

INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS



DEPARTAMENTO DE INGENIERIA QUÍMICA INDUSTRIAL

TESIS

"Evaluación de electrodos porosos de carbón vítreo reticulado para la producción de gas H2 mediante electrólisis del agua"

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE INGENIERO QUÍMICO INDUSTRIAL

PRESENTA:

GUILLERMO ALEJANDRO SÁNCHEZ GUILLÉN

Asesor: M. en C. BLANCA ZAMORA CELIS

MÉXICO D.F 2014.



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS DEPARTAMENTO DE EVALUACIÓN Y SEGUIMIENTO ACADÉMICO



SECRETARIA DE EDUCACION PUBLICA

T-078-14

México, D. F., 23 de junio del 2014.

AI C. Pasante: GUILLERMO ALEJANDRO SÁNCHEZ GUILLÉN Boleta: Carrera: 2009321094 /QI

Generación: 2009-2013

Mediante el presente se hace de su conocimiento que este Departamento acepta que la C. M. en C. Blanca Zamora Celis, sea orientadora en el tema que propone usted desarrollar como prueba escrita en la opción Tesis Individual, con el título y contenido siguiente:

"Evaluación de electrodos porosos de carbón vítreo reticulado para la producción de gas H₂ mediante electrolisis del agua".

Resumen. Introducción.

I.- Producción de hidrogeno.

II.- Desarrollo experimental.

III.- Análisis de resultados.

Conclusiones.

Bibliografía.

Anexos.

Se concede un plazo máximo de un año, a partir de esta fecha, para presentarlo a revisión por el Jurado asignado.

Dr. Arturo Manzo Robledo Presidente de la Academia de Ingeniería de Procesos.

<u>M. en C. Blanca Zamora Čelis</u> Directora de Tesis Ced. Prof. 722627

Dr. Ricardo Gerardo Sánchez Alvarado Subdirector Académico Interino

Lic. Guillermo Alberto de la Torre Arteaga Jefe del Departamento de Evaluación y Seguimiento Académico

c. c. p.- Control Escolar. GATA/rcr



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS

DEPARTAMENTO DE EVALUACIÓN Y SEGUIMIENTO ACADÉMICO



SECRETARIA DE EDUCACION PUBLICA

México, D. F., 04 de julio del 2014.

AI C. Pasante: *GUILLERMO ALEJANDRO SÁNCHEZ GUILLÉN P R E S E N T E* Boleta: **2009321094** Carrera: IQI Generación: 2009-2013

T-078-14

Los suscritos tenemos el agrado de informar a usted, que habiendo procedido a revisar el borrador de la modalidad de titulación correspondiente denominado:

"Evaluación de electrodos porosos de carbón vítreo reticulado para la producción de gas H₂ mediante electrolisis del agua"

encontramos que el citado Trabajo de **Tesis Individual**, reúne los requisitos para autorizar el Examen Profesional y **PROCEDER A SU IMPRESIÓN** según el caso, debiendo tomar en consideración las indicaciones y correcciones que al respecto se le hicieron.

Atentamente

JURADO

M. en C. Blanca Zamora Ĉelis **Presidente**

Ing. Ricardo Guadalupe Ballesteros Rojo 1er. Vocal

M. en C. María Felipa Sánchez Salmerón **2º Vocal**

Matthe P. Queen

M. en C. Martha Patricia Aguirre Jones

Secretario

Ing. Mariana Olguín Rodríguez 3er. Vocal

c.c.p.- Expediente GATA/rcr

"Seamos realistas, y hagamos lo imposible..." E. Guevara

Agradecimientos

A mi maestra y asesora Blanca Zamora Celis, por su gran apoyo, sus consejos y sobre todo su enorme paciencia para ayudarme a realizar este trabajo. Gracias por no dejarme desistir.

A la Dra. Rosa de Guadalupe González de la academia de electroquímica, al Dr. Héctor J. Dorantes del DIMM-ESIQIE, y a los Ing. Edgar Abel Cristóbal Hernández e Ing. Alejandro Villagrán Hernández del laboratorio de Máquinas-Herramienta de la SEPI-ESIME. A todos ellos por su valioso apoyo y aportaciones a este trabajo, muchas gracias.

A mis padres, hermanas y hermano; a todos mis amigos y futuros colegas que siempre mantuvieron en mí sus buenos deseos, consejos, regaños y apoyo incondicional. Este trabajo es para ustedes.

Contenido

Re	esumen							
In	ntroducción2							
1	Pr	Producción de Hidrógeno4						
	1.1	Ant	tecedentes históricos5					
	1.2	Pro	piedades del hidrógeno6					
	1.3	Im	portancia del hidrógeno como vector energético7					
	1.4	Mé	todos de producción de hidrógeno9					
	1.	4.1	Procesos biológicos					
	1.	4.2	Procesos químicos11					
	1.	4.3	Procesos electroquímicos12					
	1.	4.4	Procesos térmicos					
	1.5	La	electrólisis del agua					
	1.	5.1	Termodinámica de la reacción en la electrólisis del agua18					
	1.	5.2	Tipos de electrolizadores					
	1.	5.3	Condiciones de operación24					
	1.	5.4	Materiales empleados como electrodos 33					
	1.	5.5	Uso del Nafion©					
	1.6	Ele	ctrodos porosos Duocel©					
	1.	6.1	Tamaño de poro					
	1.	6.2	Densidad relativa					
	1.	6.3	Área de superficie por unidad de volumen44					
	1.	6.4	Propiedades independientes del material base45					
2	De	esarro	Ilo Experimental					

	2.1	Método						
	2.2	Mat	teriales de celda	50				
	2.3	Equ	uipo	51				
	2.4	Rea	activos	51				
	2.5	Pre	paración de materiales y montaje de celda	52				
	2.5.	1	Preparación de la membrana	52				
2.5.2 Preparad			Preparación de las espumas de RVC.	52				
2.5.3			Preparación del ánodo y las bases de acero inoxidable54					
	2.5.	Montaje de celda	54					
	2.6	Pro	ocedimiento experimental	58				
3	Aná	lisis	de Resultados	59				
4	Conclusiones							
5	6 BIBLIOGRAFÍA							
6	ANEXOS							
	6.1 Datos experimentales							
	6.2	5.2 Dimensiones de celda						

Índice de Figuras

Figura 1. Consumo de hidrógeno, distribución según el tipo de aplicación
Figura 2. Distribución de la producción de H2 por fuente de energía primaria
Figura 3. Escenario futuro para aprovechar las sinergias de diversos microorganismos en la producción de hidrógeno
Figura 4. Gráfica del potencial energético de la biomasa en México durante el 200011
Figura 5. Celda electroquímica esquemática mostrando los principales componentes
Figura 6. Principio de funcionamiento de una celda electrolítica alcalina17
Figura 7. Condiciones de operación idealizadas para la electrólisis del agua19
Figura 8. Construcción de una celda tipo tanque unipolar21
Figura 9. Construcción de una celda bipolar tipo filtro prensa21
Figura 10. Celdas con un área de electrodo relativamente pequeña pero con un transporte de masa mejorado
Figura 11. Celdas con área de electrodo alargada en un volumen de celda pequeño
Figura 12. Celdas con electrodos tridimensionales, con un área de superficie aumentada, y una mejora en el transporte de masa
Figura 13. Densidad de corriente vs. voltaje de celda a diferentes temperaturas
Figura 14. Geometrías de electrodo que presentan distribuciones de densidades de corriente y potencial primaria; a) de placas paralelas, b) cilíndricas
Figura 15. Configuración de electrodos tridimensionales, (a) Flujo de corriente paralelo al flujo de electrolito. (b) Flujo de corriente perpendicular al flujo de electrolito
Figura 16. Dependencia de la temperatura de la conductividad eléctrica en soluciones alcalinas de KOH y NaOH
Figura 17. Etapas implicadas en el proceso catódico global
Figura 18. Curvas de voltaje contra densidad de corriente

Figura 19. Patrones de flujo en celdas verticales
Figura 20. Diagrama densidad de corriente contra voltaje
Figura 21. Evolución del gas y distribución de la corriente en electrodos perforados con arreglo "zero-gap"
Figura 22. Representación de la densidad de corriente de intercambio para la reacción de desprendimiento de hidrógeno frente a la energía libre de adsorción del átomo de H2 para una serie de metales
Figura 23. Micrografías de materiales de electrodos 3-D, a) tela de carbón, b) fieltro de carbón 36
Figura 24. Configuración de una celda donde se emplea una malla metálica como electrodo 36
Figura 25. Micrografía de los micro "pelillos" de níquel, a 220x y 2200x respectivamente
Figura 26. Composición química del crisotilo38
Figura 27. Micrografía MEB de una fibra de crisotilo
Figura 28. Estructura química del Nafion©
Figura 29. Gráficas de potencial de celda vs. densidad de corriente en electrolizadores con solución de NaOH al 20% con electrodos de níquel en función de la temperatura
Figura 30. Estructura química del PBI (poli[2-2-(m-fenilen)-5-5 bibenciimidazol]
Figura 31. Diferentes tipos de espumas de RVC 42
Figura 32. Micrografía de una lámina de RVC Duocel©
Figura 33. Secciones transversales de celda o poro 44
Figura 34. Aproximación del área de superficie para todas las porosidades de RVC Duocel© 45
Figura 35. Fotografías de las espumas de RVC, a) 20 PPI, b) 45 PPI, c) 80 PPI, utilizadas durante la experimentación
Figura 36. Esquemas del diseño de cada una de las tapas empleadas para el lado del cátodo para cada tamaño de electrodo de RVC
Figura 37. a) placa perforada de acero inoxidable empleada como ánodo, y bases para electrodos de RVC de a) 20, c) 45 y d) 80 PPI
Figura 38. Serie de cortes realizados para cada tipo de espuma (20, 45 y 80 PPI)53

Figura 39. Espumas de RVC 20, 45 y 80PPI, a) antes y b) después del lavado alcalino
Figura 40. a) Limpieza electrolítica con sol'n de KOH al 25%w; b) enjuague con sol'n de HCl 1 M 54
Figura 41. a) Lámina perforada de acero inoxidable y espumas de RVC, b) 20, c) 45 y d) 80 PPI, montadas sobre sus placas de acrílico55
Figura 42. Celda armada. a) lado del ánodo y b) lado del cátodo56
Figura 43. Montaje del sistema. Celda y probetas con sol'n de KOH al 25%56
Figura 44. Montaje de celda, fuente de alimentación y equipos de medición
Figura 45. Desarmado esquemático de la celda. a) tapas de acrílico, b) empaques de neopreno, c) ánodo de acero inox., d) membrana de Nafion©, e) espuma de RVC (20, 45, 80 PPI), f) soporte de acero inox. para espumas de RVC
Figura 46. Probeta con sol'n de KOH @25% y 4 Amp65
Figura 47. Espuma de 80 PPI después de la prueba de vida acelerada. 80°C, 4 A. durante una hora.
Figura 48. Micrografías MEB de espuma de 45 PPI antes de experimentación67
Figura 49. Micrografías MEB de espuma de 45 PPI después de experimentación68
Figura 50. Micrografías MEB de espuma de 80 PPI después de prueba de vida acelerada 69
Figura 51. Micrografía de la espuma de 80 PPI después de su uso. Punto 2 y 3, muestran la composición química de la zona donde se encuentran localizados

Índice de Tablas

Tabla 1. Propiedades del hidrógeno. 6
Tabla 2. Contenido energético por unidad de masa para diversos combustibles. 7
Tabla 3. Consumo mundial de energía primaria en millones de toneladas equivalentes de petróleo (Mtoe).
Tabla 4. Obtención de hidrógeno mediante procesos térmicos13
Tabla 5. Ventajas y desventajas PEM-Alcalinos
Tabla 6. Sobrepotenciales de una celda electrolítica, sol'n de NaOH al 20% y 80° C
Tabla 7. Comparación de celdas monopolares y bipolares
Tabla 8. Valores típicos de la densidad de corriente de intercambio y pendientes de Tafel para el desprendimiento de H ₂ sobre varios metales en H ₂ SO ₄ 1M acuoso a 25ºC26
Tabla 9. Conductividades eléctricas de algunos metales y carbones. 34
Tabla 10. Características físicas de la espuma de carbón vítreo reticulado (RVC) Duocel© (3% densidad nominal)
Tabla 11. Dimensiones finales de los electrodos de RVC utilizados como cátodos
Tabla 12. Lista de reactivos utilizados durante la fase experimental, grado reactivo analítico 51
Tabla 13. Tiempo que tardan en producirse 10 cm ^{3} de H _{2} con la espuma de 20 PPI, a 1 ampere y temperatura ambiente

Resumen.

Hoy en día, la electrólisis del agua comienza a ser uno de los métodos más utilizados para la producción de hidrógeno. Sin embargo, resulta necesario aumentar los rendimientos de las celdas electrolíticas mediante el uso de nuevos materiales que permitan una mayor producción de gas. Para ello, se evaluó el rendimiento de tres espumas de carbón vítreo reticulado a tres diferentes porosidades, dentro de una celda electrolítica con solución de KOH al 25%, aplicando sobre estas cuatro diferentes densidades de corriente. Dentro de la fase experimental, se analizaron los siguientes parámetros: intensidad de corriente (I), voltaje de celda (V), temperatura de solución (T) y tiempo de producción de hidrógeno (t). Posteriormente, se realizó un análisis de la estructura del material, antes y después de su uso mediante microscopía electrónica de barrido (MEB). Los resultados preliminares obtenidos, muestran que el uso de espumas de carbón vítreo reticulado, resultan en una alternativa viable para la producción de gas H₂ en celdas electrolíticas alcalinas.

Palabras Clave: Electrólisis del Agua, Hidrógeno, Carbón Vítreo Reticulado, Espumas, KOH, Densidad de corriente.

Abstract.

Today, the water electrolysis is becoming on one of the most used methods for producing hydrogen. However, it is necessary to increase the performance of the electrolytic cells by using new materials that allow a greater gas production. For this, it was evaluated the performance of three reticulated vitreous carbon foams at three different porosities, in an electrolytic cell with a solution of 25% KOH, applying to these four different current densities. In the pilot phase, the following parameters were analyzed: current intensity (I), cell voltage (V), solution temperature (T) and hydrogen production time (t). Subsequently, an analysis of the structure of the material, before and after use by scanning electron microscopy (SEM) was performed. The preliminary results, show that the use of reticulated glassy carbon foams, result in a viable alternative for producing H₂ gas in alkaline electrolytic cells.

Key words: Water Electrolysis, Hydrogen, Reticulated Vitreous Carbon, Foams, KOH, Current Density.

Introducción.

Desde tiempos de la revolución industrial, el hombre se ha dado a la tarea de encontrar nuevas y mejores formas de producir la energía que requiere en todos los procesos de su vida cotidiana, ya sea para aplicarla en los procesos de producción, o para mantenerse en constante movimiento mediante el uso de automotores. Gran parte de esta energía proviene del uso de combustibles fósiles, los cuales progresivamente han generado problemáticas mundiales, debido a su escasez y elevados costos de adquisición y producción, además de las graves consecuencias ambientales que producen durante su uso.

En la actualidad, una de las tareas a seguir, es aprovechar aquellas fuentes de energía renovable que permitan su uso sin que éstas traigan consigo algún tipo de consecuencia ambiental desfavorable. No obstante, el principal inconveniente de estas fuentes, es la dependencia de ciertas condiciones climatológicas o geográficas que permitan su buen aprovechamiento.

Una de las soluciones al inconveniente del uso de las energías renovables, es continuar con el uso de los combustibles convencionales, con la premisa de que ahora éstos deberán ser amigables con el medio ambiente, de fácil adquisición y con un bajo costo de producción. En las últimas décadas, el uso del hidrógeno se ha convertido en el parte aguas de los combustibles conocidos como "combustibles limpios", siendo éste el de mayor interés debido a la enorme capacidad energética que posee, además de no producir ningún tipo de contaminante atmosférico durante su uso, dejándolo como uno de los mejores candidatos de estudio.

Éste trabajo inicia indicando las características y propiedades básicas del hidrógeno gas, las tendencias mundiales de su producción, y la gran importancia que ha adquirido en los últimos años como un potencial sustituto de los combustibles fósiles.

Posteriormente, se describen los principales procesos utilizados actualmente para la obtención de hidrógeno a nivel industrial, así como las ventajas y desventajas que cada uno de estos métodos representa, haciendo énfasis en la electrólisis del agua, donde se explica a fondo su funcionamiento, sus principales variables de control, las condiciones ideales de operación, así como los diferentes tipos de materiales empleados para la producción de hidrógeno a nivel comercial, exponiendo a la par, las características físicas y químicas de las espumas de carbón vítreo reticulado (RVC) empleadas para la producción de hidrógeno, así como de los diferentes tipos de materiales para la producción de hidrógeno, así como de los diferentes tipos de serventes de porosidades empleadas.

En el apartado del desarrollo experimental, se explica el método seleccionado para producir H₂ y se describen paso a paso los materiales, equipo y reactivos empleados, la secuencia de experimentación para el montaje de las espumas de RVC, el armado de la celda electrolítica y la puesta en marcha del equipo. También se incluye una sección donde se muestran las micrografías realizadas a las espumas de RVC antes y después de ser utilizadas, realizando el correspondiente análisis de los datos y gráficos obtenidos durante la fase experimental.

Por último, se presenta la descripción del desempeño de las diferentes espumas de RVC utilizadas, se describe la resistencia química del material, la facilidad de escalamiento que ofrecen las espumas de RVC al momento de construir una celda electrolítica, además de exponer que grado de porosidad ofrece los mejores resultados en comparación con las otras espumas utilizadas.

Los objetivos planteados para realizar éste trabajo son:

- Explicar el principio de funcionamiento de un electrolizador alcalino, y cómo se lleva a cabo la producción de hidrógeno en éste.
- Establecer los criterios para la selección de los materiales que se emplearán en el diseño del electrolizador propuesto.
- Diseñar un electrolizador alcalino que permita el uso de las espumas de RVC.
- Evaluar el comportamiento de las espumas de RVC dentro de la celda, al mismo tiempo que se mide la capacidad de producción de hidrógeno de las mismas.

Por tanto, la finalidad de éste trabajo, es la de generar las bases teórico-prácticas, acerca del diseño de nuevos sistemas de generación de hidrógeno más eficientes y económicos, a partir del uso de nuevos materiales, poniendo énfasis en el uso de materiales con una elevada área de superficie por unidad de volumen.

CAPITULO 1

Producción de Hidrógeno



1.1 Antecedentes históricos.

Aun cuando el concepto de "economía del hidrógeno", fue empleado por primera vez en 1973, en un seminario en Estados Unidos (Arxer Ribas, 2010) donde se discutía sobre las nuevas formas de producción y distribución de energía para el año 2000; fueron varios los autores, que ya sea por medio de experimentos o simples suposiciones¹, encontraban en el hidrógeno, una nueva y eficiente forma de producir energía.

En el siglo XVI, el alquimista suizo T. Von Hohenheim² hace la primera referencia acerca de un gas incoloro que se desprende de la reacción entre un metal y un ácido fuerte. En 1671, Robert Boyle, hace esta misma referencia al mezclar limadura de hierro con un ácido débil. Sin embargo, el primero en poder aislar éste nuevo gas sería el físico y químico inglés Henry Cavendish en 1766, siendo él mismo quién descubriría que éste "aire inflamable" ardía en presencia de oxígeno para formar agua (Junyent Guinart, 2011). Es Antoine Lavoisier, quien en 1783, le otorga el nombre de "Hidrógeno"³ a éste nuevo gas.

Para 1832, Michael Faraday comienza sus trabajos sobre las leyes que siguen el proceso de la obtención del hidrógeno gas mediante la electrólisis del agua. En 1839, William Robert Grove, realiza los primeros descubrimientos sobre la producción de electricidad a través de la reacción química entre el oxígeno y el hidrógeno, lo que se conoce hoy como "celdas de combustible".

A finales del siglo XVIII, el hidrógeno comienza a tener sus primeras aplicaciones dentro del ejército francés para la elevación de globos de reconocimiento. Para el siglo XX, Alemania encabeza el uso del hidrógeno al utilizarlo en sus dirigibles para cruzar el Océano Atlántico y para la propulsión de los zeppelines hasta el accidente ocurrido con el Hindenburg en 1937. (Gutiérrez Jodra, 2005).

Desde ese periodo hasta la actualidad, la utilización del hidrógeno se ha ido incrementando, aunque las mayorías de las veces centrándose en aplicaciones puramente industriales, siendo hasta finales del siglo XX y sobre todo a inicios del siglo XXI, cuando incrementa el estudio sobre su

 ¹ "...la predicción de Julio Verne en su novela La isla misteriosa de que algún día el agua, bajo la forma de sus componentes hidrógeno y oxígeno, serviría como fuente inagotable de energía." (Gutiérrez Jodra, 2005)
 ² T. Von Hohenhein, autodenominado "Paracelso", aludiendo estar por encima del escritor romano Aulo

Cornelio Celso. (Asimov, 1993)

 ³ "Hidrógeno". del latín "hydrogenium", y éste del griego antiguo ὕδωρ (hydro): "agua" y γένος-ου (genos):
 "generador". "generador de agua"

valor como vector energético⁴ y un excelente sustituto de los combustibles fósiles en un mediano y largo plazo.

Una vez iniciado el auge del hidrógeno como combustible, se han buscado las formas más eficientes de producirlo, y la mayoría de los esfuerzos han sido en éste sentido; encontrar las mejoras tecnológicas que ayuden a la obtención del mismo de la forma más económica y que produzca el menor impacto ambiental posible.

1.2 Propiedades del hidrógeno.

El hidrógeno, siendo el elemento más abundante en el universo (75% aprox.), curiosamente se encuentra libre en muy pocas cantidades dentro de la atmósfera terrestre; sobre la superficie, ocupa el décimo lugar en cuanto a abundancia, y es encontrado generalmente en forma de agua, como hidrocarburos, materia orgánica, entre otros (Junyent Guinart, 2011).

Su número atómico es de uno, y tiene una masa molecular de 1,00794 u; a condiciones normales de operación⁵ se observa como un gas incoloro, inodoro, insípido, no tóxico y prácticamente insoluble en agua. Además, a estas mismas condiciones, 1 Kilogramo de hidrógeno ocupa un volumen de 11.1 metros cúbicos (Serrano García & Muciño, s.f.). Algunas propiedades físicas y químicas del hidrógeno se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Propiedades del hidrógeno. (Gutiérrez Jodra, 2005).					
Forma cristalina: Hexagonal					
Punto de fusión: -259.1º C.					
Punto de ebullición:	-252.7º C.				
Temperatura crítica:	-239.8º C.				
Densidad del líquido	0.0709 g/cm3.				
Densidad del gas: 0.0899 Kg/m3.					
Solubilidad en agua: A 0º C: 2.1 cm3 (en 100partes)					
Isótopos y abundancias	H-1	99.985%			
H-2 (deuterio) 0.015%					
H-3 (tritio)(radioactivo)					

⁴ Se denomina **vector energético** a aquellas sustancias o dispositivos que almacenan energía, de tal manera que ésta pueda liberarse posteriormente de forma controlada.

⁵ 1 atmosfera de presión y 0 ºC.

EL hidrógeno, también presenta gran inflamabilidad y suele ser explosivo en concentraciones del 18.3% al 59%, o bajo la presencia de algún oxidante en concentraciones del 10% al 41%. Su contenido energético por unidad de volumen de masa es mucho mayor comparado con cualquier otro combustible (Tabla 2), además de que durante su combustión, no genera ningún tipo de contaminante, siendo éste uno de los principales puntos de interés para su investigación.

Tabla 2. Contenido energético por unidad de masa para diversos						
combustibles. (Serrano García & Muciño, s.f.).						
Tino do Combustiblo	Valor Calorífico	Valor Calorífico				
Tipo de Combustible	máximo (kJ/g)	mínimo (kJ/g)				
Hidrógeno	141.86	119.93				
Metano	55.53	50.02				
Gasolina	47.50	44.50				
Diésel	44.80	42.50				

Además, el hidrógeno presenta excelentes propiedades refrigerantes comparadas con las del aire (Delgado Martín, 2005), pudiéndose disipar hasta 3.8 veces más rápido que el gas natural (Serrano García & Muciño, s.f.)

1.3 Importancia del hidrógeno como vector energético.

Aun cuando las propiedades y usos del hidrógeno se han estudiado por años, es a partir de la década de los 90's⁶, cuando se retoma su importancia como un vector energético a nivel mundial, ya sea por sus aplicaciones como generador de energía eléctrica a partir de las celdas de combustible, o como carburante en motores de combustión interna y turbinas, siendo la unión europea una de las regiones que más apuesta al uso de estas tecnologías.

Datos recientes, ver la Tabla 3, indican que la producción de energía a nivel mundial, ha presentado un aumento promedio del 3% anual, donde el 85% de esta energía es generada a partir de combustibles fósiles (40% del petróleo, 22% del carbón y 23% del gas natural), otro 14%, a partir de energía nuclear y centrales hidroeléctricas, mientras que las energías renovables sólo producen el 1% restante de la energía que se consume en todo el mundo (Mendoza Zegarra, s.f.).

⁶ En 1997 se firma el protocolo de Kioto sobre el cambio climático.

Tabla 3. Consumo mundial de energía primaria en millones de toneladas equivalentes de petróleo Mtoe.											
	(Yndurain, 2005).										
Fuente 1992 1993 1994 1995 1996 1997 1998 1999 2000							2000	2001	2002		
Carbón	2.203	2.201	2.219	2.290	2.341	2.351	2.269	2.137	2.174	2.243	2.398
Petróleo	3.170	3.140	3.199	3.245	3.321	3.395	3.412	3.480	3.517	3.517	3.523
Gas	1.836	1.868	1.876	1.937	2.030	2.023	2.058	2.107	2.199	2.219	2.282
Nuclear	478	495	504	526	545	541	551	571	585	601	611
Renovables	510	538	541	570	580	589	595	601	617	585	591
Total	8.197	8.242	8.339	8.568	8.817	8.899	8.885	8.896	9.092	9.165	9.405

Es así, que el hidrógeno toma importancia cuando se produce a partir de fuentes de energías renovables (principalmente la eólica), de las cuales, se aprovechan los picos de producción de energía para la producción del hidrógeno mediante electrólisis del agua; ya que una vez producido, el hidrógeno puede ser almacenado para su posterior uso como combustible para la generación de energía eléctrica, o vendido al sector industrial como principal materia prima para la generación de otros productos de gran importancia.

Más del 70% del hidrógeno producido, es empleado en la industria química principalmente para la producción de amoniaco (Figura 1).





En términos energéticos, el transporte de hidrógeno mediante pipas, es más barato hasta en un factor de 5 que el costo de transporte de electricidad por medio de cables de alta tensión (Heinz Hamann, 2007).

Se estima que la aplicación del hidrógeno como vector energético "real", será para el año 2030, a partir del cual, se podrá ver un aumento mucho más significativo para el 2050, con una producción

de hasta 1Gtep/año, lo que significaría un 13% de la energía final producida en todo el mundo, comparada con el 1% de la producción actual (Soriano Sastre, 2010), siendo el principal método de obtención a partir de la electrólisis del agua.

1.4 Métodos de producción de hidrógeno.

El hidrógeno no se encuentra de manera aislada dentro de la superficie terrestre, es necesario utilizar diversos procesos fisicoquímicos para su obtención a partir de numerosas materias primas. Hoy en día, dichos procesos están ampliamente estudiados, por lo que esta investigación se puede limitar a la modificación de ciertas condiciones o variables que proporcionen mejores rendimientos tanto en la cantidad de gas producido, como en el costo de producción del mismo.

Respecto a los métodos de producción (alrededor de 90 procesos), no todos producen hidrógeno de manera limpia y muchos de ellos pueden generar severos impactos ambientales, contraponiéndose así con la idea de utilizarlo como un combustible limpio (Lavorante, Munaro, Franco, Fasoli, & Sanguinetti, 2011).

A nivel mundial, hoy en día la mayoría del hidrógeno producido es a partir del gas natural (Figura 2). Siendo éste considerado como un proceso "no limpio" de producción de hidrógeno, comparado contra un 4% para la producción de hidrógeno mediante electrólisis y el uso de energías renovables.



Figura 2. Distribución de la producción de H2 por fuente de energía primaria. (Laborde, 2010).

Es importante recalcar, que la producción de combustibles provenientes del petróleo, se ha realizado de forma centralizada en enormes complejos; mientras que la producción de hidrógeno, cerca del 95% (Laborde, 2010), se está planeando ahora de manera localizada en pequeñas instalaciones cercanas al punto de consumo (Mariño & Ayastuy, 2010).

Se ha observado, que la producción de hidrógeno "*in situ*", llega a ofrecer algunas ventajas que compiten con el suministro de hidrógeno externo (Delgado Martín, 2005), ventajas como:

- Costos competitivos con retornos de inversión inferiores a dos años en algunos casos.
- Asegura el suministro de hidrógeno, proporcionando una ventaja operativa al disminuir la dependencia del suministro exterior.
- Mejora la seguridad de la planta, reduciendo los espacios de almacén y reduciendo la necesidad de la operación de los tanques de hidrógeno.
- Reduce los costos asociados al hidrógeno al disminuir la necesidad de personal para su operación y eliminar el inventario de botellas y los costos asociados a su mantenimiento; que en algunos casos puede triplicar los costos del hidrógeno.
- Además la generación "in situ" de hidrógeno puede llegar a ser muy beneficiosa en centrales localizadas en áreas remotas o poco desarrolladas, con insuficiente infraestructura para el suministro de hidrógeno.

Estos procesos, pueden ser clasificados dentro de 4 grandes categorías basadas en el origen de la producción del hidrógeno, que son:

- Obtención de manera biológica.
- Obtención de manera química.
- Obtención de manera electroquímica.
- Obtención a través de tecnologías térmicas.

A continuación se describirá cada categoría.

1.4.1 Procesos biológicos.

Uno de los procesos más conocidos, es la producción de hidrógeno a partir de biomasa mediante fermentación, ya sea alcohólica o de tipo anaerobia, ver Figura 3.

De igual manera, algunos organismos como las algas verdes, cianobacterias, bacterias fotosintéticas y bacterias de fermentación oscura, pueden actuar como catalizadores biológicos

para producir hidrógeno a partir de agua y ciertas enzimas como la hidrogenasa y la nitrogenasa (Linares Hurtado & Moratilla Soria, 2007).



Figura 3. Escenario futuro para aprovechar las sinergias de diversos microorganismos en la producción de hidrógeno. (Linares Hurtado & Moratilla Soria, 2007).





Figura 4. Gráfica del potencial energético de la biomasa en México durante el 2000. (Mazini, 2010).

1.4.2 Procesos químicos.

Para el caso de algunos de los procesos químicos más utilizados, existen:

- a) El reformado de gas natural con vapor.
- b) El reformado de benceno.
- c) El de oxidación parcial o "POX" (*Partial OXidation*), el cual consiste en oxidar de manera parcial un hidrocarburo, dejando como resultado monóxido de carbono e hidrógeno.

1.4.3 Procesos electroquímicos.

Dentro de los procesos electroquímicos actuales, se subdividen otras 4 categorías:

- 1) La fotoelectroquímica.
- 2) La electrólisis de los haluros.
- 3) La electrólisis del sulfuro de hidrógeno.
- 4) La electrólisis del agua.

Siendo esta última el principal punto de estudio de éste trabajo, y para la cual, está dedicada una sección donde se explica a detalle su funcionamiento, los materiales empleados, las principales variables a controlar, así como las ventajas y desventajas de éste proceso.⁷ Cabe mencionar, que recientemente se han encontrado anotaciones en diversas fuentes sobre un nuevo proceso para la obtención de hidrógeno mediante *"electrólisis gravitacional"*, con la cual, aparentemente se obtienen rendimientos mayores a los de la electrólisis convencional. Sin embargo, debido a que es un proceso que se encuentra aún bajo patente (Soriano Sastre, 2010), éste método se encuentra fuera de los alcances de éste trabajo.⁸

1.4.4 Procesos térmicos.

Por otro lado, la obtención de hidrógeno mediante tecnologías térmicas, es una de las formas en las que más energía se emplea para la producción de hidrógeno, por lo que generalmente son empleadas a la par con energías renovables, como la energía solar.

El funcionamiento básico de estos procesos, consiste en sobrecalentar un material hasta un punto en el que éste se "descomponga" o altere su composición de tal manera que facilite la separación de sus elementos, en éste caso, el hidrógeno.

Dentro de los principales métodos de producción de hidrógeno mediante energías térmicas, están: la pirolisis, la gasificación y la termólisis, cada uno con diferentes variantes y métodos de aplicación. La Tabla 4, muestra de manera simplificada la manera en que pueden clasificarse estos procesos de acuerdo a la temperatura aplicada.

⁷ Ver sección *Electrolisis del agua*. Página 14

⁸ Ver http://patentscope.wipo.int/search/es/WO2000049205

Tabla 4. Obtención de hidrógeno mediante procesos térmicos. (Linares Hurtado & Moratilla Soria, 2007)						
Clase I T≤1000K						
Pro	ceso	Reacción endotérmica	Т(К)			
Ciclos	Ciclos de la familia del Azufre	Descomposición del ácido sulfúrico $H_2SO_{4(g)} \rightarrow SO_{2(g)} + H_2O_{(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)}$	T≈1000			
termoquímicos de temperaturas "moderadas"	Ciclos del tipo UT-3	Hidrólisis del bromuro de calcio y del bromuro de hierro $CaBr_{2(s)} + H_2O_{(g)} \rightarrow CaO_{(s)} + 2HBr_{(g)}$ $3FeBr_{2(s)} + 4H_2O_{(g)} \rightarrow Fe_3O_{4(s)} + 6HBr_{(g)} + H_{2(g)}$	T≈900			
Clase II		1000K≤T:	≦2500K			
Pro	ceso	Reacción endotérmica	Т(К)			
Ciclos termoquímicos de temperaturas elevadas	Reducción óxidos metálicos	Disociación del óxido metálico $M_x O_y \to xM + \frac{y}{2}O_2$	T≈2500			
	"Cracking"	Descomposición térmica de hidrocarburos $C_x H_y \rightarrow xC(gr) + \frac{y}{2}H_2$	T≈1000			
Descarbonización de combustibles fósiles	Reformado	Descarbonización de hidrocarburos ligeros $C_x H_y + x H_2 O \rightarrow \left(\frac{y}{2} + x\right) \cdot H_2 + x CO$	T≈1100			
	Gasificación	Descarbonización de hidrocarburos pesados $C_x H_y + x H_2 O \rightarrow \left(\frac{y}{2} + x\right) \cdot H_2 + x CO$	T≈1100			
Clase III T>2						
Pro	ceso	Reacción endotérmica	Т(К)			
Termólisis directa de	el agua	Disociación del agua $H_2O \rightarrow H_2 + \frac{1}{2}O_2$	T>2500			

Todos estos métodos de producción de hidrógeno, representan grandes avances tecnológicos hoy en día, sin embargo, cada uno plantea ciertas ventajas y desventajas competitivas, ya sea por la calidad de hidrógeno producido, o por el simple costo operativo siempre existirá un proceso que puede sustituir a otro; no obstante, *"la obtención de hidrógeno a partir de la electrólisis del agua utilizando electricidad renovable (con rendimientos mayores al 70% en algunos casos), parece ser la opción más adecuada y competitiva".* (Peña, 2010)

1.5 La electrólisis del agua.

Uno de los procesos utilizados para la obtención de hidrógeno gas, es a partir de la electrólisis del agua. Por definición, la electrólisis es el proceso que separa los elementos de un compuesto por medio de electricidad, éste proceso se lleva a cabo en un reactor electroquímico conocido como celda, que contiene como requisito al menos dos conductores electrónicos conocidos como electrodos; dentro de ella ocurre la transferencia de electrones del cátodo a los cationes (reducción) y la transferencia de electrones de los aniones hacia el ánodo (oxidación). De manera esquemática, la Figura 5 representa las partes de una celda electroquímica, donde se coloca siempre por convención⁹ del lado derecho al cátodo, y del lado izquierdo al ánodo (Walsh, 1999).



Figura 5. Celda electroquímica esquemática mostrando los principales componentes. (Walsh, 1999).

La electrólisis del agua por tanto, es la descomposición del agua (H_2O) en los gases oxígeno (O_2) e hidrógeno (H_2) por medio de electricidad dentro de una celda electrolítica.

Para la producción electrolítica de hidrógeno y oxígeno, existen básicamente las electrólisis: 1) Ácida y 2) Básica. Siendo éste último, el método más empleado para producir hidrógeno de alta pureza (cerca del 100%)¹⁰ en grandes cantidades (Soriano Sastre, 2010).

⁹ Se coloca del lado derecho al cátodo, en base a la regla nemotécnica "reduccion on the right"

¹⁰ En electrolizadores alcalinos, aun cuando se puede obtener hidrógeno de muy alta pureza, es necesario la instalación de equipos que eliminen el oxígeno que inevitablemente se difunde en pequeñas cantidades hacia el cátodo. (Delgado Martín, 2005).

En un medio ácido, la electrólisis del agua se lleva a cabo de acuerdo a las siguientes reacciones:

- Tomando como base, una solución de ácido nítrico (HNO₃):

$$HNO_{3(ac)} \rightleftharpoons H^+ + NO_3^- \qquad \dots (1)$$

- En el cátodo (-), donde ocurre la reducción de los protones:

$$2H^+ + 2e^- \to \uparrow H_{2(g)} \qquad \dots (2)$$

- En el ánodo (+), donde ocurre la oxidación del agua:

$$H_2 O \rightarrow \uparrow \frac{1}{2} O_{2(g)} + 2H^+_{(ac)} + 2e^-$$
 ...(3)

- Reacción global.

$$H_2 \mathbf{0} \rightarrow \uparrow H_{2(g)} + \uparrow \frac{1}{2} \mathbf{0}_{2(g)} \qquad \dots (4)$$

Para una electrólisis en medio alcalino, las reacciones correspondientes son:

- Tomando como base, una solución de hidróxido de potasio (KOH):

$$KOH_{(ac)} \rightleftharpoons K^+ + OH^- \qquad \dots (5)$$

- En el cátodo (-), donde ocurre la reducción del agua:

$$2H_2O + 2e^- \rightarrow \uparrow H_{2(g)} + 2OH_{(ac)}^-$$
 ...(6)

- En el ánodo (+), donde ocurre la oxidación de los hidroxilos:

$$20H_{(ac)}^{-} \rightarrow \uparrow \frac{1}{2}O_{2(g)} + H_2O + 2e^{-} \qquad ...(7)$$

- Reacción global.

$$H_2 \mathbf{0} \rightarrow \uparrow H_{2(g)} + \uparrow \frac{1}{2} \mathbf{0}_{2(g)} \qquad \dots (4)$$

Para el cálculo de la masa de hidrógeno producido, ya sea en una reacción ácida o básica, es necesario aplicar la primera y segunda ley de la electrólisis de Faraday, las cuales nos dicen que:

- 1^a ley La masa de una sustancia liberada en un electrodo durante la electrólisis es directamente proporcional a la cantidad de electricidad transferida a éste electrodo, y al tiempo que transcurre durante éste proceso.
- **2**^a ley Para una determinada cantidad de electricidad, la masa de una sustancia producida en un electrodo, es directamente proporcional al peso equivalente del elemento.

Si se sabe también que la cantidad de electricidad necesaria para liberar un equivalente/gramo de cualquier sustancia es de **9.648456 x10⁴ Faradios**, se puede obtener la siguiente ecuación para el cálculo de la masa de hidrógeno producido en una celda electrolítica a partir de ciertas condiciones específicas:

$$\frac{96500}{I \cdot t} = \frac{P_{eq}}{M}$$
 ...(8)

Despejando la masa se tiene (Hamann, Hamnett, & WolfViel, 2007):

$$M = \frac{P_{eq} \cdot I \cdot t}{96500} \qquad \dots (9)$$

donde (M) es la cantidad de sustancia liberada en gramos; (I), la intensidad de la corriente en amperios; (t), el tiempo que ésta circula en segundos; y (P_{eq}) el peso equivalente de la sustancia. Como se trata de una intensidad que fluye a través de una determinada área superficial (A), se define la variable como "densidad de corriente" (DC) en lugar de solo intensidad de corriente (I).

$$DC = \frac{I}{A} \qquad \dots (10)$$

De manera esquemática, se pueden representar las reacciones ocurridas en una celda electrolítica alcalina como se muestra en la Figura 6:



electrolítica alcalina. (Ben Pendones, 2010).

A nivel industrial, la electrólisis ácida es comúnmente empleada en equipos conocidos como electrolizadores tipo PEM (*Polymer Electrolyte Membrane*)¹¹, los cuales, no requieren un electrolito líquido. Además, pueden diseñarse equipos que trabajen a muy altas presiones y que trabajen en aplicaciones estáticas o móviles. Sus ventajas y desventajas se presentan en la Tabla 5.

	Tabla 5. Ventajas y desventajas PEM-Alcalinos. (Soriano Sastre, 2010)							
	PEM	Alcalino						
	Mejor rendimiento en un futuro	Tecnología madura y precio inferior						
	Altas presiones de salida (200 bar)	Buenos rendimientos a partir de (5.5kw)						
as	Alta seguridad	Equipos de alta potencia						
entaj		760Nm3/3800kW						
۶ ۶	No se maneja KOH	Algunos casos: arranque con solo el 25%						
		de la potencia.						
	Se prevé un gran progreso tecnológico	En aplicaciones industriales mejor						
		rendimiento que PEM						
as	Equipos comerciales desde hace poco	Equipos con circulación de KOH						
ntaj								
sve	Equipos de baja potencia en general							
Ď	(35kW)							

¹¹ Por sus siglas en inglés. También denominada como "Proton Exchange Membrane" y utilizada como separador en celdas de combustible.

En el caso de la electrólisis alcalina, generalmente emplea soluciones de KOH al 25-30% (Ben Pendones, 2010), y suelen trabajar desde temperatura ambiente hasta los 80°C. Se emplea generalmente para aplicaciones estáticas, en donde se requiere producir hidrógeno en grandes cantidades y a un coste mucho menor comparado con las PEM.

1.5.1 Termodinámica de la reacción en la electrólisis del agua.

Para que cualquier proceso electrolítico suceda, es necesario que el voltaje aplicado al sistema sea lo suficientemente elevado para vencer el potencial de equilibrio de la celda, y pueda producir un flujo de electrones en el circuito electroquímico.

Para la electrólisis del agua, en una celda ideal y a condiciones estándar, es necesario aplicar un voltaje de descomposición de 1.23 volts (Wendt, 1990); sin embargo, para que la reacción tenga lugar, es necesario aportar energía en forma de calor o aumentando el potencial a 1.47 volts; no obstante, si se sobrepasa éste valor, la descomposición del agua produce un exceso de calor, el cual tiene que ser eliminado del sistema (Ben Pendones, 2010).

Desde el punto de vista termodinámico, para un proceso electroquímico a presión y temperatura constante, el trabajo máximo útil es igual a la variación de la energía libre de Gibbs (Ben Pendones, 2010); en una celda electroquímica, la variación de esta energía, se relaciona directamente con el potencial de equilibrio reversible de la celda (E_{CEL}^e), y está dada por la expresión:

$$\Delta G_{CEL}^0 = -nFE_{CEL}^e \qquad \dots (11)$$

donde F es la constante de Faraday (96485 C mol⁻¹).

Para la electrólisis del agua, la variación de la energía libre de Gibbs, a 25° C y 1 bar, es de 273 kJmol⁻¹ (positivo), lo que implica que se trata de una reacción no espontánea (Ben Pendones, 2010), además de ser una reacción endotérmica, donde la entalpía o calor de la reacción (Δ H) es de 68.32 kcal (gmol)⁻¹ a 25° C y 1 atmósfera de presión.

Por convenio, el potencial reversible de una celda, está definido como la diferencia entre los potenciales de los electrodos (ecuación 12), es decir, el potencial de la celda, es la diferencia entre el potencial de equilibrio del cátodo (E_C^e) y el potencial de equilibrio del ánodo (E_A^e) (Pletcher, 1998).

$$E_{CEL}^e = E_C^e - E_A^e \qquad \dots (12)$$

Sin embargo, tanto el valor de ΔG como el de E_{CEL}^e , dependerán de las condiciones del sistema, y pueden variar con la temperatura, la presión, e incluso con la concentración del electrólito (Hine, 1985). Una forma de calcular el potencial de descomposición ideal de una celda, establecidas ciertas condiciones, es partir de la ecuación de Nernst (Hine, 1985):

$$E_{CEL}^{e} = E^{0} + \frac{RT}{2F} ln \left[\frac{(p_{H_{2}})(p_{O_{2}})^{\frac{1}{2}}}{a_{H_{2}O}} \right] \qquad \dots (13)$$

donde E^0 es el voltaje estándar de descomposición; $p_{H_2} \neq p_{0_2}$, representan las presiones parciales del hidrógeno y el oxígeno respectivamente en atmosferas, mientras que a_{H_20} , es la actividad del agua en moles. Como se ve, el segundo término de la derecha de la ecuación 13, representa la desviación del estado estándar de la celda, por lo que si se considera 1 atm de presión para, $p_{H_2} \neq p_{0_2}$, además de a_{H_20} =1 M, la ecuación se reduce a:

$$E_{CEL}^e = E^0 \qquad \dots (14)$$

Para el caso de la variación del valor del potencial de equilibrio de descomposición de una celda debido al cambio de la temperatura, se puede calcular mediante la ecuación 15 (*T* en grados Kelvin), o bien leerse en gráficas (Figura 7), donde se han calculado previamente estos valores a partir de ecuaciones similares (Tilak, Lu, Colman, & Srinivasan, 1981).

$$E_{CEL}^{e} = 1.5184 - 1.5421 \times 10^{-3}T + 9.523 \times 10^{-5}T \ln T + 9.84 \times 10^{-8}T^{2} \quad \dots (15)$$





Otro aspecto importante para hacer el cálculo del potencial de descomposición de una celda electrolítica, es la consideración de las diferentes resistencias que presenta un sistema electrolítico real, como la que opone cada electrodo para llevar a cabo su reacción, así como los potenciales necesarios para vencer la resistencia del propio electrolito, la resistencia del diafragma o separador y la resistencia del equipo generada por los contactos eléctricos.

Por lo tanto, la ecuación que permite obtener el valor real del potencial de descomposición de la celda E_{CEL} , puede ser escrita de la siguiente manera:

$$E_{CEL} = E^0 + \eta_A + \eta_C + \eta_\Omega + \eta_{hw}$$
 ...(16)

donde E^0 , es el valor del potencial estándar de descomposición de la celda; $\eta_A \vee \eta_C$, se denominan sobrepotenciales anódicos y catódicos respectivamente; η_{Ω} , el sobrepotencial requerido para vencer la resistencia del electrolito y la resistencia del separador; $\vee \eta_{hw}$, el sobrepotencial necesario para vencer la resistencia provocada por los contactos eléctricos del equipo o hardware.

En algunos casos, puede incluso considerarse la resistencia que generan las burbujas al momento de la formación del gas en el electrodo, aumentando con esto, el sobrepotencial total necesario para el funcionamiento de la celda, como lo muestra la Tabla 6.

Tabla 6. Sobrepotenciales de una celda electrolítica, sol'n de						
NaOH al 20% y 80° C. (Hine, 1985).						
Voltaje de equilibrio:	E ⁰	1.146 V				
Sobrevoltaje del ánodo:	η_A	0.35 V				
Sobrevoltaje del cátodo:	η_C	0.47 V				
Caída de voltaje por la resistencia	IR (colución)	0.098 V				
de la solución:	ik (solucion)					
Caída de voltaje por la resistencia	IP (mombrana)	0.017.V				
de la membrana:	ik (membrana)	0.017 V				
Caída de voltaje por la resistencia	IR (hurbuics)	0.1 V				
de las burbujas generadas:	ik (burbujas)					
Caída de voltaje por la resistencia	IR (motal)	0.02.V				
del equipo:	in (inetal)	0.03 V				
Voltaje total:	V _T	2.21V				

1.5.2 Tipos de electrolizadores.

Los electrolizadores¹² pueden ser clasificados en dos grandes categorías considerando el arreglo de conexión eléctrica de los electrodos. La primera, la de los electrolizadores monopolares o tipo tanque, donde todas las caras de un electrodo trabajan con una sola polaridad como se muestra en la Figura 8. La principal ventaja de éste tipo de configuración, es que las celdas pueden construirse con electrodos de gran superficie, además de que pueden trabajar con corrientes eléctricas elevadas y con un voltaje bajo entre cada par de electrodos (Tilak, Lu, Colman, & Srinivasan, 1981).



Figura 8. Construcción de una celda tipo tanque unipolar. (n refiere al número de celdas unitarias). (Tilak, Lu, Colman, & Srinivasan, 1981).

El segundo tipo de arreglo, es la de tipo bipolar o de tipo filtro prensa, donde todos los electrodos, excepto los de las terminales, tienen un lado con una polaridad positiva, y en el otro lado la polaridad negativa, ver Figura 9.



Figura 9. Construcción de una celda bipolar tipo filtro prensa. (n, refiere al número de celdas unitarias). (Tilak, Lu, Colman, & Srinivasan, 1981).

¹² Se denomina electrolizador, a toda celda electrolítica que produce H₂ a partir de la electrólisis del agua.

Al igual que en una celda monopolar, el arreglo de electrodos es generalmente una serie de placas verticales paralelas, donde pueden ser colocados un gran número de electrodos unidos unos con otros, separados únicamente con un diafragma colocado entre ellos para separar los gases generados, y un marco aislante que impide el cortocircuito del sistema. (Tilak, Lu, Colman, & Srinivasan, 1981).

Tabla 7. Comparación de celdas monopolares y bipolares. (Tilak, Lu, Colman, & Srinivasan, 1981)		
	Celdas monopolares	Celdas Bipolares
Ventajas	- Diseño simple y durable.	- Voltaje de celda mas bajos.
	 Partes relativametne baratas. 	- Densidades de corriente mas elevadas.
	- De fácil fabricación.	- Pueden ser operadas a presiones y
	- Pocas superficies con uniones.	temperaturas más elevadas.
	- Fácil inspección de celdas.	- Mejor control de la temperatura y nivel del
	- Fácil mantenimiento por celda unitaria.	electrolito.
	 Sin "corriente parásita" en el sistema. 	- Distancia entre electrodos mucho menor.
	- Sin necesidad de bombas o filtros en el	 Menor núemro de partes de repuesto.
	sistema.	
	 Simple extracción del gas producido. 	
Desventajas	- Dificultad para lograr distancias pequeñas	- Se requiere de un diseño y manufactura
	entre los electrodos.	sofisticados.
	 Separadores entre celdas pesados. 	- Reducción de la eficiencia por corrientes
	- Elevado consumo de energía por caída de	parásitas en el sistema.
	potencial debido al tamaño del equipo.	- Equipo de bombeo, filtración, enfriamiento y
	- Presión y temperatura de la celda limitados	separación de gases necesarios.
	al diseño mecánico.	- Mantenimiento por celda complicado.
	- Supervición contínua de la temperatura,	- La reparación de una unidad de la celda,
	nivel de electrolito y pureza del gas.	requiere el desmantelamiento de la unidad
	- Limpieza de la celda por producción de	completa.
	lodos y corrosión en el sistema.	

Las ventajas entre un tipo de arreglo u otro, se resumen en la Tabla 7:

Sin embargo, la elección de un electrolizador, no se limita a estas dos categorías. Actualmente, se consideran varios factores que influyen de gran manera en la capacidad de producción de hidrógeno.

Estos factores, se encaminan principalmente en la busqueda de materiales y/o diseños que disminuyan los costos de producción de hidrógeno; también, se han encauzado varias investigaciones en la busqueda de electrolizadores más eficientes, aumentando la velocidad de

transporte de materia dentro de la celda (Figura 10) y/o las superficies por unidad de volumen de los electrodos (Figura 11).



Figura 10. Celdas con un área de electrodo relativamente pequeña pero con un transporte de masa mejorado. (Jüttner, 2007).



Figura 11. Celdas con área de electrodo alargada en un volumen de celda pequeño. (Jüttner, 2007).

Todos estos diseños permiten el escalamiento a nivel industrial, así como la construcción de electrolizadores que garanticen una excelente calidad en los productos, incluso, se han empezado a tomar en cuenta factores que tienen que ver con la seguridad de operación del equipo. (Walsh, 1999).

En la actualidad, han sido los electrodos de superficie aumentada los que más han llamado la atención en las investigaciones (M.S. El-Deab & Saleh, 2003; Murray, Laskin, & Kincaide, 1978; Tseung, Jasem, & Mahmood, 1978; Kissel, Kulesa, Davidson, & Srinivasan, 1978), ya que proveen,

además de una notable mejora en el transporte de masa, una mayor producción de gas debido a la gran superficie por unidad de volumen.

Éste tipo de electrolizadores deben su elevada superficie al tipo de materiales utilizados en sus electrodos, los cuales pueden ser desde placas perforadas, mallas metálicas, e incluso una variada serie de materiales porosos (Murray, Laskin, & Kincaide, 1978). Éste tipo de electrodos son empleados en diferentes diseños de electrolizadores, y son conocidos como electrodos tridimensionales o 3-D (Figura 12).



Figura 12. Celdas con electrodos tridimensionales, con un área de superficie aumentada, y una mejora en el transporte de masa. (Jüttner, 2007).

1.5.3 Condiciones de operación.

Para obtener el mayor rendimiento posible de un electrolizador, es necesario tener en cuenta las condiciones a las cuales se va a operar dicho sistema. Como se ha visto, son varios los factores que influyen en la cantidad y calidad del hidrógeno producido, por lo que en esta sección, se abordarán los principales parámetros que se deben tener en cuenta al momento de trabajar con un electrolizador alcalino para la producción de hidrógeno.

1.5.3.1 Potencial de operación y densidad de corriente.

La eficiencia real de un electrolizador comercial, es aproximadamente del 65%, sin embargo, al utilizar temperaturas y presiones elevadas la eficiencia puede verse aumentada hasta en un 85-90% (Serrano García & Muciño, s.f.). A condiciones ideales de operación, se ha calculado que se

necesitan únicamente 3.24 kW/h de energía para producir 1Nm³ de gas hidrógeno. (Ben Pendones, 2010).

El voltaje típico de operación por celda, oscila entre los 1.65 a 2.05 volts (López Ramírez, 2009), y dependerá en gran medida, de la temperatura de trabajo, así como de la densidad de corriente empleada (Figura 13).



Figura 13. Densidad de corriente vs. voltaje de celda a diferentes temperaturas. (Wendt, 1990).

No obstante, el cálculo del potencial de equilibrio de celda a través de la ecuación de Nernst (ecuación 10), involucra únicamente valores termodinámicos, y no proporciona información sobre la velocidad de la reacción global. La ecuación de Butler-Volmer (ecuación 17), permite el cálculo de la densidad de corriente frente a un sobrepotencial dado en función de la velocidad de transferencia electrónica (Walsh, 1999).

$$j = j_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha_A \cdot n \cdot F \cdot \eta}{RT}\right) - \exp\left(\frac{\alpha_C \cdot n \cdot F \cdot \eta}{RT}\right) \right] \qquad \dots (17)$$

donde *j* es la densidad de corriente (A-m⁻²);); j_0 , la densidad de corriente de intercambio; $\alpha_A y \alpha_C$, son los coeficientes de transferencia para los procesos anódico y catódico respectivamente (adimensionales); n, es el número de electrones implicados en la reacción electródica (adimensional) y n, el sobrepotencial utilizado (V).

Si se tiene una reacción dada (electrólisis del agua) a una temperatura constante, las valores de j y η , dependerán de la densidad de corriente de intercambio (j_0) y de los coeficientes de transferencia para los procesos anódico y catódico ($\alpha_A y \alpha_C$). Por lo tanto, un valor alto de densidad de corriente se podrá alcanzar aplicando un sobrepotencial elevado; también se podrá
alcanzar esta misma densidad de corriente elevada con un sobrepotencial bajo, siempre y cuando el valor de la densidad de corriente de intercambio sea grande (Walsh, 1999).

Éste valor de la densidad de corriente de intercambio (j_0) , es un importante parámetro cinético que determina las propiedades electrocatalíticas del electrodo y su estado superficial; las cuales están muy a menudo establecidas por las características del material seleccionado (Tabla 8).

Tabla 8. Valores típicos de la densidad de corriente de			
intercambio y pendientes de Tafel para el desprendimiento			
de H ₂ sob	de H₂ sobre varios metales en H₂SO₄ 1M acuoso a 25ºC.		
	(Walsh, 1999).		
Matal	Densidad de corriente de	Pendiente de	
Metal	intercambio (${m j}_0/Am^{-2}$)	Tafel ($b_{\it C}/mV$)	
Ag	4.0x10 ⁻³	120	
Au	2.0x10 ⁻²	120	
Cd	1.0x10 ⁻⁸	120	
Со	1.3x10 ⁻¹	120	
Cu	4x10 ⁻⁴	120	
Fe	1.6x10 ⁻²	120	
Ni	6.3x10 ⁻²	120	
Pd	4.0x10 ¹	30	
Pt	5.0x10 ⁰	30	
Rh	3.2x10 ¹	60	
Ti	1.3x10 ⁻³	120	

En general, el aplicar altas densidades de corriente implica elevados costos de operación, no obstante, esto permite disminuir el tamaño el equipo y por lo tanto, la disminución del costo de instalación; por lo que, un valor típico de densidad de corriente recomendada es de 2000 A/m² (Ben Pendones, 2010). Éste valor está en función del rendimiento del electrolizador, el cual puede ser calculado mediante la siguiente ecuación (López Ramírez, 2009):

$$\eta_E = \eta_V \cdot \eta_F \qquad \dots (18)$$

$$\eta_V = \frac{E_{CEL}}{E^0 + \sum sobrevoltajes} \qquad \dots (19)$$

$$\eta_F = \frac{\dot{m}_{H_2}}{\dot{m}_{H_{2,teórico}}} \qquad \dots (20)$$

donde, η_E , es el rendimiento del electrolizador, η_U , es la eficiencia del voltaje y η_F , es la eficiencia farádica (o de corriente).

El siguiente factor importante a tener en consideración en relación a la densidad de corriente aplicada, es la manera en la que ésta se distribuye a lo largo del electrodo y como es que ésta distribución de densidad de corriente influye en el rendimiento de la celda.

De manera general, se pueden considerar tres diferentes modelos de distribución de densidad de corriente dentro de una celda electrolítica (Walsh, 1999):

- La distribución de densidad de corriente primaria; que supone únicamente al campo eléctrico generado por el electrodo.
- La distribución de densidad de corriente secundaria; que considera al campo eléctrico generado por el electrodo, así como los efectos cinéticos generados en la interfaz electrodo-electrolito.
- 3. La distribución de densidad de corriente terciaria; que analiza los gradientes de concentración, además de los efectos cinéticos de un campo eléctrico.

En el primer modelo se considera que la distribución de densidad de corriente, depende solamente del gradiente de potencial, y éste será uniforme únicamente cuando todos los puntos de la superficie del electrodo sean exactamente equivalentes con respecto a los del otro electrodo; lo cual sólo es posible si se utilizan geometrías del tipo rectangular (placas paralelas), cilíndricas o esféricas, como muestra la Figura 14 (Walsh, 1999).



Figura 14. Geometrías de electrodo que presentan distribuciones de densidades de corriente y potencial primaria; a) de placas paralelas, b) cilíndricas. (Walsh, 1999).

El segundo modelo supone el mismo efecto propuesto por la distribución primaria, pero afectado por la capacidad electrocatalítica de la solución, la cual puede llegar a ser bastante grande para ser considerada, o demasiado pequeña como para ser despreciada. Una manera de saber si el efecto del electrolito sobre la distribución de densidad de corriente es o no considerable, es a través del número de Wagner (ecuación 18), el cual, puede ser considerado como la relación que existe entre la resistencia de transferencia de carga por unidad de área, respecto de la resistencia del electrolito por unidad de área (Walsh, 1999).

$$Wa = \frac{R_{TC} \cdot A}{l \cdot \rho_e} \qquad \dots (21)$$

donde R_{TC} , es la resistencia de transferencia de carga (ohm); A, el área del electrodo (m²), l es la longitud característica (m); y ρ_e es la resistividad del electrolito (ohm-m). Si Wa es del orden de 1, el sistema estará caracterizado por la distribución de densidad de corriente secundaria, si Wa tiende a cero, se considera que la resistencia óhmica del electrolito domina y el modelo de la distribución de densidad de corriente primaria puede ser aplicado (Walsh, 1999).

Por otro lado, el tercer modelo considera que la distribución de densidad de corriente, está principalmente en función de la concentración de las especies electroactivas a lo largo de toda la superficie electródica, así como del transporte de materia que ocurre dentro de la celda (Walsh, 1999), el cual a su vez, dependerá en gran medida de la geometría y la rugosidad del electrodo.

En el caso de los electrodos tridimensionales porosos, estos tienden a generar distribuciones de densidad de corriente no uniformes; sin embargo, éste tipo de electrodos ofrecen altos rendimientos debido a sus elevadas áreas de superficie por unidad de volumen, y para los cuales, se consideran dos principales tipos de configuraciones de acuerdo al flujo de corriente y electrolito, la configuración paralela o *"flow-through"*, y la configuración perpendicular o *"flow-by"*, con la que se logran obtener altos grados de conversión por paso, además de facilitar el escalado de la celda (Walsh, 1999), ver Figura 15.



Figura 15. Configuración de electrodos tridimensionales, (a) Flujo de corriente paralelo al flujo de electrolito. (b) Flujo de corriente perpendicular al flujo de electrolito. (Walsh, 1999).

1.5.3.2 Tipo de electrolito y transporte de materia.

Otra condición a tener en cuenta, es el tipo y la concentración del electrolito empleado en la celda, ya que para obtener altos rendimientos, es necesario que el electrolito empleado sea un excelente conductor, que no degrade a los materiales de la celda, y que pueda trabajar a diferentes condiciones de presión y temperatura.

Las soluciones electrolíticas más estudiadas y empleadas son las de NaOH, KOH y Na₂CO₃ a diferentes concentraciones, siendo la de KOH al 25% con la que se han obtenido mejores rendimientos (Rubio, 1953). El agua utilizada en la preparación de una solución electrolítica debe ser de elevada pureza, debiendo eliminarse al máximo los cloruros y sulfatos hasta alcanzar una conductividad no mayor de 5µS/cm (Ben Pendones, 2010).

La conductividad de una solución electrolítica, es dependiente de su concentración y de la temperatura. Para la producción de hidrógeno, se han realizado numerosos experimentos a diferentes concentraciones y temperaturas, obteniéndose una serie de tablas y gráficos en los que se reportan las condiciones más adecuadas de operación (Figura 16).



Figura 16. Dependencia de la temperatura de la conductividad eléctrica en soluciones alcalinas de KOH y NaOH. (Wendt, 1990).

Se ha reportado, que la conductividad de una solución electrolítica, se ve incrementada en un 2-3% por cada grado centígrado que se aumenta (Wendt, 1990). De la misma manera, al aumentar la concentración del electrolito, la conductividad de la solución aumenta hasta cierto límite y después disminuye (Pletcher, 1998). De la misma forma que un exceso de electrolito, puede llegar a disminuir el rendimiento del electrolizador, por lo que es importante tener en cuenta el transporte de materia dentro de la celda. Se ha observado, que el movimiento del electrolito se puede utilizar para aumentar el transporte de materia hacia (o desde) el electrodo (Walsh, 1999), produciendo con esto, un aumento en la eficiencia de producción de hidrógeno.

Se sabe que una reacción electroquímica, demandará velocidades adecuadas de transferencia del reactivo a la superficie del electrodo, y frecuentemente la retirada del producto, además de requerir una adecuada transferencia de carga en la interfase electrodo/electrolito.

Por lo tanto, el proceso (catódico) global en la que la especie "O" se reduce por la ganancia de uno o más electrones a una especie "R", debe tener lugar en al menos tres etapas (Figura 17) (Walsh, 1999).



Figura 17. Etapas implicadas en el proceso catódico global. (Walsh, 1999)

Debido a esto, es de suma importancia que exista un flujo de electrolito dentro de una celda, ver Figura 18, principalmente para evitar el efecto de "apantallamiento" en los electrodos por la obstrucción de la superficie electródica por las burbujas de gas generado, promoviendo con esto el intercambio de especies entre el seno de la disolución y las capas superficiales, logrando así una mejora en el control de la temperatura, la concentración de la solución y el pH local dentro de la celda.



Figura 18. Curvas de voltaje contra densidad de corriente (electrodos de 1cm2, sol'n 8N KOH a 80° C), se observa la diferencia del voltaje requerido para una celda con flujo y una sin flujo de electrolito. (Yaffe & Murray, 1978)

Se tienen tres modos de circulación del electrolito: la circulación bloqueada, la circulación natural, y la circulación forzada (Figura 19), siendo la circulación forzada la más empleada a nivel industrial para la producción de hidrógeno en electrolizadores tipo filtro prensa.



Figura 19. Patrones de flujo en celdas verticales. (Hine, 1985).

1.5.3.3 Configuración "zero-gap".

La configuración *"zero-gap"*¹³ hace referencia a la distancia que debe existir entre el cátodo y el ánodo de una celda electrolítica, que para fines prácticos, indica que ésta debe ser cero o lo más pequeña posible.

Se ha mencionado que para poder calcular el potencial de descomposición real de una celda, se deben tener en cuenta todas las resistencias generadas en el sistema, de las cuales, una de las más significativas es la producida por la distancia que existe entre cada uno de los electrodos. Por lo tanto, para disminuir esta resistencia interna, es necesario reducir al máximo la distancia entre los electrodos, consiguiendo así una disminución en el valor del voltaje de descomposición de la celda como se muestra en la Figura 20.



Figura 20. Diagrama densidad de corriente contra voltaje. Se observa la diferencia entre el voltaje necesario en una celda convencional, y una con arreglo "zero-gap", para una misma densidad de corriente. (Heinz Hamann, 2007).

Éste tipo de arreglo (zero-gap), comienza a ser cada vez más utilizado a nivel industrial en electrolizadores de agua, donde los materiales más utilizados para su construcción son materiales porosos y placas perforadas de metal (Wendt, 1990).

¹³ Tecnicismo del idioma inglés, que puede ser traducido como "distancia cero".

En estos, los electrodos son presionados directamente sobre el diafragma o membrana junto con los colectores de corriente, entregando un óptimo contacto a través del área del agujero del electrodo (Jüttner, 2007), como se puede observar en la Figura 21.



Figura 21. Evolución del gas y distribución de la corriente en electrodos perforados con arreglo "zero-gap". (Jüttner, 2007).

1.5.4 Materiales empleados como electrodos.

La selección del material de los electrodos de una celda electrolítica, suele ser a menudo la parte más complicada al momento de diseñar un electrolizador, debido a que, a diferencia de las demás variables, no resulta conveniente realizar cambios de material de manera rutinaria.

De manera general, la selección del material para los electrodos deberá cumplir con ciertos requerimientos necesarios (Wendt, 1990), tales como:

- Buena conducción eléctrica.
- Una elevada área de superficie.
- Mínimos problemas con las burbujas de gas en cuanto a su adsorción y/o migración hacia la red cristalina.
- Buenas propiedades mecánicas.
- Bajo costo y facilidad de disponibilidad.
- No nocivo para la salud.

Para la elección del material de acuerdo a su conductividad eléctrica, se cuenta con tablas con una gran cantidad de materiales diferentes, con las cuales, además se puede elegir el material de acuerdo a su resistencia química a ciertas sustancias o sus propiedades metalmecánicas bajo ciertas condiciones de presión y temperatura, como se observa en la Tabla 9.

Tabla 9. Conductividades eléctricas de algunos metales y				
	carbones. (Pletcher, 1998).			
Material	ƙ/ohm⁻¹m⁻¹	Material	ƙ/ohm⁻¹m⁻¹	
Plata	6.3×10^7	Hierro	1.1×10^{7}	
Cobre	6.0×10^7	Platino	1.0×10^{7}	
Aluminio	3.5×10^7	Plomo	4.5 x10 ⁶	
Zinc	1.8×10^{7}	Titanio	1.8 x10 ⁶	
Niquel	1.6×10^7	Mercurio	1.0 x10 ⁶	
		· · · ·1 ·1		
	Material	k/ohm ⁻ m ⁻		
	Grafito	$2-20 \times 10^4$		
	Carbón vitreo	1-4 x10 ⁴		

Sin embargo, no solo el valor de la conductividad eléctrica tiene que ser tomado en cuenta. Se sabe que el sobrepotencial necesario para observar la formación de hidrógeno, puede variar por más de 1 volt dependiendo del material catódico seleccionado. Por lo que es importante considerar la energía libre de adsorción del átomo de hidrógeno, la cual depende del tipo de material, así como de la morfología de la superficie del mismo (Pletcher, 1998).

El protón absorbido se forma en la reacción:

$$H^+ + M + e^- \to M \cdot H \qquad \dots (22)$$

donde M es un sitio sobre la superficie del cátodo. El material catódico seleccionado, determina tanto el mecanismo de reacción, como la velocidad de desprendimiento del gas; siendo los materiales más adecuados para esto, aquellos donde la fuerza del enlace M-H sea de tal magnitud que permita la existencia de un significativo recubrimiento de la superficie por átomos de hidrógeno adsorbidos, sin que estos lleguen a ser una monocapa (Pletcher, 1998), ver Figura 22.



Figura 22. Representación de la densidad de corriente de intercambio para la reacción de desprendimiento de hidrógeno frente a la energía libre de adsorción del átomo de H2 para una serie de metales. (Pletcher, 1998)

Como se ha establecido, la pérdida de eficiencia en los electrolizadores alcalinos, se debe principalmente a los sobrepotenciales del hidrógeno y del oxígeno. Recientemente, el uso de electrodos con una elevada área superfical, ha demostrado ser una alternativa para disminuir los sobrepotenciales de activación a elevadas densidades de corrientes (Kissel, Kulesa, Davidson, & Srinivasan, 1978); por lo tanto, la densidad de corriente basada en el área geométrica puede ser aumentada por la preparación deliberada de una superficie rugosa, porosa u otras superficies alteradas (Pletcher, 1998).

El área del electrodo por unidad de volumen del reactor puede definirse como:

$$A_s = \frac{A}{V_R} \qquad \dots (23)$$

Donde A_s es el área del electrodo por unidad de volumen (m⁻¹). A, el área de electrodo (m²) y V_R , el volumen del electrolito efectivo dentro del reactor (m³).

Mientras que para el cálculo del área electródica por unidad de volumen para electrodos porosos tridimensionales resulta:

$$A_e = \frac{A}{V_e} \qquad \dots (24)$$

Donde A_e es el área del electrodo por unidad de volumen de electrodo (m⁻¹), y V_e , el volumen del electrodo (m³).

Algunas de las primeras formas en las que se aumentó el área de superficie de los electrodos, fue el empleo de diferentes tipos de materiales como fibras y fieltros de carbón, ver Figura 23, o el uso de mallas metálicas de diferentes tipos y medidas, como se muestra en la Figura 24.



Figura 23. Micrografías de materiales de electrodos 3-D, a) tela de carbón, b) fieltro de carbón. (Walsh, 1999).



Figura 24. Configuración de una celda donde se emplea una malla metálica como electrodo. (Yaffe & Murray, 1978).

Hoy en día, han sido las aleaciones de níquel, tanto en su forma cristalina como amorfa, las que han demostrado tener eficiencias aceptables como materiales catódicos (Gutiérrez O., Y. Rojas, &

Moreno, 2010), siendo éste metal, el que más se ha utilizado para la preparación de electrodos de elevada superficie.

Algunos de los compuestos niquelados propuestos son: los electrodos porosos de NiCo₂O₄, preparados por inmersión sobre placas de níquel en soluciones de Co(NO₃)₂*6H₂O y Ni(NO₃)₂ *6H₂O (Tseung, Jasem, & Mahmood, 1978).

Otro tipo de electrodos niquelados, son los propuestos por Hermann Schladitz, en los que logra formar por medio de sinterizado, una capa de miles de "pelillos" de níquel policristalino (Figura 25), alcanzando una gran área de superficie por cm² de electrodo (Moran & Stoner, 1978).

Recientemente, se ha encontrado que algunos compuestos como el borato de níquel, pueden ser aún más económicos y sencillos de producir en comparación con algunos electrodos basados compuestos con cobalto (Piacente, 2010).



Figura 25. Micrografía de los micro "pelillos" de níquel, a 220x y 2200x respectivamente. (Moran & Stoner, 1978)

Algunas de las tecnologías en electroquímica, incluyen el uso de electrodos de carbón con diferentes microestructuras y propiedades, como el *"Highly Oriented Pyrolytic Graphite"* (HOPG), el *"Reticulated Vitreous Carbon"* (RVC), las fibras de carbón, los polvos de carbón activado y los nanotubos de carbono (Knigge, Kaur, & Swain, 2007).

La elección del carbón vítreo reticulado (RVC) como cátodo poroso, está basada en las características únicas de éste material, las cuales incluyen elevada área de superficie por unidad de volumen, alta porosidad con posibilidad de diferentes tamaños de poros, buena conductividad eléctrica, alta permeabilidad y una excelente resistencia química y electroquímica sobre un amplio

rango de potenciales y químicos, además de que el RVC, también es un material muy manejable y puede ser producido en diferentes geometrías (M.S. El-Deab & Saleh, 2003).

Sin embargo, para la utilización de éste tipo de electrodos, cualquiera que éste sea, se deberá tener en cuenta que (Walsh, 1999):

- La distribución del potencial puede no ser uniforme dentro de la matriz del electrodo, provocando una eficiencia en corriente baja y una pobre selectividad.
- Las distribuciones de transporte de materia, corriente y potencial en tiempo y espacio pueden estar también afectadas por el desprendimiento de gas.
- El comportamiento de un electrodo tridimensional poroso es a menudo menos predecible que los electrodos bidimensionales.
- Una porosidad efectiva demasiado baja resulta en una caída de presión alta en el reactor, que genera problemas de diseño y costes de bombeo mayores.

1.5.5 Uso del Nafion©.

Uno de los principales retos a vencer al momento de utilizar una celda de tipo filtro prensa, con una configuración "zero-gap", es el de la elección del material indicado que servirá como separador entre cada electrodo. Para considerar algún material, éste deberá cumplir con ciertos criterios que influyen en la eficiencia de una celda electrolítica.

Uno de los primeros materiales que sirvieron como separadores en celdas electrolíticas para la producción de hidrógeno mediante la electrólisis alcalina del agua fue el "crisotilo"¹⁴; un tipo de asbesto generalmente llamado "asbesto blanco", el cual es esencialmente un polisilicato de magnesio que tiene la siguiente fórmula: Mg₃(Si₂O₅)(OH)₄. Su representación esquemática se muestra en la Figura 26.



Figura 26. Composición química del crisotilo. (Giuffre, Spaziante, & Antonio, 1978)

¹⁴ "*Chrysotile*" por su nombre en inglés. No debe confundirse con el "crisolito", la cual es una gema de aspecto dorado.

Éste mineral, confeccionado a modo de una delgada hoja (Figura 27), sirve únicamente como un separador físico entre cada par de electrodos, impidiendo la mezcla de los gases producidos y el contacto directo entre electrodos. Sin embargo, se ha encontrado que en celdas alcalinas con soluciones de KOH, se produce una sustitución de Mg⁺² por K⁺; provocando un hinchamiento en la estructura del material, y por consecuencia una disminución en las propiedades mecánicas, además de promover la formación de porosidades anómalas sobre la superficie del separador. (Giuffre, Spaziante, & Antonio, 1978)



Figura 27. Micrografía MEB de una fibra de crisotilo. (Haney Carr, 2009).

En los últimos años se ha logrado desarrollar una gran variedad de separadores poliméricos, los cuales no sólo sirven como una pantalla para la separación mecánica de los gases producidos, sino que además promueven el intercambio de iones desde el anolito hacia el catolito y viceversa, logrando aumentar significativamente las eficiencias de producción de hidrógeno y oxígeno en una celda electrolítica.

De una gran variedad de membranas de intercambio iónico estudiadas, se ha determinado que los materiales que ofrecen los mejores resultados son: el Nafion©, ver Figura 28, el *"teflón bonded potassium titanate"*, y el Permion 1010©. (Kissel, Kulesa, Davidson, & Srinivasan, 1978); de los cuales, el Nafion©, muestra gran estabilidad incluso a temperaturas de 160° C.



Figura 28. Estructura química del Nafion©. (Abuin & et.al., 2011). La membrana de Nafion, es una hoja de polímero fluorocarbonado, a la cual se le añaden grupos de ácido sulfónico $(SO_3)^-$ (Rozo Q. & Tibaquirá G., 2007), dando como resultado una fina lámina de plástico que además de funcionar como un aislante eléctrico, sirve como un excelente conductor de protones dentro de una celda electrolítica, aumentando con esto la eficiencia de producción de hidrógeno, como es posible observar en la Figura 29.



Figura 29. Gráficas de potencial de celda vs. densidad de corriente en electrolizadores con solución de NaOH al 20% con electrodos de níquel en función de la temperatura. a) Celda con un separador de Titanato de potasio; b) Celda con un separador de Nafion©. (Kissel, Kulesa, Davidson, & Srinivasan, 1978).

Sin embargo, algunos de los puntos débiles del Nafion©, son su elevado costo, su alta permeabilidad al alcohol, y la necesidad de mantenerse dentro de la solución una vez que se ha hidratado por primera vez.

Dentro de las alternativas desarrolladas en los últimos años para mejorar el desempeño del Nafion©, se han propuesto diversos polímeros dopados con ácidos o álcalis; membranas preparadas a partir de polibenzoimidazoles (conductores de protones, polímeros neutros dopados con ácido fosfórico) ver Figura 30, y polisulfonas cuaternizadas (conductores de oxhidrilos).

Figura 30. Estructura química del PBI (poli[2-2-(m-fenilen)-5-5 bibenciimidazol]. (Abuin & et.al., 2011).

No obstante, al igual que en la elección de los materiales para los electrodos, es necesario tener en cuenta los siguientes problemas al momento de utilizar cualquier membrana de intercambio iónico. (Walsh, 1999)

- El transporte de H⁺ del anolito al catolito a través de una membrana catiónica puede conllevar a un incremento de pH en la parte anódica de la membrana. Esto puede dar lugar a la deposición o contaminación por hidróxidos metálicos si el anolito contiene iones metálicos.
- La contaminación de la superficie de la membrana (y por lo tanto reducción en el área efectiva junto con un aumento en la resistencia efectiva y densidad de corriente) puede tener lugar debido a la deposición de compuestos orgánicos.
- El "burning", es decir la ruptura local, debido a valores altos localizados de densidad de corriente debido a depósitos conductores o la proximidad de partes de una estructura electródica.
- Formación de bultos, ondulaciones o rupturas debido a la tensión mecánica, presiones deferenciales excesivas, soportes pobres o ciclos de secado y humectación contínuos. (las membranas pueden expandirse hasta un 12% en volumen en su primera humectación por el electrolito).

1.6 Electrodos porosos Duocel©.

Se ha mencionado que algunos de los materiales que han sido utilizados en varias investigaciones como electrodos con una elevada área de superficie, son el *"Highly Oriented Pyrolytic Graphite"* (HOPG) y el *"Reticulated Vitreous Carbon"* o Carbón Vítreo Reticulado (RVC). Por lo que para los fines de éste trabajo, se eligió al RVC como material para los electrodos utilizados en la celda electrolítica; debido a su relativa fácil adquisición y su bajo costo comparado contra otros materiales de características similares (Figura 31).

La adquisición de éste material se hizo a la compañía "*ERG Aerospace Corporation*"¹⁵ a través de su división "Duocel©" de materiales porosos, la cual, cuenta con un amplio portafolio de espumas de RVC de diferentes formas y geometrías, además de una gran variedad de tamaños de poros, siendo ésta una de las principales características buscadas para la fase experimental de éste trabajo.

Las espumas de RVC Duocel[©], son estructuras porosas también llamadas "espumas de celda abierta", que consisten en una red de "puntales" sólidos interconectados cada uno entre sí. Esta estructura de células abiertas es idéntica en todas direcciones, por lo que a éste tipo de espumas se le consideras como espumas "isótropas". Así, al estar interconectados todos los ligamentos estructurales o puntales de cada celda, la porosidad de celdas abiertas también está interconectada, lo que permite que los fluidos pasen libremente dentro y fuera de la estructura de la espuma, ver Figura 31.



Figura 31. Diferentes tipos de espumas de RVC. (ERG Aerospace Corporation, 2011)

¹⁵ Ver http://www.ergaerospace.com

Las espumas Duocel©, pueden clasificarse de acuerdo a tres características principales independientes: el tamaño de poro, la densidad relativa y el área de superficie por unidad de volumen, resultado de su diseño en tres dimensiones.

1.6.1 Tamaño de poro.

Cada una de las burbujas formadas dentro de la espuma, consisten generalmente en 14 ventanas o facetas reticuladas, donde cada abertura poligonal a través de cada ventana abierta se conoce como un "poro". De hecho, los poros poligonales de cualquier burbuja dentro de la espuma, en realidad son de dos o tres tamaños y formas características diferentes, sin embargo, para los propósitos de designación del material, estos pueden simplificarse a un tamaño medio y forma circular estandar, donde el número de estos poros que subtienden una pulgada, designan entonces el "tamaño de poro" del material.

Para las espumas de carbono Duocel©, existen láminas de entre 5 y 100 poros por pulgada como se muestra en la figura 32. Un diámetro medio de poro es de aproximadamente de entre 50% a 70% del diámetro original de la burbuja, por lo tanto, un tamaño de poro de 10 (ó 10 PPI)¹⁶ correspondería aproximadamente de 5 a 7 burbujas por pulgada.



Figura 32. Micrografía de una lámina de RVC Duocel©. (ERG Aerospace Corporation, 2011).

¹⁶ PPI ("Poros Por Pulgada" por sus siglas en inglés).

1.6.2 Densidad relativa.

La densidad relativa¹⁷, es la densidad de la espuma dividida por la densidad del material sólido de la matriz base de los puntales. En otras palabras, es la masa de material real en un bloque de espuma en comparación con lo que sería si se tratara de un bloque sólido del mismo material. Las densidades relativas típicas para una espuma de carbón Duocel©, van aproximadamente de 2% a 15%, ver Figura 33. Para el caso del material utilizado en la experimentación de éste trabajo, se utilizaron láminas de RVC con una densidad relativa del 3%. La densidad bruta de las espumas de RVC, está reportada con un valor de 0.05 g/cm³.



Corporation, 2011).

1.6.3 Área de superficie por unidad de volumen.

Las espumas de metal, así como las espumas de RVC, suelen tener una alta área de superficie específica y una estructura de ligamento caótica. Esta elevada superficie específica permite un mayor contacto con el medio de transporte, mientras que la disposición caótica de los pasos de fluido en la espuma, pueden crear turbulencia en el medio portador, aumentando así la superficie de contacto y la convección. Esto conduce a un sistema más eficiente en un espacio más pequeño.

El área de superficie específica de una espuma se describe como la cantidad de área de superficie dentro de un volumen dado. Éste valor, aumenta con la densidad de poros de la espuma y la densidad relativa de la misma, lo que permite la construcción de sistemas más pequeños y eficientes al ir aumentado dichos parámetros.

¹⁷ También encontrada como "densidad de masa", "volumen vacío", "porosidad" o "fracción sólida".

A continuación se presentan la gráfica de área de superficie específica como una función de los tamaños de poro estándar fabricados por el proveedor. (Figura 34)



Figura 34. Aproximación del área de superficie para todas las porosidades de RVC Duocel©. (ERG Aerospace Corporation, 2011).

1.6.4 Propiedades independientes del material base.

Algunas de las propiedades de las espumas están únicamente en función de su estructura y no se ven afectadas por la elección del material base. Dentro de estas propiedades se tienen principalmente: la superficie específica y la resistencia al flujo de fluido. Estas propiedades están influenciadas principalmente por el tamaño de poro y en segundo lugar por la densidad relativa de la espuma (cantidad de poros por pulgada). La Tabla 10, muestra un resumen de las propiedades físicas de las espumas de carbón vítreo Doucel©, utilizadas en la fase experimental de éste trabajo.

Tabla 10. Características físicas de la espuma de carbón vítreo reticulado (RVC) Duocel© (3% densidad nominal). (ERG Aerospace Corporation, 2011)			
Resistencia a la compresión	15-75 psi	(0.10-0.52 MPa)	
Resistencia a la tracción	25-50 psi	(0.17-0.34 MPa)	
Resistencia al corte	4.4x103 psi	(30.3 Mpa)	
Dureza de Mohs	6-7 Mohs		
Módulo de elasticidad (tensión)	14.6 × 103 psi	(101.84 MPa)	
Módulo de corte	4.4 × 103 psi	(30.3 MPa)	
Número de la Pirámide de Vickers	35 HV		
Calor específico	0.3 BTU/lb °F	(1.26 J/g °C)	
Conductividad térmica	0.021 - 0.029 BTU/ft ·hr·°F	(0.033 - 0.050 W/m °C)	
Coeficiente de Dilatación Térmica			
(0-100°C)	1.2 × 10-6 in/in°F	(2.2 × 10-6 m/m°C)	
(100-1000°C)	1.8 × 10-6 in/in°F	(3.2 × 10-6 m/m°C)	
Resistividad	12.7 × 10-2 ohm · in	(32.3 × 10-2 ohm · cm)	
Temperaturas límite			
En aire	600°F	(315°C)	
Ambiente Inerte	6330°F	(3499°C)	

CAPITULO 2

Desarrollo Experimental



Una de las variables más importantes a considerar para obtener el mejor desempeño de una celda electrolítica, es la densidad de corriente, la cual, define la velocidad de reacción al mismo tiempo que delimita las dimensiones de los electrodos, y en consecuencia el diseño de la celda.

Los criterios de selección para el material catódico fueron el área superficial y su estabilidad química frente al electrolito propuesto; de tal forma que se pretende producir la misma cantidad de hidrógeno, pero utilizando electrodos más pequeños que los calculados si se utilizara una lámina metálica lisa; consecuentemente, esto permitirá reducir el tamaño del electrolizador y al mismo tiempo los insumos.

Para ello, se han dispuesto una serie de experimentos, basados en la característica principal del material (elevada área de superficie), con los que se podrán obtener los datos necesarios para realizar una evaluación sobre sus cualidades como electrodo dentro de una celda alcalina.

2.1 Método.

Para el análisis del comportamiento de los materiales utilizados, en éste caso el RVC, se consideran:

- El área de superficie del cátodo.
- El voltaje de celda.
- La intensidad de corriente aplicada.

Para fines prácticos, se ha elegido a la intensidad de corriente de la celda (método amperométrico) como la única variable a controlar dentro de la fase experimental, de tal forma, que el valor del área superficial quedará fijo para todos los experimentos, mientras que se trabaja a 4 intensidades de corriente definidas

El material usado para el cátodo, fueron las espumas de RVC de tres porosidades diferentes; 20, 45 y 80 PPI, ver Figura 35.

Para fijar al área de superficie de los electrodos, se ajustó el tamaño de cada uno de ellos, para que, de acuerdo a su porosidad, resultaran con un área de superficie igual a 116 cm² cada uno. De la gráfica de la Figura 34, se tomaron los datos del área por unidad de volumen en pies cúbicos, comparado contra el número de poro utilizado, quedando tres diferentes tamaños de electrodos con una misma área de superficie, ver Tabla 11.



Figura 35. Fotografías de las espumas de RVC, a) 20 PPI, b) 45 PPI, c) 80 PPI, utilizadas durante la experimentación. (Foto de archivo).

Tabla 11. Dimensiones finales de los electrodos de RVC utilizados como cátodos.			
#PORO	Tamaño	Dimensiones (cm)	Área de Superficie (cm ²)
Idd 02		4 x 4 x 0.635	116
45 PPI		3.7 x 3.7 x 0.318	116
1dd 08		2.6 x 2.6 x 0.318	116

Durante la fase experimental, se realizó el registro de la temperatura de la solución electrolítica y el tiempo que tardan en producirse 10 cm³ de gas hidrógeno a cuatro diferentes valores de intensidad de corriente. Las intensidades de corriente aplicadas para cada uno de los electrodos, fueron de 1, 2, 3 y 4 amperes respectivamente.

2.2 Materiales de celda.

Para construir la celda, se usaron materiales que fueran completamente inertes con la solución de KOH utilizada como electrolito. Para el caso del material base utilizado como soporte para el cátodo y el ánodo, se utilizaron láminas transparentes de polimetilmetacrilato (PMMA) de 12mm de espesor; de esta manera, se construyeron una serie de placas cuadradas (Figura 36) ajustadas para al tamaño de cada uno de los electrodos de RVC utilizados (consultar Anexo 6.2, para ver medidas) incluyendo la placa base utilizada para el ánodo, el cual consiste en una placa perforada de acero inoxidable con dimensiones de 45x45x0.7 mm, como se muestra en la Figura 37 a).



Figura 36. Esquemas del diseño de cada una de las tapas empleadas para el lado del cátodo para cada tamaño de electrodo de RVC.

Para la conexión entre los electrodos de RVC y la fuente de electricidad, se diseñaron una serie de soportes de acero inoxidable, que permitieron un buen contacto entre los electrodos y el exterior de la celda, sin que estos interfirieran con el correcto funcionamiento de las espumas, además de evitar posibles fugas o derrames de electrolito, ver Figura 37 b), c) y d).



Figura 37. a) placa perforada de acero inoxidable empleada como ánodo, y bases para electrodos de RVC de a) 20, c) 45 y d) 80 PPI. (Foto de archivo).

Como empaques, se utilizaron sellos de neopreno con un espesor de 1/16 de pulgada. Como separador entre los electrodos, se utilizó una lámina de Nafion© de 5x5 cm, para evitar la mezcla de los productos y el contacto directo entre cátodo y ánodo.

2.3 Equipo.

Para el suministro de corriente eléctrica, se utilizó una fuente variable de corriente directa (DC) de la marca Meiko, modelo 1090, con un rango de operación de 0 a 30 volts DC, las conexiones desde esta, hacia la celda, fueron a través de cables de cobre forrados calibre 14 con conexiones tipo banana y tipo caimán de acero al carbón con acabado niquelado.

Todas las mediciones de intensidad de corriente y voltaje aplicado, fueron realizadas mediante dos multímetros de la marca ExTech, modelo 380281. Éste tipo de multímetros permitió el registro de manera automática de los picos máximos y mínimos de los voltajes e intensidades de corriente aplicados, además de proporcionar de manera instantánea el valor promedio de estos valores a lo largo de cada uno de los experimentos.

2.4 Reactivos.

La lista de reactivos utilizados, así como la concentración a la cual fueron preparados y empleados durante la fase experimental, se encuentra resumida en la Tabla 12. Todos los reactivos utilizados fueron grado R.A. de la marca J.T. Baker© y las soluciones fueron preparadas en condiciones de laboratorio.

Tabla 12. Lista de reactivos utilizados durante la fase			
experimental, grado reactivo analítico.			
Reactivo	Concentración		
Acetona	99 %v		
Agua destilada			
HCI	1 M.		
H ₂ O ₂	3 %v		
H ₂ SO ₄	2 M.		
КОН	25 %w		

2.5 Preparación de materiales y montaje de celda.

2.5.1 Preparación de la membrana.¹⁸

La preparación de la membrana de Nafion©, se llevó a cabo en 4 etapas:

- Lavado en solución de peróxido de hidrógeno al 3%w a una temperatura de entre 60-80°C, durante una hora.
- 2) Enjuague en agua destilada a una temperatura de entre 60-80° C, durante una hora.
- 3) Lavado en solución de H₂SO₄ 2M, a una temperatura de entre 60-80° C, durante una hora.
- 4) Enjuague en agua destilada a una temperatura de entre 60-80° C, durante una hora.

Éste proceso permite acondicionar la membrana hasta el momento de ser utilizada. No obstante, una vez que se realiza el proceso de lavado y enjuague, es necesario que ésta permanezca sumergida en agua destilada con el fin de evitar que se deshidrate y pierda algunas de sus propiedades fisicoquímicas.

2.5.2 Preparación de las espumas de RVC.

Aun cuando las espumas de RVC utilizadas como cátodos durante la fase experimental era material nuevo, fue necesario realizar una limpieza química previa para garantizar que el material estuviera libre de cualquier residuo que propiciara un mal desempeño del mismo.

Primero, ya que las espumas inicialmente tenían un tamaño de 10x10cm cada una, se realizaron los cortes necesarios para tener tres diferentes piezas de cada una de las porosidades. Es decir, se obtuvo de cada espuma, una pieza de 5x5cm y dos piezas de 1x2cm, como se observa en la Figura 38.

¹⁸ El material utilizado como membrana de separación entre electrodos (Nafion©), fue donado por la Dra. Rosa de Guadalupe González, profesora e investigadora de la Academia de Electroquímica de la ESIQIE-IPN.



Figura 38. Serie de cortes realizados para cada tipo de espuma (20, 45 y 80 PPI). Las piezas más pequeñas, servirán como testigos durante la fase experimental, donde a) es el testigo antes del lavado, y b) es el testigo después del lavado. (Foto de archivo)

Una vez realizados los cortes, estas piezas fueron sometidas a un lavado alcalino con una solución de KOH al 25% durante una hora y a una temperatura de 80-90° C. Posteriormente se les realizó un enjuague con agua destilada a una temperatura de entre 80-90° C durante una hora.

Al término del enjuague con agua caliente, se les realizó un último enjuague con agua destilada a temperatura ambiente, ver Figura 39. Después se realizaron los cortes necesarios para obtener los tamaños de electrodos indicados de acuerdo a la Tabla 11.



Figura 39. Espumas de RVC 20, 45 y 80PPI, a) antes y b) después del lavado alcalino. Se puede observar como antes del lavado, las espumas flotan sobre la superficie debido a una mala humectación. (Foto de archivo).

2.5.3 Preparación del ánodo y las bases de acero inoxidable.

Para la limpieza de la lámina perforada de acero inoxidable que se utilizó como ánodo para todos los experimentos, primero se realizó una limpieza mecánica con papel abrasivo del #300 y #500, para eliminar restos de suciedad adherida sobre el material, al mismo tiempo que se dejaba un acabado uniforme sobre todo el electrodo.

Posteriormente se realizó una limpieza electrolítica para eliminar grasas mediante una solución de KOH al 25%, colocando temporalmente a la lámina como cátodo para realizar la limpieza, Figura 40 a). Esta se llevó a cabo durante 3 minutos con una densidad de corriente de 0.05 A/cm². Posteriormente se enjuagó con HCl 1M durante 1 minuto para eliminar cualquier posible residuo de corrosión remanente sobre el electrodo. Finalmente, se enjuagó con suficiente agua destilada, a modo de asegurar una correcta limpieza del material, Figura 40 b).

Éste mismo procedimiento también fue realizado para los tres marcos de acero inoxidable diseñados para soportar a las espumas de RVC utilizadas como cátodos.



Figura 40. a) Limpieza electrolítica con sol'n de KOH al 25%w; b) enjuague con sol'n de HCl 1 M. (Foto de archivo).

2.5.4 Montaje de celda.

El montaje de la celda se realizó de acuerdo a la siguiente secuencia:

- Colocar el material de empaque sobre cada una de las bases de acrílico (base para cátodo y base para ánodo), ver Figura 41 a), b), c), d).
- Colocar la lámina perforada de acero inoxidable en la base para el ánodo, ver Figura 41 a), y colocación del soporte de acero inoxidable para la espuma de RVC sobre la base para el cátodo, Figura 41 b), c), d).

- 3) Colocar la espuma de RVC de 20 PPI sobre la base para el cátodo, Figura 41 b).
- Colocar de manera centrada la membrana de Nafion[©] sobre la placa perforada de acero inoxidable.
- 5) Unir las bases de acrílico una contra la otra a modo de filtro tipo prensa y colocar y apretar a tope los tornillos de soporte de la celda a modo de evitar fugas de gas o derrames de electrolito (Figura 42).
- 6) Atornillar a tope los racores en cada una de las bases de acrílico y realizar el acople con las mangueras de poliuretano hacia las probetas de vidrio (Figura 43).
- 7) Llenar con solución de KOH al 25% cada una de las probetas de vidrio, procurando que la solución inunde por completo el interior de la celda sin que existan espacios con aire.
- 8) Colocar los tapones de las probetas y realizar el montaje del cableado de la fuente de alimentación, así como la colocación del equipo de medición hacia la celda (Figura 44).



Figura 41. a) Lámina perforada de acero inoxidable y espumas de RVC, b) 20, c) 45 y d) 80 PPI, montadas sobre sus placas de acrílico. (Foto de archivo).

Éste mismo procedimiento se realizó para cada una de las espumas de RVC restantes (45 y 85 PPI). La Figura 45, muestra de manera esquemática, el desarmado y las partes que constituyen a la celda.



Figura 42. Celda armada. a) lado del ánodo y b) lado del cátodo. (Foto de archivo).



Figura 43. Montaje del sistema. Celda y probetas con sol'n de KOH al 25%.



Figura 44. Montaje de celda, fuente de alimentación y equipos de medición. (Foto de archivo).



Figura 45. Desarmado esquemático de la celda. a) tapas de acrílico, b) empaques de neopreno, c) ánodo de acero inoxidable, d) membrana de Nafion©, e) espuma de RVC (20, 45, 80 PPI), f) soporte de acero inoxidable para espumas de RVC.

2.6 Procedimiento experimental.

La fase experimental consistió de tres etapas. En la primera, se midió el tiempo en que tardan en producir 10 cm³ de gas hidrógeno cada una de las espumas propuestas (20, 45 y 80 PPI) a cuatro diferentes valores de densidades de corriente (1, 2, 3, y 4 A), registrando simultáneamente las lecturas del voltaje y temperatura de la celda. El tiempo promedio de operación de cada experimento para cada una de las espumas y amperajes aplicados fue de 10 minutos.

La medición del volumen de gas generado, se realizó utilizando una bureta de vidrio graduada invertida llena de agua, de tal modo que el gas producido, logre desplazar el agua contenida en la bureta. Cada lectura de tiempo, se realizó al observar 10 mL de agua desplazados por el gas.

Para cada una de las espumas y valores de amperaje aplicados, se realizaron 8 lecturas de tiempo, de las cuales, se obtuvo el promedio aritmético (\bar{x}) de acuerdo a la teoría de los promedios muestrales (Scheaffer & McClave, 1993). Los valores máximos y mínimos, así como los promedios de voltaje y amperaje aplicados, fueron obtenidos de manera automática mediante el equipo de medición instalado (multímetros marca ExTech, modelo 380281).

Durante la segunda etapa experimental, se tomó lectura de los valores del voltaje de celda, aplicando durante 10 minutos los mismos valores de corriente anteriores (1, 2, 3 y 4 A) respectivamente, a una temperatura de solución de 80° C.

En la tercera etapa, se utilizó únicamente la espuma de 80 PPI, a la cual, se le realizó una prueba de vida acelerada aplicándole una corriente de 4 amperes, durante una hora, con una temperatura de solución de 80° C.

Las tres etapas de la fase experimental, fueron llevadas a cabo en laboratorio, a una temperatura ambiente promedio de 23° C, y una presión reportada para la Cd. de México de 585 mmHg.

CAPITULO 3

Análisis de Resultados



Después de finalizada la fase experimental, se obtuvieron los valores necesarios para realizar el correspondiente análisis sobre el comportamiento de las espumas de RVC utilizadas a los tres diferentes grados de porosidad propuestos, 20, 45 y 80 PPI.

La Tabla 13, muestra el condensado de los valores que se obtuvieron de cada uno de los experimentos que se llevaron a cabo. Todos los datos se muestran en el Anexo 6.1.

Tabla 13	Tabla 13. Tiempo que tardan en producirse			
10 cm ³	10 cm 3 de H $_2$ con la espuma de 20 PPI, a 1			
amj	oere y ter	nperatura	a ambien	te.
t (seg.)	A (amperes)		V (volts)	
56.83	A _{max.}	1.127	V _{max.}	3.499
47.15	A _{min.}	0.83	V _{min.}	3.238
58.67	A _{prom.}	0.966	V _{prom.}	3.385
62.06				
58.73	T _{sol'n} (≌C)		2	3
63.05				
63.21	DC (A/cm^2)		0.0	083
67.33	t _{prom.} (seg.)		59.	.63

Al graficar esta serie de datos, se pueden observar los diferentes comportamientos que presentaron cada una de las espumas al ser sometidas a las diferentes condiciones de operación establecidas.

Uno de los principales comportamientos que destacan, es el del voltaje de celda, comparado contra la densidad de corriente aplicada. En la Gráfica 1, se puede observar que el voltaje de la celda es directamente proporcional a la DC aplicada, notándose un comportamiento prácticamente lineal para cada una de las espumas (20, 45 y 80 PPI).

No obstante, el comportamiento que hay entre cada una de las porosidades, difiere mucho entre cada una de ellas. Para las porosidades de 20 y 45 PPI, se observó que al aumentar el número de poros por pulgada (poros más pequeños), el voltaje de la celda disminuye, mientras que al utilizar la espuma de 80 PPI, el voltaje de la celda aumenta considerablemente, incluso muy por encima del voltaje de celda medido utilizando la espuma de 20 PPI.



Gráfica 1. Densidad de corriente contra voltaje de celda. Se observa el voltaje de celda medido para cada tamaño de poro.



Gráfica 2. Densidad de corriente contra voltaje de celda. Las líneas sólidas muestran el comportamiento a temperatura ambiente, mientras que las líneas punteadas muestran el comportamiento de la celda a 80°C
Éste mismo comportamiento del voltaje entre porosidades, se observa aun cuando se aumenta la temperatura de solución hasta los 80° C, con la diferencia de que a mayor temperatura de trabajo, el voltaje de la celda disminuye considerablemente para una misma DC. La Gráfica 2, muestra cómo el voltaje medido en la celda, es mucho menor cuando se trabaja a temperaturas de solución elevadas.

Esta temperatura de trabajo (80° C), se realizó aumentando la temperatura de la solución de KOH mediante una parrilla eléctrica. Sin embargo, dentro de la primera fase experimental, se notó que conforme se aumenta la DC sobre la celda, la solución de KOH sufría un considerable incremento de temperatura.

La Gráfica 3, muestra el comportamiento de la temperatura de la solución, respecto a la densidad de corriente aplicada en la celda para cada una de las espumas. Se puede ver como a medida que se aumenta la corriente de la celda, aumenta también la temperatura de forma prácticamente lineal para los tres casos, 20, 45 y 80 PPI.



Gráfica 3. Comportamiento de la temperatura de la solución de KOH @25%. Al aumentar la DC aumenta también la temperatura.

Otro aspecto a considerar, es el del tiempo de producción de hidrógeno. La Gráfica 4, muestra la relación que existe entre la DC aplicada a la celda, y el tiempo en que ésta tarda en producir 10 cm³ de gas hidrógeno. Podemos ver, cómo a medida que se aumenta la DC, el tiempo de producción de hidrógeno disminuye considerablemente. Es importante notar, que a diferencia de la temperatura de la solución, el comportamiento del tiempo no es de forma lineal, sino potencial. Dentro de la misma gráfica se muestra la ecuación que determina a la curva, y el valor del coeficiente de determinación (R²) que comprueba el comportamiento de la misma.



Gráfica 4. DC vs. tiempo necesario para producir 10cm³ de H₂. La línea punteada muestra el comportamiento potencial ideal o esperado de la curva.

Sin embargo, se puede apreciar un ligero punto de inflexión sobre las curvas, localizado aproximadamente a la altura de los 0.02 A/cm²; indicando un posible valor ideal de densidad de corriente de trabajo.

Una vez graficados los datos experimentales del tiempo de producción de hidrógeno, se puede determinar la eficiencia faradaica de la celda, al comparar los valores experimentales contra los valores teóricos de producción a las mismas condiciones de operación. La Gráfica 5, muestra la diferencia entre los valores de tiempo experimentales y los valores teóricos calculados para una celda que opera con un 100% de eficiencia.

De igual forma, con los datos experimentales de intensidad, tiempo de operación y voltaje de celda, se realizó el comparativo entre el valor teórico de la energía necesaria y la energía total consumida por la celda, obteniendo así el rendimiento energético del sistema, ver Gráfica 6.



Gráfica 5. Tiempo de producción de H2 con la espuma de 45 PPI a diferentes DC. La línea sólida, muestra los valores experimentales, mientras que la línea punteada muestra los valores para una eficiencia del 100%.



Gráfica 6. Eficiencia energética de la celda al utilizar espumas de RVC de 20, 45 y 80 PPI. La línea sólida, muestra los rendimientos cuando se trabaja a temperatura ambiente, mientras que la línea punteada muestra los rendimientos cuando se trabaja a 80° C.

Cabe mencionar, que durante la primera fase experimental, se pudo observar que la espuma de 80 PPI mostró cierto desprendimiento del material conforme se elevaba la DC sobre la celda, estos residuos de espuma se acumularon en el fondo de la probeta con la solución de KOH al 25%, ver Figura 46. Debido a esto, se decidió realizar la prueba de vida acelerada sobre la espuma de 80 PPI, con la finalidad de observar la resistencia del material al ser sometido a condiciones de trabajo más exigentes.



Figura 46. Probeta con sol'n de KOH @25% y 4 Amp. Se observan residuos de la espuma de 80 PPI en el fondo. (Foto de archivo)

Los resultados que se obtuvieron después de realizar la prueba de vida acelerada sobre la espuma de 80 PPI, muestran un marcado deterioro localizado sobre la cara de la espuma que estuvo en contacto directo con la membrana de Nafion©, principalmente en la parte inferior de la espuma, como se observa en la Figura 47.

Otro punto a considerar, es la variación de la velocidad de flujo de la solución de KOH dentro de la celda a una misma DC aplicada, pero con diferente grado de porosidad entre espumas. Durante la primera fase experimental, se pudo observar un considerable aumento de la turbulencia y el flujo de la solución conforme se disminuía el tamaño del poro de la espuma.



Figura 47. Espuma de 80 PPI después de la prueba de vida acelerada. 80°C, 4 A. durante una hora. Se observan zonas de la espuma con desprendimiento de material. (Foto de archivo)

Por último, se realizó una serie de imágenes con Microscopio Electrónico de Barrido de alta resolución (MEB)¹⁹ para poder determinar el nivel de deterioro que sufrió el material a nivel microscópico después de ser utilizado como cátodo para la producción de hidrógeno. Todas las micrografías fueron realizadas con un MEB marca JEOL©, Modelo 6701F.

Las micrografías se realizaron sobre las siguientes espumas:

- 45 PPI; nueva, después del lavado alcalino y antes de la fase experimental, ver Figura 48 a), b), c).
- 45 PPI; después de la primera fase experimental, sometida a 1, 2, 3 y 4 amperes durante 10 minutos de operación para cada intensidad de corriente, ver Figura 49 a), b), c).
- 80 PPI; después de la tercera fase experimental, sometida a 4 amperes de corriente y una temperatura de solución de 80° C, durante una hora, ver Figura 50 a), b), c).

¹⁹ Todas las micrografías, fueron realizadas con el apoyo del Dr. Héctor Javier Dorantes Rosales, encargado del área de microscopía DIMM-ESIQIE.



Figura 48. Micrografías MEB de espuma de 45 PPI antes de experimentación. (Imágenes de archivo)



a) Espuma de 45 PPI, después de experimento, (50x)

b) Espuma de 45 PPI, después de experimento, (200x)

c) Espuma de 45 PPI, después de experimento, (500x)

Figura 49. Micrografías MEB de espuma de 45 PPI después de experimentación. Se pueden observar residuos de KOH a lo largo de toda la superficie del electrodo. (Imágenes de archivo)



a) Espuma de 80 PPI, después de experimento, (50x)

b) Espuma de 80 PPI, después de experimento, (200x)

c) Espuma de 80 PPI, después de experimento, (500x)

Figura 50. Micrografías MEB de espuma de 80 PPI después de prueba de vida acelerada. Se pueden observar residuos de KOH a lo largo de toda la superficie del electrodo, además de algunas fracturas en el material (Imágenes de archivo)

En la Figura 48 a), b) y c), se puede observar claramente que la superficie del material no presenta ningún tipo de agregado, resto de suciedad, o algún tipo de residuo después de haber realizado el lavado alcalino; mostrando a la par, que éste proceso no generó ningún tipo de deterioro o alteración sobre la superficie lisa del material.

La Figura 49 a), b) y c), muestra las micrografías realizadas a la espuma de 45 PPI después de haber sido utilizada en la fase experimental. En ella, se pueden observar pequeños residuos de KOH depositados sobre toda la superficie del material; no obstante, no es posible apreciar ningún otro tipo de residuo o daño ocasionado durante su uso.

Éste mismo tipo de residuos, se observan sobre la superficie de la espuma de 80 PPI pero en una menor cantidad, ver Figura 50 a), b) y c). Además, es posible apreciar algunas fisuras o fracturas sobre la superficie del material, ver Figura 50 c); sin embargo, no existe ningún indicio que nos indique que estas fisuras hayan sido ocasionadas por un ataque químico sobre la superficie del material.

Para la identificación de la composición química de los residuos encontrados sobre la superficie de las espumas de 45 y 80 PPI, se utilizó el programa "INCA©" de *Oxford Instruments*. En la Figura 51, el punto "2" señala parte de los residuos depositados sobre la superficie del material, mientras que le punto "3", muestra únicamente la superficie del material base.



Figura 51. Micrografía de la espuma de 80 PPI después de su uso. Punto 2 y 3, muestran la composición química de la zona donde se encuentran localizados.

La Gráfica 7, muestra la composición química del residuo señalado con el punto 2 en la Figura 51, indicándonos que se trata de restos de KOH provenientes del electrolito utilizado; mientras que la Gráfica 8, muestra la composición química del material base de la espuma, en este caso Carbón Vítreo Reticulado.



Gráfica 7. Composición química del residuo depositado sobre la superficie de la espuma de 80 PPI.



Gráfica 8. Composición química del material base de la espuma de 80 PPI.

Éste mismo análisis se realizó sobre diferentes puntos de las espumas de 45 y 80 PPI; los resultados obtenidos fueron en todos los casos similares.

CAPITULO 4 Conclusiones



A lo largo de este trabajo, se habló sobre la importancia del hidrógeno y las principales formas de producción del mismo aunando en la producción de éste a partir de la electrólisis alcalina del agua. Se explicó también, como éste método de producción puede ser mejorado al implementar nuevas tecnologías y/o materiales que permitan mejorar los rendimientos de producción de éste gas.

Por lo tanto, después de haber finalizado el análisis de los resultados obtenidos durante la fase experimental, como primera conclusión se puede decir que, para el caso de una celda electrolítica alcalina que utilice espumas de RVC como material base en los cátodos, las condiciones de operación óptimas para la producción de hidrógeno a partir de la electrólisis del agua, son con una solución de KOH al 25%, una temperatura de trabajo de 80° C, y una densidad de corriente no mayor de 200 A/m².

El siguiente factor a considerar, es la excelente resistencia química y térmica que las espumas de RVC tienen frente a soluciones de KOH y temperaturas elevadas, además de ser un material que puede fabricarse en diferentes formas y tamaños, permitiendo realizar el escalamiento de los diseños de una manera mucho más sencilla. Además, debido a su elevada área de superficie por unidad de volumen, las espumas de RVC pueden disminuir el tamaño de los electrolizadores hasta en un 65%; de la misma forma, una espuma de RVC es hasta 94% más ligera que un electrodo de acero inoxidable con la misma área de superficie, lo que implicaría una considerable disminución en el peso de los equipos.

Es muy importante tener en cuenta todas estas características, ya que de ellas dependerá en gran medida el diseño y capacidades del electrolizador. Para este trabajo, se consideraron principalmente: la fragilidad del material, la correcta entrada y salida de electrolito y gases generados, que existiera una buena conexión eléctrica entre los electrodos y la fuente de alimentación, además de un fácil montado y desarmado de la celda. Esto permitió realizar las pruebas necesarias con todas las espumas de RVC propuestas a sus diferentes grados de porosidad, logrando obtener así los datos necesarios para su posterior análisis y evaluación.

De las espumas de RVC utilizadas, la que presentó un mejor desempeño es la de 45 PPI en comparación con la de 20 y 80 PPI. Éste grado de porosidad, permite trabajar a las condiciones de operación antes mencionadas, ofreciendo buenos rendimientos en la producción de hidrógeno sin

que se presente algún tipo de deterioro o daño sobre el material, como el que se produjo sobre la espuma de 80 PPI.

Éste deterioro observado en las micrografías, pudo originarse por la sobre presión generada por el gas atrapado en el material debido al tamaño de poro tan pequeño. Al haber una mayor producción de gas pero con un tamaño de poro que impide su libre salida, se genera una presión que debilita al material, ocasionando que éste se fracture. Esta misma particularidad, puede generar un aumento en la resistencia óhmica del sistema, lo que explica a grandes rasgos el porqué del aumento del voltaje de celda cuando se utiliza la espuma de 80 PPI en comparación con las espumas de 20 y 45 PPI.

De manera general, las eficiencias que se obtuvieron con el uso de las espumas de RVC durante toda la fase experimental, resultan ser muy similares en comparación con la eficiencia reportada por algunos electrolizadores comerciales, que utilizan acero inoxidable como material base para sus electrodos, y que trabajan a condiciones similares de operación.

Por último, las espumas de RVC también pueden llegar a ser utilizadas como soporte para prácticamente cualquier tipo de material o catalizador, como el platino o níquel, lo que aumentaría su ya elevada capacidad de producción de hidrógeno, además de ofrecer la resistencia química y física necesaria para trabajar con otro tipo de electrolitos y/o a condiciones más severas de operación.

Sumando a esto, las numerosas ventajas y características descritas anteriormente, las espumas de RVC ofrecen una excelente alternativa de material base para la producción de gas hidrógeno a partir de la electrólisis del agua.

BIBLIOGRAFÍA

- Abuin, G. C., & et.al. (2011). *Desarrollo de membranas para pilas de combustible y electrolizadores.* Recuperado el 2013, de Instituto Nacional de Tecnología Industrial: http://www.inti.gob.ar/encuentros_11/pdf/libro_primavera_2011.pdf
- Arxer Ribas, M. d. (2010). Preparando la economía del hidrógeno: Infraestructuras de distribución y repostado a vehículos. En M. Á. Laborde, & F. Rubiera González (Edits.), La energía del Hidrógeno. Buenos Aires: CYTED.
- Asimov, I. (1993). La búsqueda de los elementos, Desde la antigua concepción de la tierra, el agua, el aire y el fuego como principios elementales hasta el universo de las partículas subatómicas. (L. Cortina, Trad., & P. Barrios, Recopilador) RBA Editores Biblioteca de Divulgación Científica.
- Bard, A. J., & Stratmann, M. (2007). *Encyclopedia of Electrochemistry* (Vol. V). (D. D. Macdonald, & P. Schmuki, Edits.) Alemania: Wiley-VCH.
- Ben Pendones, R. (2010). Producción de H2 mediante electrólisis a partir de renovables. En M. Á. Laborde, & F. Rubiera González (Edits.), *La energía del Hidrógeno*. Buenos Aires: CYTED.
- Benitez Aguirre, H. (1965). *Aplicación de los agentes tensoactivos a los procesos electrolíticos.* Tesis, I.P.N., Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, México, D.F.
- Braun, M. (1978). Brown Boveri Electrolyzers today and in the near future. En S. Srinivasan, & F.
 Salzano (Edits.), *Proceedings of the Symposium on Industrial Water Electrolysis*. Princeton: The Electrochemical Society, INC.
- Briceño Bueno, Y. (2010). Aplicaciones del hidrógeno: Estacionaria, transporte y portátil. En M. Á. Laborde, & F. Rubiera González (Edits.), *La energía del Hidrógeno*. Buenos Aires: CYTED.
- Christiansen, K., & Grundt, T. (1978). Large Scale Hydrogen Production. En S. Srinivasan, & F. Salzano (Edits.), *Proceedings of the Symposium on Industrial Water Electrolysis.* Princeton: The Electrochemical Society, INC.
- Delgado Martín, A. (2005). *Refrigeración de alternadores con hidrógeno producido mediante electrolizadores tipo PEM*. (U. d. Rioja, Ed.) Recuperado el 2012, de Dialnet: http://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=1155979
- Fernández, A., & Gamboa, S. (2010). La energía solar como combustible para mover al mundo. En Energías Renovables, 25 Años de la UNAM en Temixco. México: Centro de Investigación en Energía.
- Fernando Mariño, F., & Ayastuy, J. L. (2010). Purificación de Hidrógeno para pilas de combustible PEM: Procesos WGS y CO-PROX. En M. Á. Laborde, & F. Rubiera González (Edits.), La energía del Hidrógeno. Buenos Aires: CYTED.

- Frías Ferrer, Á., González García, J., Jover, J. C., Marchante Rodríguez, S., Montiel Leguey, V., &
 Aldaz Riera, A. (2002). *Caracterización de un reactor electroquímico filtro prensa comercial*.
 Recuperado el noviembre de 2012, de Repositorio Institucional de la Universidad de
 Alicante: http://hdl.handle.net/10045/8434
- García Peña, F. (2010). Producción de hidrógeno de gasificación. En M. Á. Laborde, & F. Rubiera González (Edits.), *La energía del Hidrógeno*. Buenos Aires: CYTED.
- Giuffre, L., Spaziante, P. M., & Antonio, N. (1978). Diaphragms and membranes for the production of hydrogen by electrolysis of alkaline and sulphuric acid solutions. En S. Srinivasan, & F. Salzano (Edits.), *Proceedings of the Symposium on Industrial Water Electrolysis*. Princeton: The Electrochemical Society, INC.
- Gutiérrez Jodra, L. (2005). *El hidrógeno, Combustible del Futuro.* Recuperado el 2013, de Real Academia de Ciencias: http://www.rac.es/ficheros/doc/00447.pdf
- Gutiérrez O., M. A., Y. Rojas, N., & Moreno, J. C. (2010). Evaluación de electro catalizadores para la producción de hidrógeno a partir de electrólisis de agua. Recuperado el 2012, de Universidad NAcional de Colombia:
 http://www.ing.unal.edu.co/grupos/calidad_aire/doc/eventos/xsmh187.pdf
- Hamann, C. H., Hamnett, A., & WolfViel, S. (2007). *Electrochemistry* (segunda ed.). Weinheim: Wiley-VCH.
- Haney Carr, J. (2009). *Chrysotile SEM photo*. Recuperado el Diciembre de 2012, de Wikimedia Commons: http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Chrysotile_SEM_photo.jpg
- Heinz Hamann, C. (2007). Electrowinning of Other inorganic compounds. En A. Bard, & M. Stratmann, *Encyclopedia of Electrochemistry* (Vol. V). Weinheim, Alemania: Wiley-VCH.
- Hine, F. (1985). *Electrode processes and Electrochemical engineering*. New York and London: Plenum Press.
- Iglesias, R., & Felipe, M. (10 de 2003). Estudio teórico y experimental sobre la producción de hidrógeno electrolítico a partirde energía solar fotovoltaica: diseño, operación y evaluación de una planta piloto de producción de hidrógeno electrolítico de 1,2 NM3 H2/h. Recuperado el 13 de 11 de 2012, de http://fondosdigitales.us.es/media/thesis/108/DT258.pdf
- Junyent Guinart, E. (Noviembre de 2011). *Hidrógeno: Estudio de sus propiedades y diseño de una planta de licuado.* Recuperado el 2013, de http://hdl.handle.net/2099.1/13884
- Jüttner, K. (2007). Technical scale of electrochemistry. En A. Bard, & M. Stratmann, *Encyclopedia of Electrochemistry* (Vol. V). Weinheim, Alemania: Wiley-VCH.

King, F. (1992). El aluminio y sus aleaciones. México: Limusa.

- Kissel, G., Kulesa, F., Davidson, C., & Srinivasan, S. (1978). Selection and evaluation of materials for advanced alkaline water electrolyzers. En S. Srinivasan, & F. Salzano (Edits.), *Proceedings* of the Symposium on Industrial Water Electrolysis. Princeton: The Electrochemical Society, INC.
- Knigge, D., Kaur, P., & Swain, G. M. (2007). Recent Trends in chemically Modified sp2 and sp3
 bonded carbon electrodes. En A. J. Bard, M. Stratmann, M. Fujihira, & I. Rubinstein (Edits.),
 Encyclopedia of Electrochemistry (Vol. X). Weinheim, Alemania: Wiley-VCH.
- Laborde, M. Á. (2010). El hidrógeno: un combustible alternativo y limpio. En M. Á. Laborde, & F. Rubiera González (Edits.), *La energía del Hidrógeno*. Buenos Aires: CYTED.
- Lavorante, M., Munaro, R., Franco, J., Fasoli, H., & Sanguinetti, A. (2011). *Estudio de la influencia de la microestructura superficial del acero inoxidable 316L para ser utilizado como material de electrodo para electrolizadores bipolares alcalinos en la producción de hidrógeno*. Recuperado el 2012, de Comisión Nacional de Energía Atómica: http://www2.cab.cnea.gov.ar/ieds/hyfusen_2011/extras/trabajos/01-107.pdf
- Linares Hurtado, J. I., & Moratilla Soria, B. Y. (2007). *El hidrógeno y la energía: Análisis de situación y prospectiva de nuevas tecnologías energéticas.* (A. N. ICAI, Ed.) Recuperado el 2013, de Colegio Nacional de Ingenieros del ICAI: https://www.icai.es/contenidos/contenido_fichero.php?contenido=817
- Lobo, V. (1989). Handbook of electrolyte solutions (Vol. A). Amsterdam: Elsevier.
- López Ramírez, J. R. (2009). *Modelo dinámico de un electrolizador alcalino*. Recuperado el 08 de 2012, de http://bibing.us.es/proyectos/abreproy/4703/
- M.S. El-Deab, M., & Saleh, M. M. (noviembre de 2003). Electrocatalytic production of hydrogen on reticulated vitreous carbon. *International Journal of Hydrogen Energy, 28(11)*, 1199–1206. ELSEVIER.
- Marimon Massoni, B. (septiembre de 2011). *Encarnación 2.0: Hidrógeno como vector energético, teoría y práctica.* Recuperado el 2013, de http://hdl.handle.net/2099.1/13729
- Mariño, F., & Ayastuy, J. L. (2010). Purificación de Hidrógeno para pilas de combustible PEM: Procesos WGS y CO-PROX. En *La energía del Hidrógeno*. Buenos Aires: CYTED.
- Mazini, F. (2010). Historia del futuro. En *Energías Renovables, 25 años de la UNAM en Temixco.* Centro de Investigación en Energía.
- Mendoza Zegarra, M. (s.f.). *Hidrógeno: La energía del futuro*. Recuperado el Mayo de 2013, de http://www.minpetel.com/proyectos/hidrogeno/HidrogenoEnergiaFuturo.pdf

- Montes, M. J., Abánades, A., & Martínez-Val, J. (s.f.). *Producción de Hidrógeno a partir de energía solar.* (U. Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales, Ed.) Recuperado el 2013, de Energía sostenible: http://www.energiasostenible.net/DVD/H2solar.pdf
- Moran, P. J., & Stoner, G. E. (1978). Energy losses occurring in alkaline electrolyzers. En S.
 Srinivasan, & F. Salzano (Edits.), *Proceedings of the Symposium on Industrial Water Electrolysis.* Princeton: The Electrochemical Society, INC.
- Murray, J., Laskin, J., & Kincaide, W. (1978). The single irriguous approach to water electrolysis. En
 S. Srinivasan, & F. Salzano (Edits.), *Proceedings of the Symposium on Industrial Water Electrolysis.* Princeton: The Electrochemical Society, INC.
- Nidola, A. (1978). Electrolytic production of hydrogen from alkaline solutions, active electrodes for KOH electrolysis. En S. Srinivasan, & F. Salzano (Edits.), *Proceedings of the Symposium on Industrial Water Electrolysis.* Princeton: The Electrochemical Society, INC.
- Peña, M. A. (2010). Realidades y Expectativas de la economía del Hidrógeno. En M. Á. Laborde, & F. Rubiera González (Edits.), *La energía del Hidrógeno.* Buenos Aires: CYTED.
- Piacente, P. J. (17 de mayo de 2010). *Nuevo sistema para producir y almacenar hidrógeno a partir de la energía solar*. Recuperado el julio de 2013, de Tendencias21.net: http://www.tendencias21.net/Nuevo-sistema-para-producir-y-almacenar-hidrogeno-a-partir-de-la-energia-solar_a4447.html
- Pletcher, D. (1998). Un primer curso de procesos electródicos. (J. Gonzalez García, & V. Montiel Leguey, Trads.) España: Club Universitario.
- Prigent, M., Mas, L., & Verillon, F. (1978). Electrocatalysis in high-performance alkaline water electrolysis. En S. Srinivasan, & F. Salzano (Edits.), *Proceedings of the Symposium on Industrial Water Electrolysis.* Princeton: The Electrochemical Society, INC.
- Rosa Iglesia, M. F. (10 de 2003). Estudio teórico y experimental sobre la producción de hidrógeno electrolítico a partirde energía solar fotovoltaica: diseño, operación y evaluación de una planta piloto de producción de hidrógeno electrolítico de 1,2 NM3 H2/h. Recuperado el 13 de 11 de 2012, de http://fondosdigitales.us.es/media/thesis/108/DT258.pdf
- Rozo Q., S. M., & Tibaquirá G., J. E. (2007). Celdas de combustible tipo membrana de intercambio protónico. *Scientia Et Technica, XIII*(37), 279-283.
- Rubio, L. A. (1953). Electroquímica, aplicaciones. Madrid: Técnicos, S.A.
- Russell, J. (1978). Design and development of solid polymer electrolyte water electrolyzers for large scale hydrogen generation. En S. Srinivasan, & F. Salzano (Edits.), *Proceedings of the Symposium on Industrial Water Electrolysis*. Princeton: The Electrochemical Society, INC.

- Scheaffer, R., & McClave, J. (1993). *Probabilidad y Estadística para Ingeniería*. México: Grupo Ed. Iberoamérica.
- Serrano García, J. A., & Muciño, D. (s.f.). Producción de hidrógeno por electrólisis del agua con energía eoloeléctrica. (UNAM, Ed.) Recuperado el 2012, de http://es.scribd.com/doc/2260722/ProduccionH2enlaventa
- Smith, B., Szyniszewski, S., Hajjar, J., Schafer, B., & Arwade, S. (2011). Steel foam for structures: A review of applications, manufacturing and. Recuperado el 2013, de Steel Foam: www.steelfoam.org/steelfoam_review.pdf
- Soriano Sastre, I. (2010). *Aplicación de la energía eólica para la producción de hidrógeno mediante electrólisis.* Recuperado el 11 de 2012, de http://hdl.handle.net/2099.1/9527
- Tilak, B., Lu, P., Colman, J., & Srinivasan, S. (1981). Electrolytic Production of Hydrogen. En J.
 Bockris (Ed.), *Comprehensive Treatise of Electrochemistry* (Vol. II). New York and London:
 Plenum Press.
- Tseung, A., Jasem, S., & Mahmood, M. (1978). Oxygen evolution on porous semiconducting oxide electrodes. En S. Srinivasan, & F. Salzano (Edits.), *Proceedings of the Symposium on Industrial Water Electrolysis*. Princeton: The Electrochemical Society, INC.
- Walsh, F. (1999). *Un primer curso de Ingeniería Electroquímica*. (J. Gonzalez García, & V. Montiel Leguey, Trads.) España: Club Universitario.
- Wang, J., Zhong, H.-x., Qin, Y.-l., & Zhang, X.-b. (Abril de 2013). An efficient three-dimensional oxygen evolution electrode. *Angewandte Chemie*(52), 5248-5253. WILEY.
- Wendt, H. (1990). *Electrochemical Hydrogen Technologies, Electrochemical Production and combustion of hydrogen*. Amsterdam: ELSEVIER.
- Yaffe, M., & Murray, J. (1978). Aqueous caustic electrolyzers at high temperatures. En S. Srinivasan,
 & F. Salzano (Edits.), *Proceedings of the Symposium on Industrial Water Electrolysis*.
 Princeton: The Electrochemical Society, INC.
- Yndurain, F. (2005). *Energía: Presente y futuro de las diversas tecnologías*. Recuperado el 10 de 2012, de http://www.academiaeuropea.org/pdf/energia_presente_y_futuro_de_las_diversas_tecnologias.pdf

Sitios Web

Ariema. (s.f.). Recuperado el 2013, de http://www.ariema.com/

ERG Aerospace Corporation. (2011). Recuperado el 2012, de http://www.ergaerospace.com/about-us.htm Goodfellow. (2008). Recuperado el 2012, de

http://www.goodfellow.com/catalogue/GFCat4I.php?ewd_token=755YfE9EgDnTq608RpD vYzFWfFhKbx&n=Wm7WKbt3bd0vwQmq9TUGPCjFHSrgXA&ewd_urlNo=GFCat411&Catite =FE243825&CatSearNum=3

H2 Planet. (noviembre de 2012). Recuperado el 10 de 2012, de http://www.h2planet.eu/esp/*SMC Corporation*. (2011). Recuperado el 2012, de http://www.smc.com.mx/digital-catalog/

NAfion Store. (noviembre de 2012). Recuperado el 2012, de http://www.nafionstore.com/

The K.R. Reynolds Company. (2011). Recuperado el 2012, de www.krreynoldscompany.com/category-s/57.htm

ANEXOS

6.1 Datos experimentales.

t(seg.)	A (amp.)		V (volts)		t(seg.)	A (amp.)		V (volts)	
56.83	A _{max.}	1.127	V _{max.}	3.499	20.79	A _{max.}	2.578	V _{max.}	4.95
47.15	A _{min.}	0.83	V _{min.}	3.238	24.85	A _{min.}	1.767	$V_{\text{min.}}$	4.39
58.67	A _{prom.}	0.966	V _{prom.}	3.385	23.55	A _{prom.}	2.348	V _{prom.}	4.56
62.06					24.12				
58.73	T _{sol'n} (≌C)		23		24.68	Ts	_{ol'n} (ºC)		26
63.05	· · ·				25.95				
63.21	D.C. (A/cm^2) 0.00		.008	26.91	D.C. (A/cm^2)		0.020		
67.33	t _{prom.} (seg.)		59.63		26.84	t _{prom.} (seg.)		24.71	

Espuma de RVC - 20 PPI

t(seg.)	A (amp.)		V (volts)		t(seg.)	A (amp.)		V (volts)	
18.83	A _{max.}	3.514	V _{max.}	5.56	12.99	A _{max.}	4.7	V _{max.}	6.15
18.84	A _{min.}	2.275	V _{min.}	4.79	13.63	A _{min.}	3.8	V _{min.}	5.43
18.33	A _{prom.}	3.065	V _{prom.}	5.04	13.55	A _{prom.}	4.14	V _{prom.}	5.75
18.68					13.26				
17.92	T,	_{sol'n} (ºC)	28.5		13.23	T _{sol'n} (≌C)		32	
20.63					14.15				
19.71	D.C. (A/cm^2)		0.026		14.03	D.C. (A/cm^2)		0.036	
19.68	t _{prom.} (seg.)		19.08		14.77	t _{prom.} (seg.)		13.70	

Espuma RVC – 20 PPI en solución @ 80ºC							
Α	v	D.C.					
1.05	2.518	0.009					
2.39	3.32	0.021					
3.065	3.73	0.026					
4.14	4.24	0.036					

t(seg.)	A (amp.)		V (volts)		t(seg.)	A (amp.)		V (volts)	
55.02	A _{max.}	1.121	V _{max.}	3.337	25.54	A _{max.}	2.288	V _{max.}	4.5
54.49	A _{min.}	0.884	V _{min.}	3.168	27.16	A _{min.}	1.635	$V_{\text{min.}}$	4.03
57.22	A _{prom.}	1.012	V _{prom.}	3.264	26.59	A _{prom.}	2.115	V _{prom.}	4.17
57.22					26.43				
58.19	T _{sol'n} (ºC)		23		26.85	T _{sol'n} (≌C)		26.5	
58.41					27.61				
58.09	D.C. (A/cm^2)		0.009		28.34	D.C. (A/cm^2)		0.018	
58.2	t _{prom.} (seg.)		57.11		28.03	t _{prom.} (seg.)		27.07	

Espuma de RVC - 45 PPI

t(seg.)	A (amp.)		V (volts)		t(seg.)	A (amp.)		V (volts)	
16.76	A _{max.}	3.33	$V_{\text{max.}}$	5.05	12.5	A _{max.}	4.45	V _{max.}	5.67
17.4	A _{min.}	2.944	$V_{\text{min.}}$	4.78	13	A _{min.}	3.86	$V_{\text{min.}}$	5.33
17.89	A _{prom.}	3.145	V _{prom.}	4.9	13.39	A _{prom.}	4.2	V _{prom.}	5.48
17.9					12.69				
18.37	T _{sol'n} (≌C)		29		13.84	T _{sol'n} (≌C)		33	
18.6					13.58				
18.46	D.C.	D.C. (A/cm^2)		0.027		D.C. (A/cm^2)		0.036	
18.86	t _{prom.} (seg.)		18.03		14.22	t _{prom.} (seg.)		13.37	

Espuma RVC – 45 PPI en solución @ 80ºC							
А	v	D.C.					
1.012	2.48	0.009					
2.115	3.152	0.018					
3.145	3.77	0.027					
4.2	4.14	0.036					

t(seg.)	A (amp.)		V (volts)		t(seg.)	A (amp.)		V (volts)	
52.73	A _{max.}	1.065	$V_{\text{max.}}$	3.81	25.46	A _{max.}	2.358	V _{max.}	5.2
55.64	A _{min.}	0.888	V _{min.}	3.62	25.26	A _{min.}	2.012	$V_{\text{min.}}$	4.84
56.22	A _{prom.}	0.979	V _{prom.}	3.731	25.22	A _{prom.}	2.184	V _{prom.}	5.01
58.29					25.52				
59.57	T _{sol'n} (ºC)		23		26.36	T _{sol'n} (≌C)		27	
60.98					27.32				
62.98	D.C. (A/cm^2)		0.008		27.68	D.C. (A/cm^2)		0.019	
62.8	t _{prom.} (seg.)		58.65		27.78	t _{prom.} (seg.)		26.33	

Espuma de RVC - 80 PPI

t(seg.)	A (amp.)		V (volts)		t(seg.)	A (amp.)		V (volts)	
16.78	A _{max.}	3.456	$V_{\text{max.}}$	6.13	11.84	A _{max.}	4.94	V _{max.}	7.51
17.17	A _{min.}	2.813	$V_{\text{min.}}$	5.36	12.23	A _{min.}	3.69	$V_{\text{min.}}$	6.77
17.45	A _{prom.}	3.166	V _{prom.}	5.89	12.37	A _{prom.}	4.34	V _{prom.}	7.09
17.98					13.19				
18.57	T,	_{ol'n} (≌C)	31		13.13	T _{sol'n} (≌C)		34.5	
18.98					13.45				
18.65	D.C. (A/cm^2)		0.027		13.97	D.C. (A/cm^2)		0.037	
19.57	t _{prom.} (seg.)		18.14		14.15	t _{prom.} (seg.)		13.04	

Espuma RVC – 80 PPI en solución @ 80ºC							
Α	v	D.C.					
0.979	2.759	0.008					
2.184	3.768	0.019					
3.166	4.63	0.027					
4.34	5.42	0.037					

6.2 Dimensiones de celda.









Anexos