico es 283.8 kJ de una mol de hidrógeno y t es el tiempo necesario para producir un gramo de hidrógeno.

$$\eta_{\text{rendimieito de H}_2} = \frac{E_{\text{usado}}}{\Delta E} = \frac{283.8(\text{kJ})}{Uit} \quad (3.41)$$

Otra forma de calcular la eficiencia energética es el restar las pérdidas de la energía como se muestra a continuación 3.42 [26].

$$\eta_{\text{eficiencia neta}} = 1 - \frac{E_{\text{perdidas}}}{E_{\text{entrada}}} \quad (3.42)$$

En donde $E_{\text{pérdidas}}$ se expresa en términos de las resistencias. Estas resistencias causan pérdidas de energía. Al considerar las resistencias como una unidad eléctrica análoga, pueden calcularse de la siguiente manera 3.43 [26].

$$\begin{aligned} E_{\text{pérdidas}} = & \sum E_{\text{pérdidas},i} + E_{\text{pérdidas},\text{dcircuito}} + E_{\text{pérdidas},\text{ánodo}} + E_{\text{pérdidas},\text{burbujasO}_2} \\ & + E_{\text{pérdidas},\text{iones}} + E_{\text{pérdidas},\text{membrana}} + E_{\text{pérdidas},\text{cátodo}} + E_{\text{pérdidas},\text{burbujasH}_2} \end{aligned} \quad (3.43)$$

Podemos concluir, de lo mencionado anteriormente, que existen dos maneras de

mejorar la eficiencia energética: una es reducir termodinámicamente la energía necesaria para dividir la molécula del agua, ejemplo; aumentar la temperatura o la presión; el otro método es reducir las pérdidas en la celda de electrólisis, se puede lograr minimizando los componentes que ofrecen mayor resistencia.

Existen otros componentes que afectan al rendimiento de la celda electrolítica como son: los materiales de los electrodos, las propiedades de los electrolitos y las temperaturas de reacción.

Capítulo 4

Metodología

Introducción

En el presente capítulo se describen los pasos en las tres fases de la metodología empleada que son; diseño, construcción y evaluación. Se utilizaron diferentes técnicas y herramientas. En la primera etapa del diseño, se usó software CAD (Diseño Asistido por Computadora) para bosquejar en un dibujo las ideas del prototipo, así como también se eligieron los materiales a usar en el prototipo. En la segunda fase (construcción) se utilizó una gran variedad de herramientas y se desarrollaron técnicas para lograr cada pieza que ya se había planeado en el diseño. Por último, en la fase de evaluación se diseñó la técnica para cuantificar la eficiencia del sistema y algunas propiedades físicas del prototipo.

4.1. Diseño

En la bibliografía recabada se tomó en cuenta las pérdidas de energía involucradas para realizar el prototipo:

Para el caso de las pérdidas por el cableado (R1); el cableado entre la fuente y el electrolizador debe ser lo más corto posible. Para el segundo tipo de pérdida (Efectos capacitivos Cátodo o Ánodo); es muy importante la selección de materiales de los electrodos, en el electrodo donde se genera hidrógeno, el calor de adsorción debe ser pobre en combinación de una densidad de corriente alta y una concentración molar baja de electrolito, en la tabla 3.1 se muestran algunos materiales de los cuales el mejor es platino (Pt) por otro lado su costo es muy alto por ser un material muy escaso en el planeta, otro candidato puede ser el Níquel (Ni) o el Hierro (Fe), sin embargo el hierro es un material reversible y que a un voltaje muy bajo puede degradarse. Se considerarán materiales que tengan una combinación de alguno de estos elementos como el acero inoxidable que en algunos casos tiene un porcentaje de Hierro y Níquel. Para el caso del electrodo donde se produce el oxígeno, un buen candidato con potencial bajo y relativa densidad de corriente alta puede ser el Níquel (Ni) o el Cobalto (Co). Otro tipo de pérdidas que se estudiaron son; las pérdidas por generación de burbujas y las pérdidas por transporte iónico, de las cuales representan el mayor porcentaje de pérdidas en la celda, una forma de amortiguar la generación de las burbujas es usando una circulación del electrolito por la celda, pero por otro lado eso implica un gasto de energía en la celda al incluir vibración o una bomba para dar movimiento al electrolito. El movimiento del electrolito no solo contribuye a la eliminación de burbujas en los electrodos, sino también al transporte iónico. Otro parámetro que se puede variar a mejora de evitar pérdidas por transporte y burbujas es incrementar la temperatura, aunque como se ya se comentó eso implica un gasto extra de energía además de la requerida para la electrolisis. Otros aspectos importantes es que todos los materiales deben ser resistentes a la corrosión alcalina, además en el caso de los electrodos deben ser buenos conductores eléctricos.

4.1.1. Selección de los materiales

Los principales componentes fueron dibujados mediante un software y después unidos en un bosquejo de ensamble. Como se menciona en los fundamentos teóricos un electrolizador está compuesto por un contenedor que para nuestro caso el contenedor ensambla a los electrodos en forma de sándwich y que por lo tanto este contenedor está compuesto por dos laterales con orificios por donde barras roscadas o tornillo conectan ambos laterales para fijar a todo el sándwich. Los laterales son separados de los electrodos mediante separadores con la intención de generar una cavidad por donde el agua con electrolito se almacene. Otro componente son los electrodos. Por último, el diafragma que es uno de los objetivos de la tesis es un elemento más que solo puede ser constituido de materiales que cumplan con ciertas características.

Electrolizador

Se decidió trabajar con un electrolizador monopolar, la configuración tiene dos electrodos, dos laterales, cuatro separadores y un diafragma. El voltaje de trabajo tiene tres variantes 2, 5 y 12 volts.

Electrodos:

Los electrodos como se ha comentado deben tener ciertas características entre ellas son:

- Resistencia a la corrosión, importante ya que se estará sumergido en una sustancia alcalina
- Dureza, importante para dar forma y resistencia a todo el ensamble.

- Densidad de corriente alta, esto permite que fluya una corriente alta y más especies se transformen.
- Valor de sobre potencial relativamente bajo, un sobre potencial bajo hace que la barrera para que nuevas especies se formen en el electrodo requiera menos energía.
- Costos bajos.

En la tabla siguiente (4.1) se muestra una tabla en donde se comparan la densidad de corriente, pendiente de tafel (sobre potencial) y los costos de algunos materiales útiles para el cátodo.

Material	$i_0(Am^{-2})$	Pendiente de tafel(mV)	Costo
Ni [30]	1.1×10^{-2}	121	\$850 kg
Fe [31]	9.1×10^{-2}	133	\$53 kg
Pt [35]	4	105	\$26029.83 kg
Pd [35]	4×10^{-2}	121	\$820692.98 kg

Tabla 4.1: Características de los materiales para el cátodo [26].

Como se puede notar el precio el Hierro y Níquel es más barato que el Platino, en función de estos parámetros se pensó en algunas posibles aleaciones que contengan estos materiales como el acero inoxidable.

En la tabla siguiente (4.2) se comparan, la densidad de corriente, pendiente de tafel y los costos de materiales útiles para el ánodo.

El acero inoxidable es una aleación de acero (Hierro con Carbono) con otros elementos como pueden ser Níquel, Cromo, Silicio, Molibdeno entre otros. En las siguientes tablas (4.4 4.3) se muestran algunos aceros inoxidables :

Material	$i_0(Am^{-2})$	Pendiente de tafel(mV)	Costo
Ni [30]	4.2×10^{-2}	95	\$850 kg
Fe [31]	1.7×10^{-1}	191	\$53 kg
Pt [34]	1.2×10^{-5}	46	\$26029.83 kg
Co [33]	3.3×10^{-2}	126	\$907.2 kg

Tabla 4.2: Características de los materiales para el ánodo [26].

Acero	316L	310	420	430
Composición química	C 0.03 % Mn 2 % Si 1 % Cr 16-18 % Ni 12-14 % Mo 2.5- 3 %	C 0.25 % Mn 2 % Si 1.5 % Cr 24-26 % Ni 19-22 %	C 0.15 % Mn 1 % Si 1 % Cr 12-14 %	C 0.1 % Mn 1 % Si % Cr 16-18 %
Peso específico g/cm^3	7.95	7.9	7.75	7.7
Módulo de elasticidad N/mm^2	193000	200000	200000	200000
Resistencia eléctrica 20 $^{\circ}C$ mili- Ohm·m	0.74	0.79	0.55	0.6

Tabla 4.3: Propiedades del acero inoxidable [27].

Acero	301	303	304	304L	316
Composición	C	C	C	C	C
química	0.15 %	0.15 %	0.08 %	0.03 %	0.08 %
	Mn 2 %	Mn 2 %	Mn 2 %	Mn 2 %	Mn 2 %
	Si 1 %	Si 1 %	Si 1 %	Si 1 %	Si 1 %
	Cr	Cr	Cr 18 -	Cr	Cr
	16-18 %	17-19 %	20 %	18-20 %	16-18 %
	Ni	Ni	Ni 8-	Ni	Ni
6-8 %	8-10 %	10.5 %	8-12 %	10-14 %	
		S 0.15 %			Mo
					2-2.5 %
Peso específico g/cm^3	7.9	7.9	7.9	7.9	7.95
Módulo de elasticidad N/mm^2	193000	193000	193000	193000	193000
Resistencia eléctrica 20 °C mili-Ohm-m	0.72	0.72	0.72	0.72	0.74

Tabla 4.4: Propiedades del acero inoxidable [27].

Con base a la tabla anterior, los aceros inoxidable con mayor contenido en níquel es 310, 316L, 316 y 304L, 304. Siendo el 304 de más fácil acceso comercial y por su contenido en Níquel lo hacen un buen candidato para cátodo como ánodo. La forma comercial es lamina en calibre 18, con un espesor de aproximadamente 1.41 milímetros, las medidas de largo por ancho son 15 centímetros por 15 centímetros respectivamente.

Laterales

En los laterales del electrolizador se pensó en tres candidatos que son;

- PVC
- Nylamid
- Acrílico

En la tabla 4.5 se muestran algunas propiedades de los materiales y el precio.

Material	Límite elástico	Límite de tracción	Coefficiente de Poisson.	Módulo elástico.	Precio por m ²
Nylamid	-	0.85×10^8	0.44	0.31×10^{11}	3000
Acrílico	0.45×10^8	0.73×10^8	0.35	0.03×10^{11}	1200
Pvc	700	450-500 Kg/cm ²	-	31000	325

Tabla 4.5: Características de diferentes materiales.

De acuerdo a la tabla anterior el PVC tiene mejor precio, sin embargo, el Nylamid es de más fácil acceso, ya que se contaba con ese material en el instituto, así que el material elegido fue Nylamid.

Diafragma

Como ya se mencionó al inicio de este trabajo, el diafragma que se está planteando realizar es de dos diferentes mezclas una de cemento-arena y el otro de cemento-piedra volcánica. Esto a raíz de la revisión de la bibliografía en la que se encontró que se ha utilizado asbesto blanco conocido también como cemento blanco, la decisión de utilizar estas mezclas de cemento-arena y cemento-piedra volcánica tiene que ver con el uso convencional que se le ha dado al cemento que se utiliza con una mezcla para las construcciones. Se usará la mezcla cemento-arena ya que es como usualmente se usa para fabricar estructuras para las construcciones, la arena es inerte al cemento por lo que no produce reacciones secundarias perjudiciales, es resistente a altas temperaturas, el tamaño del grano varia ente 0.063 y 2 milímetros. Para la mezcla de cemento-piedra volcánica se empleó el criterio del uso de esta piedra debido a que se ha empleado en antiguas construcciones que desafían el paso de los siglos, además de que la piedra volcánica es un material originado por una emulsión gaseosa de cristales, punitas y lapillo que se deposita y se cementa en una pasta. Dependiendo de cual haya sido su formación, la piedra volcánica conserva una gran cantidad de huecos y burbujas de aire, en una proporción de 40 al 50 % de su volumen, su resistencia al aplastamiento es de 50 kg/m^2 , por sus características vítreas y esponjosas y la presencia de huecos lo convierten en un aislante térmico.

Para poder hacer la mezcla de los diafragmas se seguirá la metodología que se usa comúnmente para preparar concreto en las construcciones, en la figura (4.1) se muestra las concentraciones que se utilizan para hacer una mezcla de concreto. Primero se comenzará con una concentración de 16.7% de cemento y 83.3% de arena, siguiendo el porcentaje de una mezcla común, para el diafragma de cemento-piedra volcánica se utilizará una concentración igual a la de cemento-arena. Se dejará secar por al menos 7 días para que la mezcla obtenga resistencia mecánica. Se irá cam-

biando la proporción del porcentaje de cemento-arena y cemento-piedra volcánica con la intención de tener una tendencia sobre la mejor mezcla con mayor resistencia mecánica y mejor permeabilidad para permitir el transporte iónico bloqueando el flujo de los gases generador.

	CONSUMO POR BULTO DE CEMENTO DE 50 KG			
	Proporción volumétrica			
	Resistencia a la compresión (kg/cm2)			
	f'c 100 pisos firmes, banquetas	f'c 150 Dalas, castillos, cadenas	f'c 200 Zapatas, losas trabes	f'c 250 Columnas y losas especiales
CEMENTO (BULTO)	1	1	1	1
ARENA (BULTO)	6 1/4	5 1/2	4 1/4	3 1/2
GRAVA (BOTE)	7 1/4	6 3/4	5 1/4	4 1/2
AGUA (BOTE)	2 1/2	2 1/4	1 3/4	1 1/2

Figura 4.1: Tabla de proporciones para el cemento.

Electrolito

El electrolito es un parte muy importante de un electrolizador puesto que es quien ayuda a la transferencia iónica, por eso debe definirse bien el tipo de electrolito y la concentración a usar. El electrolito a usar será Hidróxido de Potasio ya que presenta una mejor conductividad iónica, a comparación del Hidróxido de Sodio o Bicarbonato de Sodio. Para saber la concentración se realizarán pruebas variando la concentración de 0.045 a 1.22 mol/l. Es importante tener en cuenta la pureza del agua para evitar que se formen reacciones no deseadas en el proceso.

Empaque

En el ensamble de todo el electrolizador se usan empaque para formar un pequeño contenedor donde el agua con electrolito se almacena y permite el contacto con el electrodo formando las interfaces electrodo-electrolito-diafragma-electrolito-electrodo. El material seleccionado fue neopreno ya que es un material presenta resistencia a la corrosión y es elástico lo que permite sellar sin que ocurran derrames. El neopreno es de fácil acceso, económico y podemos encontrarlo en diferentes medidas y calibres.

Burbujeador

Una vez que los gases son generados, los gases pasan por contenedores con agua para que parte de los hidróxidos arrastrados por los gases sean retenidos, estos burbujeadores son de PVC por su fácil manufactura, resistencia a la corrosión.

Conexiones extras

Las demás conexiones, adaptadores, espigas, y válvulas que permiten la unión entre el electrolizador, los burbujeadores, sistemas de evaluación serán de PVC por el fácil acceso en el mercado, son baratos y resistentes a la corrosión.

4.2. Construcción

La construcción del sistema se realizó en dos etapas. La primera será la construcción del electrolizador partiendo de todos sus componentes y la segunda será la fabricación del diafragma.

4.2.1. Construcción del electrolizador

Una vez que se tenga el bosquejo computarizado de todas las piezas, se procederá con la manufactura de cada una de las piezas.

- Electrodo: serán cortados con herramientas manuales, como un arco con segueta y perforados con brocas usando taladro de base.
- Laterales: serán cortados con herramientas manuales, como un arco de segueta y perforados con brocas usando taladros de base.
- Burbujeador: serán cortados y perforado con herramientas manuales, para después pegar cada pieza y formar un contenedor, por último, se harán rosca con un machuelo para colocar espigas roscables.
- Separadores: Los separadores serán cortados en placas de 1/8 de pulgada con las medidas establecidas en el diseño.

Construcción del diafragma

Para la construcción del diafragma se harán mezclas en diferentes proporciones de cemento-arena y cemento-piedra volcánica. Partiendo de una proporción de 17% cemento y 63% arena y/o piedra volcánica, la cual se deja secar por al menos 7 días. Las mezclas serán colocadas en un molde cuadrado con un espesor aproximado a 1/16 de pulgada donde se dejará secar. El diafragma debe ser revisado a detalle para notar si se forman pequeños huecos en la contracción que ocurre durante el secado, es importante que estos huecos no existan.

4.2.2. Ensamble

Por último, una vez que se tengan todos los componentes se hará el ensamble con el siguiente orden; lateral, separador, electrodo, separador, diafragma, separador, electrodo, separador, lateral. Este ensamble es sujetado con tornillos que cruzan los laterales haciendo un sándwich. Cada tornillo lleva arandelas en el contacto con cada lateral y doble tuercas para evitar que se aflojen.

4.3. Evaluación

La evaluación se realizará en tres etapas. En donde se medirán parámetros eléctricos y producción de hidrógeno. Una primera etapa de la evaluación consistirá en evaluar el electrolizador a diferentes concentraciones de KOH para determinar en qué concentración de hidróxido de potasio el equipo encuentra su máxima eficiencia. La segunda etapa consistirá en la fabricación del diafragma a diferentes concentraciones de cemento, arena y piedra volcánica. Y la última etapa es realizar la evaluación de producción de hidrógeno con el diafragma y a la concentración con la que mejor se comportó el equipo. En la tabla 4.6 se muestra como se llevará a cabo la recopilación de los datos.

Molaridad	Voltaje entre placas	Corriente A	Temperatura C	Producción ml/s	Tiempo S	Energía H2	Eficiencia

Tabla 4.6: Tabla de evaluaciones.

Las mediciones se realizarán cuando se haya producido 50 mililitros de hidrógeno, los parámetros que se evaluarán serán: voltaje, corriente, temperatura del equipo, tiempo de producción. En cada concentración se realizarán las mismas mediciones.

Para la evaluación del electrolizador a diferentes concentraciones se estableció empezar con una concentración de 0.045 mol y aumentar en cada medición en intervalos de 0.025 mol para tener evaluaciones más finas y conocer cómo se comportaba el equipo en estas variaciones.

Los equipos con los que se realizaran las mediciones se enlistan a continuación.

- Multímetro truper
- Termopar tipo k
- Balanza digital
- Bata
- Guantes
- Lentes de protección

-
- Agua destilada
 - Hidróxido de potasio
 - Arduino uno
 - sensor MQ8



Figura 4.2: Multímetro.



Figura 4.3: Termopar tipo K.



Figura 4.4: Balanza digital.



Figura 4.5: Bata de laboratorio.



Figura 4.6: Guantes.



Figura 4.7: Lentes de protección.



Figura 4.8: Agua destilada.

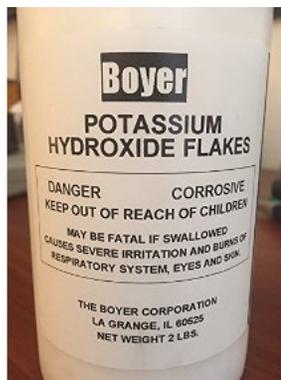


Figura 4.9: Hidróxido de potasio.



Figura 4.10: Arduino uno.



Figura 4.11: Sensor MQ8.

Método.

El método para la evaluación del electrolizador se describe a continuación.

1. Preparación del electrolito a la molaridad inicial de 0.045 mol.
2. Pesado de hidróxido de potasio.
3. Medir 1 litro de agua destilada donde se disolverá el hidróxido de potasio.
4. Mezclar el hidróxido y el agua destilada.
5. Agregar el electrolito al electrolizador.
6. Realizar la medición a partir de la generación de los 50 mililitros de la mezcla hidrogeno-oxígeno.
7. Repetir los pasos del 1 al 6 aumentando la molaridad descrita anteriormente.

El método para la fabricación del diafragma se describe a continuación.

1. Calcular el volumen de mezcla que se necesita para el diagrama.
2. Calcular cuánto cemento se necesita para la mezcla.
3. Calcular cuánta agua se necesita para la mezcla.
4. Calcular cuanta arena o piedra volcánica se necesita para la mezcla.
5. Mezclar cada sustancia según sea el caso cemento-arena-agua y/o cemento-piedra volcánica-agua.
6. Humedecer el diafragma todos los días para que el cemento siga reaccionando y tengamos un diafragma más firme.
7. Dejar secar por al menos una semana.

Para la evaluación del diafragma en electrolizador se siguieron los siguientes pasos.

1. Ensamblar el diafragma en el electrolizador.
 - a) Colocar un separador de neopreno en el perímetro del diafragma y pegar con silicón.
 - b) Dejarlo secar por un día.
 - c) Colocar un separador de neopreno entre el electrodo y el diafragma con el neopreno.
 - d) Poner un separador en el diafragma y el siguiente electrodo
2. Ensamblar el electrolizador.
3. Llenar el electrolizador con el electrolito a la concentración molar con mayor eficiencia.

-
4. Observar si en los dos contenedores hay generación de gases.
 5. Hacer las mediciones correspondientes de voltaje, corriente y el tiempo de producción.
 6. Desarmar el electrolizador y verificar si no se fragmentó el diafragma.
 7. En caso de alguna fisura repetir todo el procedimiento del 1 al 6.

Para caracterizar el material con el que se va a trabajar se utilizara estudios de rayos X, debido a que es una prueba para analizar materiales, basadas en el fenómeno de difracción de rayos X por sólidos en estado cristalino para así determinar que elementos estan presentes en el material que estamos trabajando.

Para la evaluación de la separación de los gases se utilizará un sensor de hidrógeno con una programación en arduino uno el cual nos permitirá monitorear la concentración de hidrógeno en partículas por millón para después llevarla a porcentaje en la mezcla de 50 mililitros de oxígeno. Este sensor se colocará en la salida de una tubería en forma de T que estará acoplada en un recipiente en donde se recolectará el gas. Para obtener la cantidad de oxígeno en la salida de hidrógeno se utilizará la ecuación de Faraday (ecuación 3.8) para calcular la cantidad teórica que se debió producir de oxígeno para después hacer una comparación en la parte teórica y lo producido.

Capítulo 5

Resultados y conclusiones

Introducción

En este capítulo se presentan los resultados referentes con el diseño, construcción y evaluación de un electrolizador monopolar con un diafragma hecho de aleaciones de cemento-arena y cemento-piedra volcánica. En el diseño se muestra cada uno de sus componentes de todo el sistema en un bosquejo CAD, así como los materiales seleccionados. En la construcción se presenta algunas imágenes en el proceso de construcción y la construcción finalizada. Las evaluaciones se hicieron de acuerdo a lo planeado en la metodología y se muestran las tablas con los valores capturados así las gráficas correspondientes y conclusiones.

5.1. Diseño.

5.1.1. Electroodos

El material seleccionado para el electrodo fue acero inoxidable 304, que como ya se comentó tiene contenido en Níquel que es muy útil para evitar sobre potenciales y

tener la mayor cantidad de densidad de corriente posible. Por otro lado, este tipo de acero inoxidable es relativamente barato y de fácil adquisición, la forma del electrodo junto con sus medidas se puede apreciar en la figura 5.1.

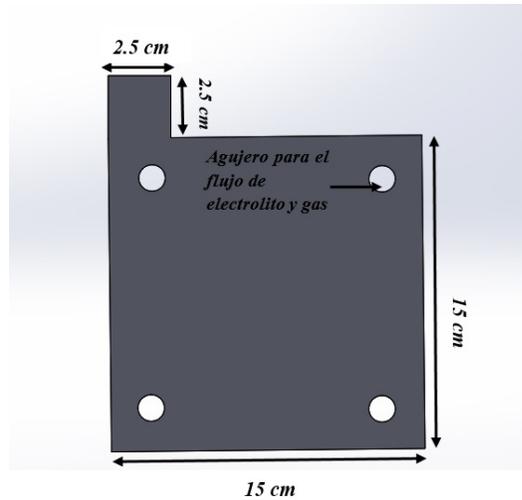


Figura 5.1: Dimensiones de electrodos de conexión.

Separadores o empaques

La forma de los separadores es cuadrada de dimensiones de 15x15x0.3 cm, como se puede observar en la figura 5.2 cortos circuitos, permitir el flujo iónico y generar una cavidad donde se contendrá una sección de electrodo sumergido. El material seleccionado es neopreno, con este material se evitará el corto circuito entre electrodos, no se degrada con la solución alcalina, es fácil en su manufactura y de fácil acceso. Las dimensiones y la morfología de esta parte se pueden apreciar en la siguiente figura 5.2.

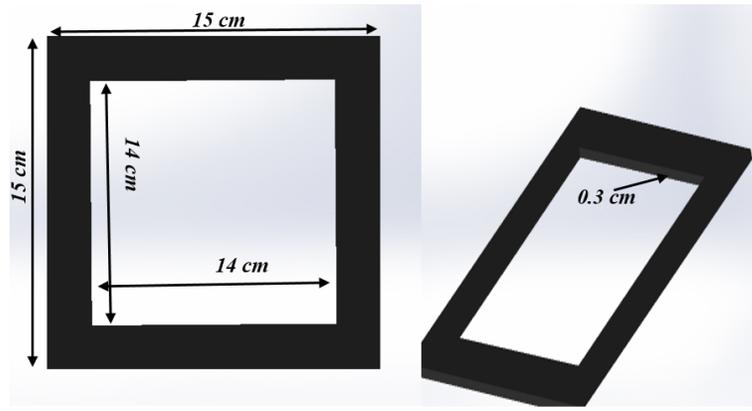


Figura 5.2: Dimensiones del separador de neopreno.

Laterales

El material elegido para los laterales es nylamid de 21x21x2.5 cm. En las dos placas se realizaron dos perforaciones de 1/2 pulgada de diámetro para acoplar tuberías por donde pasarán los gases y el flujo de electrolito. En la periferia de la placa se hicieron perforaciones de 1/4 de pulgada para hacer el ensamble total con tornillos. La forma de la placa se muestra en la figura 5.3.

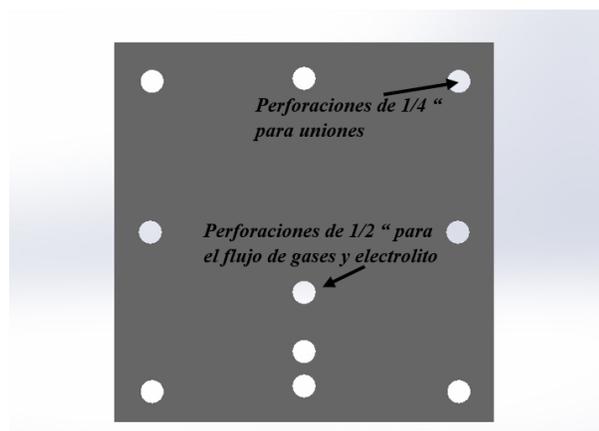


Figura 5.3: Placa de nylamid.

Diafragma

El diseño del prototipo de diafragma se realizó siguiendo la metodología antes mencionada, donde la mezcla del diafragma, cemento-arena y cemento-piedra volcánica fueron variadas en concentración, la forma que tomo el diafragma es de la forma cuadrada las siguientes medidas 14x14x0.3 cm. La placa cuadrada de diafragma es adherida a dos separadores usando silicón, como se muestra en la figura 5.4.

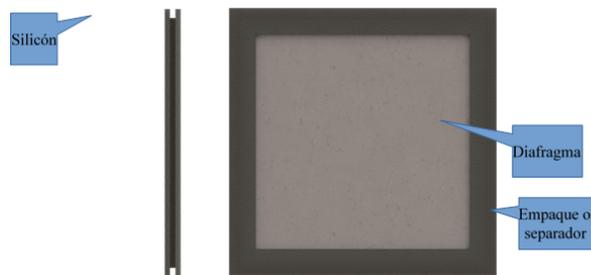


Figura 5.4: Vista del diafragma.

Ensamble total

Teniendo todas las piezas se hizo un ensamble general de todo el sistema, primero presentamos un el bosquejo del electrolizador que se muestra en la figura 5.5. De acuerdo a lo establecido en la metodología el ensamble muestra un esquema: lateral-separador-electrodo-separador-diafragma-separador-electrodo-separador-lateral.

En la siguientes figuras 5.6 y 5.7 se muestra una vista explosionada de todo el sistema figura 5.6 y una vista isométrica del ensamble figura 5.7.

Por último se muestra una vista figura 5.8 de todo el ensamble con los contenedores y los ductos que conectan al electrolizador con los contenedores.

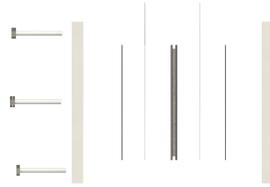


Figura 5.5: Ensamble total.



Figura 5.6: Vista explosionada de todo el sistema.



Figura 5.7: Vista isométrica del ensamble.

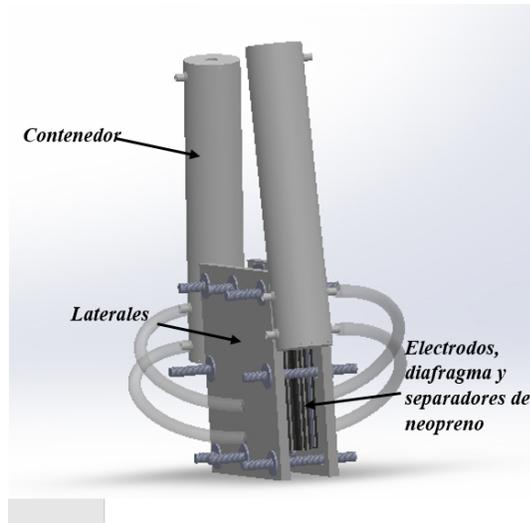


Figura 5.8: Vista de todo el ensamble.

5.2. Construcción.

En la etapa de construcción pasamos del diseño a la obtención del dispositivo físico. A continuación, se presentan cada uno de los componentes del electrolizador y el diafragma. La construcción del dispositivo se realizó a partir de los materiales mencionados en la metodología, como se comentó en los laterales se acordó usar naylamid, sin embargo, la salida de los gases se decidió cambiar quedando la forma de los laterales como se muestra a continuación en la figura 5.9.

Los electrodos se construyeron a partir de láminas de acero inoxidable 304 de 3 milímetros de espesor, en éstas laminas se hicieron los cortes pertinentes para obtener los electrodos, se hicieron perforaciones de 1/4 pulgada. En la siguiente figura 5.10 se puede apreciar los electrodos ya maquinados.

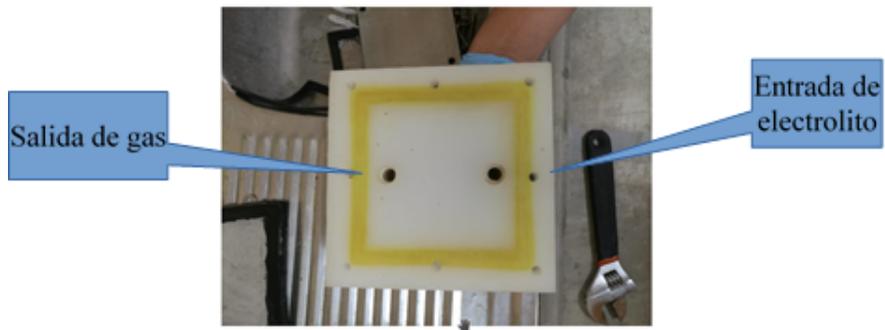


Figura 5.9: Lateral.

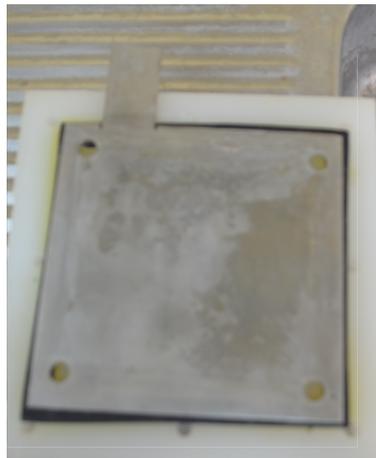


Figura 5.10: Electrodo para la conexión.

Posteriormente se realizó el corte para el material de neopreno con las medidas mencionadas en la metodología, en la figura 5.11 se muestra el separador terminado.



Figura 5.11: Separador de neopreno.

Para la construcción del diafragma se siguió la metodología antes planteada, de lo cual resultaron los diafragmas de forma cuadrada, en las primeras mezclas que se utilizaron de 83.3 % en arena con 16.7 % de cemento y 83.3 % piedra volcánica con 16.7 % de cemento, esto porque así se establece para la construcción. Esta mezcla que se puede apreciar en la figura 5.12 resultó muy pobre en resistencia mecánica, es bueno remarcar que este fue de nuestros primeros resultados y como conclusión después de una investigación bibliográfica se tomó la decisión de variar las concentraciones de arena o piedra volcánica. Las variaciones de cemento fueron de 10 %, 20 %, 30 %, 40 %, 50 %, 60 %. la mejor mezcla se encontró en 60 % de cemento 40 % piedra volcánica en términos de resistencia mecánica, para la mezcla cemento-arena no se encontró combinación resistente.

Por último se muestra en la figura 5.13 el ensamble total del electrolizador.



Figura 5.12: Mezcla 10 % de cemento y 90 % arena.



Figura 5.13: Ensamble final del electrolizador.

5.3. Evaluación.

En las siguientes figuras ??,5.14,5.15,5.16,5.17 se muestra el comportamiento de algunas pruebas a 10 %, 20 % y 30 % de cemento con arena y piedra volcánica.



Figura 5.14: Mezcla 10 % cemento y 90 % piedra volcánica.

Por último, se encontró una combinación de mezcla con un 60 % de cemento 40 % piedra volcánica en el que diafragma. Esta mezcla no se rompió como se muestra en la figura 5.18.



Figura 5.15: Mezcla 20 % cemento 80 % arena.



Figura 5.16: Mezcla 20 % cemento 80 % piedra volcánica.



Figura 5.17: Mezcla 30 % cemento 70 % piedra volcánica.



Figura 5.18: Mezcla 60 % cemento 40 % piedra volcánica.

5.3.1. Evaluación energética sin diafragma

Se hicieron pruebas en el electrolizador sin diafragma haciendo variar la concentración para encontrar el punto óptimo de concentración de KOH. Estas pruebas son importantes ya que permitio comparar cuanta pérdida de energía representa usar nuestro diafragma. En la figura 5.19 se presenta una grafica que muestra el comportamiento del electrolizador variando la molaridad, éstas pruebas se realizaron sustituyendo en cada prueba la mezcla agua-electrolito.

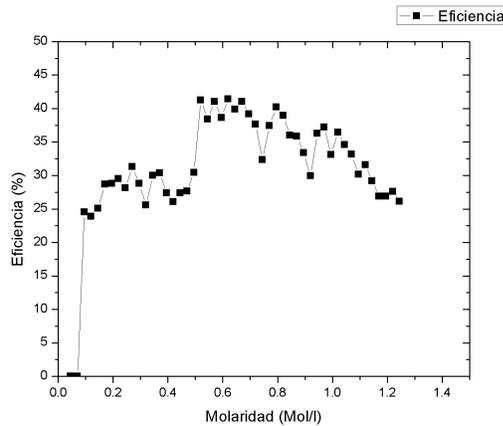


Figura 5.19: Eficiencia vs Concentración molar.

De acuerdo a la gráfica anterior se concluye que las eficiencias máximas la toma entre el valor,0.570-0.670 de molaridad, los valores máximos de eficiencia están cerca del 41 %. El valor mayor de eficiencia fue 41.42 %. El voltaje aproximado de trabajo fue de 2 Volts. Estas evaluaciones se hicieron dando un tiempo de 15 minutos para estabilizar la producción y posterior a los 15 minutos se empieza la medición.

Otra gráfica interesante es sobre la corriente consumida a diferentes molaridades, está corriente se ve disipada en generación de los gases y calentamiento de todo el

sistema. En los primeros valores de molaridad la corriente empieza a crecer y la eficiencia también, y lo hace hasta aproximarse a los 0.5 mol/l, cual significa que la corriente se usa más en la generación de gases, después de que se pasa este umbral el consumo de corriente sigue creciendo, pero la eficiencia decrece, lo que significa que usar electrolito demás produce que corriente se destine al calentamiento del sistema. Lo comentado en el párrafo se muestra en la gráfica de la figura 5.20.

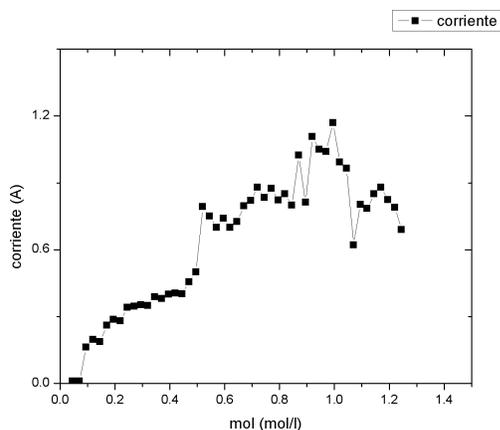


Figura 5.20: Corriente consumida vs Molaridad.

Analizando el tiempo de producción de 50 mililitros de gases para las distintas concentraciones se puede notar en la gráfica de la figura 5.21 que a medida que la concentración aumenta el tiempo de producir los 50 mililitros disminuye, sin embargo esta disminución no es permanente ya después de 1 mol /l el tiempo incrementa, significando que la corriente después de un 1 mol/l más corriente se ve ocupada en generar calor. Dicho de otra manera en el margen de 0.5-1 mol/l sí la corriente aumenta la tasa de generación de gas también lo hace junto con la disipación de calor, pero después de 1 mol/l el aumento de corriente solo se empieza a ver reflejado en aumento de calor.

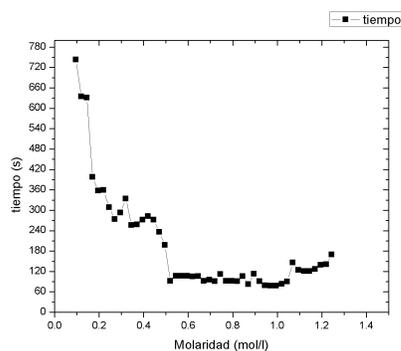


Figura 5.21: Tiempo de producción vs molaridad.

5.3.2. Evaluaciones energéticas con diafragma

Los inconvenientes con la fabricación del diafragma hicieron que las evaluaciones del diafragma llevaran más tiempo de lo previsto. Dentro de todos los diafragmas propuestos se optó por utilizar uno con una concentración de 40 % de piedra volcánica y 60 % de cemento, esta mezcla fue la única que no se rompió al ser humedecida con la mezcla de agua-electrolito. Durante las evaluaciones, siguiendo la metodología, se instaló un solo diafragma entre dos electrodos, se instalaron contenedores con electrolito que alimentaron a cada electrodo, y de los cuales se liberaron gases.

Una pequeña prueba de que los gases se estaban separando, se almaceno el gas producido en globos que después fueron adaptados a una boquilla de jeringa para ser combustionado, para el globo con oxígeno no se observó flama y para el globo con hidrógeno se observó una flama. Esto se puede observar en la siguiente figura 5.22.



Figura 5.22: El globo de color rojo contiene Hidrógeno y el globo de color verde contiene oxígeno.

Para evaluar los gases producidos nos encontramos con la dificultad de contar con un difractómetro de gases, así que la pureza de los gases fue medida de manera implícita, para dicha prueba se usó la concentración de 0.62 mol de KOH por litro de agua. En esta prueba se echó a andar el electrolizador a temperatura constante de $26\text{ }^{\circ}\text{C}$ y a presión de 1 atm, en la zona que se produce oxígeno se midieron 50 ml de gas y en la zona que se produce hidrógeno se midieron 139 ml de hidrógeno, esto quiere decir que de la mezcla total de gases los 50 ml representan un 26.455 % y el hidrógeno el 73.55 %. Por otro lado, en condiciones estándar (temperatura de 25C y presión de 1atm) la relación volumétrica de los gases debe ser 33.329 % de oxígeno y 66.68 % de hidrógeno para un electrolizador (este análisis puede consultarlo en el anexo 1, lo cual quiere decir que hay un excedente de oxígeno de aproximadamente de 6.87 % de volumen en la zona donde se produce hidrógeno. Un porcentaje para evitar combustión en una mezcla de gases hidrógeno-oxígeno debe ser por debajo del 4%, lo cual quiere de decir que nuestra mezcla aún es explosiva. Para comprobar nuestra teoría de la existencia de oxígeno en el electrodo que produce hidrógeno se evaluó la existencia de hidrógeno en el electrodo que produce oxígeno, esto se hizo con sensor de hidrógeno conectado a un arduino, la hipótesis era:

- Como los gases solo tienen dos salidas, entonces al notar un porcentaje menor

del 33.329 % en la zona que produce oxígeno, en principio no debería haber hidrógeno en esta zona.

- Sí la presencia de hidrógeno es nula o mínima en la salida de oxígeno, y al no existir otra línea de flujo, nuestro diafragma habrá separado los gases, sin embargo, parte del oxígeno se filtró a la zona de hidrógeno.

Sí la presencia de hidrógeno es nula o mínima en la salida de oxígeno, y al no existir otra línea de flujo, nuestro diafragma habrá separado los gases, sin embargo, parte del oxígeno se filtró a la zona de hidrógeno.

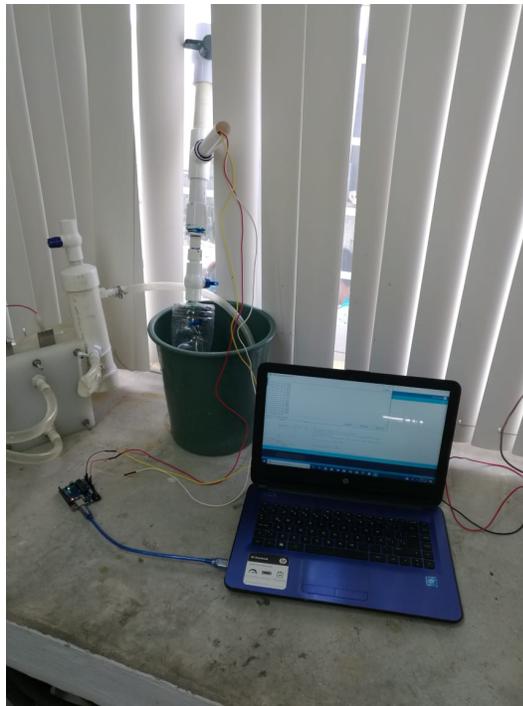


Figura 5.23: Ensamble de la tubería.

El sensor de hidrógeno usado es el modelo Q8, conectado a un arduino modelo. En los datos recopilados mediante el sensor de hidrógeno, se detectó la presencia de hidrógeno en la salida de oxígeno que es equivalente a un margen de 100 a 300

partes por millón lo que es equivalente a un margen de 0.01-0.03 % de hidrógeno del total del volumen en la zona de oxígeno. En la figura 5.24 se muestra el ensamble del sensor de hidrógeno con el arduino.

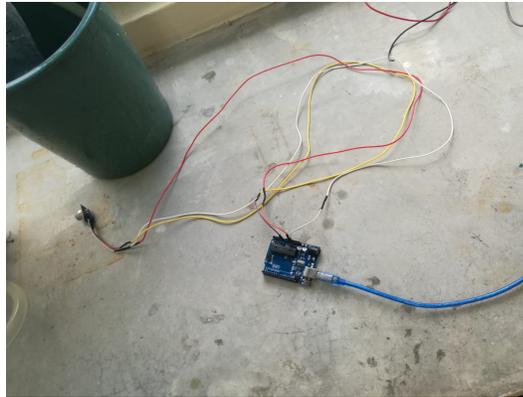


Figura 5.24: Ensamble del sensor de hidrógeno con arduino.

Como conclusión de nuestra hipótesis, el diafragma si logró separar los gases con daños mecánicos nulos, pero con una filtración de oxígeno a la salida de hidrógeno que hace que la mezcla aún no cumpla con lo mínimo establecido para ser operada con seguridad y sin riesgos de explosión.

Las condiciones eléctricas de operación del electrolizador con diafragma se adjuntan en la tabla 5.1, teniendo como máxima eficiencia de 12.28 % con un tiempo de producción de 9 minutos con 35 segundos a un voltaje de 11.43, la energía producida fue de 0.556 Joule. Estas pruebas se realizaron a una concentración de 0.62 molar y se evaluó una producción de 50 mililitros de hidrógeno a una temperatura de 26 °C esperando 15 minutos a que la producción se estabilice. El método de calcular la eficiencia de acuerdo a la tabla se presenta en el anexo 2.

De acuerdo a la ecuación 3.38 (la eficiencia Faraday) la celda con el diafragma

voltaje total V	Corriente A	Producción ml/s	Tiempo (S)	Energía H^2 (W)	Eficiencia %
10.77	1.88	0.0710227	704	0.4546585	2.245493
10.9	1.8	0.0707214	707	0.4527293	2.307489
10.87	1.6	0.0712251	702	0.4559538	2.62163
11.86	1.48	0.0759878	658	0.4864432	2.771314
10.84	1.44	0.1144165	437	0.7324476	4.692289
11.3	0.45	0.0192901	1512	0.21169629	4.163085
11	0.43	0.0480307	1041	0.3074732	6.50049
11.43	0.38	0.0869565	575	0.5566602	12.816231

Tabla 5.1: Evaluación del diafragma.

tiene una eficiencia de:

$$n_{faraday} = 1.23/11.43 = 0.1076 \text{ o sea } 10.76 \%$$

De acuerdo con la ecuación 3.39 (la eficiencia térmica) la celda con diafragma tiene una eficiencia de:

$$n_{termica} = 1.48/11.43 = 0.1294$$

o sea 12.94 %.

Al diafragma que fue mezcla de cemento-piedra volcánica y resultó tener resistencia mecánica fue evaluado mediante rayos X con el fin de conocer su composición, en el material se encontró calcopirita que es uno de los sulfuros más comunes e importantes, se encuentra en todo el mundo y constituye la principal mina de cobre, compuesta de cobre, hierro y azufre, su fórmula $CuFe_2$. Otro de los elementos presentes en este material fue la calcita, que es un material compuesto por carbono cálcico, compuesto por Ca, C, O su fórmula es $CaCO_3$, es un mineral muy común y predominante en la tierra, es un material de baja dureza, pero destaca por su elevada reactividad. En la figura 5.25 se muestra el diagrama arrojado por la prueba de rayos X.

Por último cuando se terminaron las pruebas el electrolizador se destapó y mostró evidencia de corrosión de algún material, sin embargo, ya no dio tiempo a investigar

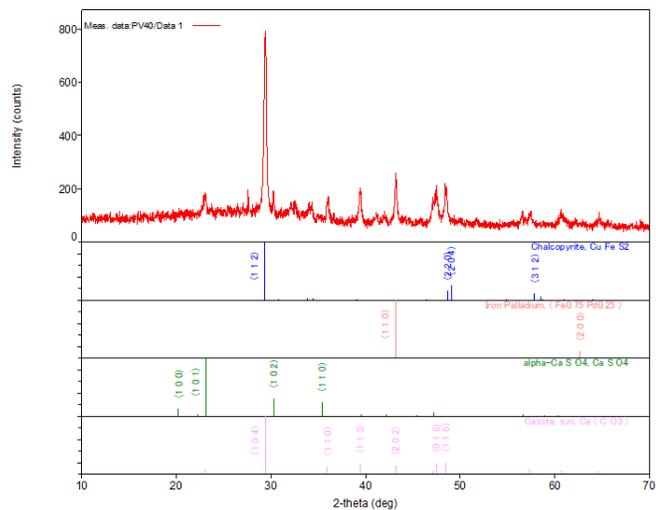


Figura 5.25: Difraccion de rayos X.

la procedencia de esta corrosión que se muestra en la figura 5.26. Sin embargo, por los resultados en el estudio de rayos X donde se observó la presencia de cobre en la piedra volcánica, se cree que esa corrosión que se alcanza a observar es el resultado de la oxidación de los átomos de cobre ya que en la literatura se encontró que el cobre en la reacción electrolítica forma depósitos metálicos en el cátodo.



Figura 5.26: Diafragma oxidado.

5.4. Trabajo a futuro

El hidrógeno un vector energético al que la comunidad científica empezó a ver como una solución a nuestros problemas de combustible limpio, aún tiene retos a superar para que sea una competencia frente a las demás fuentes de energía, dentro de esos retos podemos hacer notar los costos, la seguridad, el almacenamiento y su uso. De este trabajo que pretende hacer una aportación proponemos:

- Evaluar la sustancia vista en el diafragma producto de corrosión.
- Seguir buscando otros materiales que permitan la transferencia iónica y a su vez sean permeables con la calidad de ser fácil su construcción, materiales accesibles y baratos.
- Mejorar el molde donde se hace y se dispone a secar el diafragma para así hacer más delgado y de este modo se reduzca la pérdida eléctrica.
- Investigar posibles reacciones químicas entre el electrolito y el diafragma, muy probablemente se pueda usar la técnica de rayos X antes de electrolizar y después de electrolizar.
- Hacer un estudio de concentración como fue para el electrolizador sin diafragma y de este modo conocer cuál es la concentración adecuada para el electrolizador con diafragma.

Capítulo 6

Anexos

6.1. Anexo 1

Para los cálculos de porcentaje de hidrógeno y oxígeno en la reacción electrolítica supongamos una celda con un 100 % de eficiencia, entonces para 1 Amper a 1.23 volts, la cantidad de H_2 producido debe ser igual a

$$m = \frac{QM}{Fn} \quad (6.0)$$

Supongamos 1 hora de trabajo, entonces tenemos que $Q=3600 \text{ C}$, $F= 96500 \text{ c/mole}^-$,
 $n = \frac{4\text{mole}^-}{\text{mol}}$ (este termino se extrae de las semireacciones)

Reacción en el cátodo



reacción en el ánodo



Se calcula la masa del hidrógeno $M = 2H_2 = 2 * 2,016 = 4,032\text{gr/mol}$ Se resuelve la ecuación 6.1

$$m = \frac{(3600)(4,032 \text{ gr/mol})}{(96500/\text{mole}^-)(4^-)}$$

que se obtiene $M=0.037604$ gr

Al resolver la ecuación de los gases ideales, su densidad a condicione estandar son ($p=1$ atm, $T= 25$ C)

$$\frac{m}{v} = \frac{p}{RT} \quad (6.3)$$

$$v = \frac{101325}{4124,18 \cdot 298,15} V = 82,4 \text{ gr/m}^3$$

$$v = \frac{0,037604}{82,4 \text{ gr/m}^3}$$

$V= 0.456341$ litros de hidrógeno

Para el oxigeno se sigue el mismo pocedimiento dando como resultado un volumen de 0.228027 litros.

Entonces tenemos que en una hora de reacción se producen 0.456341 litros de hidrógeno y 0.228027 litros de oxígeno que representa 66.68% de hidrógeno y 33.319% de oxígeno. Este porcentaje no varía puesto que la reacción electrolítica es la misma.

6.2. Anexo 2

Durante la evaluación de la eficiencia del electrolizador se llevó a cabo de la siguiente manera. Primero se tomó el tiempo en que se produjo 50 mililitros de hidrógeno, se calculó la energía del hidrógeno al convertir los 50 mililitros a metros cúbicos, se dividió entre un millón, luego se dividió por el tiempo para pasarlo a metros cúbicos por segundo, el resultado se multiplicó por el 66 % que representa el hidrógeno en la reacción electrolítica, a este resultado se le multiplicó por la densidad del hidrógeno y por último se multiplicó por el poder calorífico del hidrógeno, este resultado se expresa en Watts.

$$Potencia\ producida = [(50\ ml) * (\frac{m^3}{1000000ml}) / (Tiempo\ s)] * (\frac{66}{100}) * (0,089\ kg/m^3) * (120000000\ kg/MJ)$$

Para la eficiencia de la celda se calculó mediante la división de la potencia producida entre la potencia consumida durante la producción de hidrógeno, esta potencia se calcula de la multiplicación de la corriente y el voltaje.

$$n = \frac{potencia\ producida}{(V) * (I)}$$

Bibliografía

- [1] P. R. Tejada, “Desarrollan celda electroquímica para generar corriente eléctrica a partir de hidrógeno,”
- [2] C. F. Xaudaró, *Inyección de hidrógeno como potencial mejora para los motores actuales*, 2011.
- [3] J. Botas, *La economía del hidrógeno-2. Aplicaciones convencionales del hidrógeno y pilas de combustible*.
- [4] F. D. gregory, “Safety standar for hydrogen and systems. nasa, national aeronautics and space administraron,”
- [5] G. S. M. Esther, *El Hidrógeno como Alternativa Energética de Futuro*, 2003.
- [6] G. A. S. Guillén, *Evaluación de electrodos porosos de carbón vítreo reticulado para la producción de gas H_2 mediante electrolisis del agua*.
- [7] J. D. Velásquez, *Diseño de un sistema de generación de hidrógeno por electrólisis*, unitec pereira ed., 2013.
- [8] L. Gutiérrez, *El hidrógeno como combustible del futuro*, real acad. ciencias exactas, físicas y nat. ed., 2005.
- [9] M. González, *Electrólisis del agua*, 2010.

-
- [10] E. C. Novella, *INGENIERIA QUÍMICA*.
- [11] M. Balat, *Potential important of hydrogen as a future solution to environmental and transportation problems*, international journal of hydrogen energy ed., 2008. 33: 4013–29.
- [12] I. borbujo Carrilero and M. S. maria, *Diafragma de materia polimerica organica fibrosa para celda de electrolisis*. Ingeteam Power Technol. S.A., Acciona Energía, S.A., Mexico D.F. 2014, 2014.
- [13] E. T. León, “Electrólisis pem de baja temperatura y sus aplicaciones industriales,” 2015.
- [14] E. Zoulias, “A rewiev on water electrolysis,” (2006).
- [15] T. Xu, *Journal of Membrane Science* 263, 2005.
- [16] I. Kozlov and V. Fateev, *Gazprom VNIIGAZ*, 2009.
- [17] E. Zoulias, *A Rewiev on Water Electrolysis*, 2006.
- [18] M. M. I. Abe, T. Fujimaki, “International journal of hydrogen energy 9,” 1984.
- [19] C. Schug, “International journal of hydrogen energy 23,” 1998.
- [20] *International Journal of Hydrogen Energy* 10.
- [21] M. Paidar and K. Bouzek, *Membrane electrolysis—History, current status and perspective*. Elsevier Ltd, electrochim. acta, vol. 209 ed., 2016.
- [22] M. Kiefer., *Today’s Chemist at Work* 11, 2002.
- [23] S. Y. Z. Ogumi, Z. Takehara, “Journal of the electrochemical society,” 1984.
- [24] S. Grigoriev, “International journal of hydrogen energy,” (2009).

-
- [25] L. Guiffre, P.M., P. Spaziante, and N. Antonio., *Diaphragms and membranes for the production of hydrogen by electrolysis of alkaline and sulphuric acid solutions.*
- [26] K. Zeng and D. Zhang, “Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications,” *ELSEVIER*, 2009.
- [27] H. P. Yanhsy, “Sistema generador de calor implementando hidrógeno como vector energético,” Mayo 2016.
- [28] A. Bard and L. Faulkner, *Electrochemical methods fundamentals and applications, 2nd ed. New York, 2001.*
- [29] G. JW., *Reactivation of nickel cathodes by dissolved vanadium species during hydrogen evolution in alkaline media, Electrochim Acta, 2001.*
- [30] P. M. Krstajic N, “On the kinetics of the hydrogen evolution reaction on nickel in alkaline solution – part ii. effect of temperature.,” *J Electroanal Chem*, 2001.
- [31] C. A. de Chialvo MRG, “Hydrogen evolution reaction on a smooth iron electrode in alkaline solution at different temperatures.,” *PCCP*, 2001.
- [32] T. Lee, “Hydrogen overpotential on pure metals in alkaline solution.,” *J Electrochem Soc.*, 1971.
- [33] A. L. Correia AN, Machado SAS, “Studies of the hydrogen evolution reaction on smooth co and electrodeposited ni-co ultramicroelectrodes.,” *Electrochem Commun*, 1999.
- [34] C. B. Bockris JOM, “Comprehensive treatise of electrochemistry.,” *New York: Plenum Press*, 1981.

-
- [35] S. S. Miles MH, Huang YH, “Oxygen-electrode reaction in alkaline solutions on oxide electrodes prepared by thermal-decomposition method,” *J Electrochem Soc*, 1978.
- [36] B. J. Damjanov A, Dey A, “Electrode kinetics of oxygen evolution and dissolution on rh-ir and pt-rh alloy electrodes.,” *J Electrochem Soc*, 1966.
- [37] K. G. Miles MH, “Effect of temperature on electrode kinetic parameters for hydrogen and oxygen evolution reactions on nickel electrodes in alkaline solutions.,” *J Electrochem Soc*, 1976.
- [38] H. Wendt and G. Kreysa, *H. Wendt and G. Kreysa, Electrochemical engineering*, 1st, 1 st ed. ed., 1999.
- [39] *S. Kim, and T.-M. Lu, Water electrolysis activated by Ru nanorod array electrodes.*