

**MODELADO Y SIMULACIÓN DE UNA CELDA DE COMBUSTIBLE
REVERSIBLE DE MEMBRANA POLIMÉRICA PARA LA PRODUCCIÓN DE
HIDRÓGENO**



NICOLÁS SEBASTIÁN CASTELLANOS TAMAYO

MICHEL OMAR MOLINA OZUNA

**UNIVERSIDAD DE CARTAGENA
FACULTAD DE INGENIERIA
PROGRAMA DE INGENIERIA QUIMICA
CARTAGENA DE INDIAS D.T. y C**

2013

**MODELADO Y SIMULACIÓN DE UNA CELDA DE COMBUSTIBLE
REVERSIBLE DE MEMBRANA POLIMÉRICA PARA LA PRODUCCIÓN DE
HIDRÓGENO**

NICOLÁS SEBASTIÁN CASTELLANOS TAMAYO

MICHEL OMAR MOLINA OZUNA

Proyecto de Grado como requisito para optar al título de Ingeniero Químico

Director

ÁLVARO REALPE JIMÉNEZ, Ph.D.

Grupo de Investigación de Modelación de Partículas y Procesos

Línea de Investigación: Energía Renovable

UNIVERSIDAD DE CARTAGENA

FACULTAD DE INGENIERIA

PROGRAMA DE INGENIERIA QUIMICA

CARTAGENA DE INDIAS D.T. y C.

2013

Nota de aceptación:

Firma del presidente del jurado

Firma del jurado

Firma del jurado

Cartagena de Indias D.T. y C 12 de agosto de 2013

DEDICATORIA

A Dios

Por brindarme la oportunidad de vivir y permitirme llegar a este instante de mi vida al darme salud y sabiduría para lograr mis objetivos, por colocar en mi camino a aquellas personas que han sido mi apoyo y compañía durante esta extraordinaria experiencia llamada estudio.

A mis padres

Por quererme mucho y apoyarme en todo momento, por la motivación constante que me dan para superar todas las metas propuestas. A ustedes gracias por brindarme una carrera para mi futuro.

Michel Omar Molina Ozuna

DEDICATORIA

A Dios

Por darme la oportunidad de haber tenido una muy buena educación, y la fuerza y la posibilidad de enfrentarme al reto de realizar una carrera profesional; por llenarme de fuerza, fe y sabiduría en todos esos momentos en donde pensé que no podía más, le doy gracias por darme los medios para afrontar esta etapa que estoy a punto de culminar, para él toda la gloria, mi vida y mis logros.

A mi Familia

A mis padres por darme el apoyo moral y económico para poder afrontar este reto, por acompañarme en los momentos de alegría y tristeza y por siempre estar dispuestos a darme un consejo cuando fuese necesario, a mi madre Sandra Tamayo Medina un agradecimiento especial por todo su amor cariño y sacrificio por sacarme adelante, y apoyarme en esta etapa de mi vida que estoy a punto de culminar.

A mis Amistades

Por su apoyo incondicional en esos momentos en donde sin ellos, las cosas hubiesen sido muy diferentes, Mari, Aarón, Jennifer, Leonardo, mis más profundos agradecimientos por esas tardes, noches y días de sincera amistad.

Nicolás Sebastián Castellanos Tamayo

AGRADECIMIENTOS

Después de culminar esta hermosa etapa de nuestras vidas, que representó múltiples incertidumbres, disgustos, desafíos y aprendizajes, queremos expresar nuestro más sincero agradecimiento a todas aquellas personas que fueron parte fundamental durante el periodo de estudio.

A la Universidad de Cartagena por habernos permitido llevar a cabo nuestros estudios de pregrado y el uso de sus instalaciones para el desarrollo de nuestra tesis.

Al profesor Álvaro Realpe Jiménez, por darnos la oportunidad de participar en esta investigación, además por su paciencia, disposición y deseo de contribuir en nuestro aprendizaje, no solo académico sino también personal.

A las profesoras María Teresa Acevedo Morantes y Adriana Patricia Herrera Barros por su papel como evaluadoras de esta tesis, que gracias a sus sugerencias ayudaron a contribuir al mejoramiento de nuestro trabajo.

A nuestros amigos y compañeros de estudio, quienes nos escucharon y aconsejaron durante todo el periodo de estudio y desarrollo de nuestra tesis.

Y por último a todas aquellas personas que estuvieron presentes de una u otra forma, y que hicieron posible que esta ardua tarea fuera una realidad.

CONTENIDO

	Pág.
RESUMEN.....	7
ABSTRACT.....	14
NOMENCLATURA.....	15
INTRODUCCIÓN.....	157
1. HIPÓTESIS.....	199
2. OBJETIVOS.....	20
2.1. OBJETIVO GENERAL.....	20
2.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS.....	20
3. ALCANCE DE LA INVESTIGACIÓN.....	221
4. MARCO DE REFERENCIA.....	222
4.1. ANTECEDENTES.....	222
4.2 ESTADO DEL ARTE.....	244
4.3 MARCO TEÓRICO.....	277
4.3.1 Electrólisis del agua.....	277
4.3.2 Celda de Combustible.....	277
4.3.3 Electrolizador.....	288
4.3.4 Electrodo.....	288
4.3.5 Electrolitos.....	30
4.3.6 Irreversibilidades o Sobrevoltajes.....	30
4.3.7 Tipos de Celda de Combustible.....	322
4.3.8. Celdas de Combustible de Membrana Polimérica.....	333
4.3.9 Celdas de Combustible Unificada Reversible (URFC).....	344
4.3.3.1 Ecuación de Nerst.....	366
5. METODOLOGIA.....	377
5.1 TIPO DE INVESTIGACIÓN.....	377
5.2 RECOLECCIÓN DE INFORMACIÓN.....	377
5.2.1 Fuentes de información primaria.....	377

5.2.2 Fuentes de información secundaria.....	377
5.3 VARIABLES	388
5.4. DISEÑO EXPERIMENTAL	388
5.5 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	40
5.5.1 Determinación de los límites de operación	41
5.5.2. Adecuación de los tanques de almacenamiento	42
5.5.3 Humidificación de la membrana de la celda de combustible.....	433
5.5.4 Medición de la tasa de generación de hidrógeno	433
5.5.5 Elaboración de un algoritmo de simulación.....	444
5.6 PLANTEAMIENTO DEL MODELO MATEMATICO	444
5.6.1 Planteamiento modelo termodinámico.....	455
5.6.2 Planteamiento del modelo eléctrico	466
5.6.3 Calculo de caudales de proceso.....	477
6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	499
6.1 ASUNCIONES DEL MODELO	499
6.2. MODELO ELECTROQUIMICO	50
6.3 MODELO DE PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO	599
6.4 DATOS EXPERIMENTALES OBTENIDOS PARA LA VALIDACIÓN DEL MODELO	61
6.5 VALIDACIÓN DEL MODELO ELECTROQUÍMICO	62
6.6 VALIDACIÓN DEL MODELO DE PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO	72
7. CONCLUSIONES	799
8. RECOMENDACIONES	81
9. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.....	82
ANEXOS	86

INDICE DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Tipos de celdas de combustible con electrolitos de diferente naturaleza.....	32
Tabla 2. Tipos de variables identificadas en el desarrollo de la investigación	38
Tabla 3. Niveles y factores utilizados en el diseño experimental aplicado en la celda de combustible.....	39
Tabla 4. Niveles y factores utilizados en el diseño experimental aplicado a la simulación del modelo electroquímico	39
Tabla 5. Niveles y factores utilizados en el diseño experimental aplicado a la simulación del modelo matemático de producción de hidrógeno.....	40
Tabla 6. Entalpías y Entropías de formación de reactivos y productos en una celda de combustible en modo reversible a 25°C y 1 bar.....	51
Tabla 7. Valores de los coeficientes de las ecuaciones (22) y (23).....	52
Tabla 8 . Semireacción en los electrodos de una celda electrolítica de agua PEM.....	53
Tabla 9 . Descripción de ecuaciones del submodelo electroquímico.....	58
Tabla 10. Datos experimentales tomados a partir de las pruebas realizadas en la celda de combustible	61
Tabla 11. Análisis de varianza para voltaje de la celda	69
Tabla 12. Análisis de varianza para tasa de producción de hidrógeno	75

INDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Esquema general de una celda PEM.....	34
Figura 2. Esquema de un sistema URFC para la producción de hidrógeno.....	35
Figura 3. Equipo utilizado para el estudio de la obtención de hidrógeno.....	41
Figura 4. Tanques de almacenamiento exterior e interior del Hydrocar.....	42
Figura 5. Llenado de los tanques para la para la producción de hidrógeno.....	42
Figura 6. Hidratación de la celda de combustible.....	43
Figura 7. Montaje experimental para la obtención de la tasa de hidrógeno producido.	44
Figura 8. Comportamiento del voltaje reversible en una celda de combustible a cambios en la temperatura de operación.....	62
Figura 9. Comportamiento del sobrevoltaje de activación frente a cambios en la temperatura de operación de la celda.....	64
Figura 10. Comportamiento del sobrevoltaje de activación frente a cambios en la intensidad de corriente de operación de la celda	65
Figura 11. Comportamiento del sobrevoltaje óhmico frente a cambios en el espesor de membrana de intercambio de protones	66
Figura 12. Comportamiento del sobrevoltaje óhmico frente a cambios en la conductividad de la membrana.....	66
Figura 13. Sobrevoltaje de difusión frente a cambios en la temperatura.....	67
Figura 14. Curva de Polarización (Voltaje de la celda Vs. Densidad de corriente).....	68
Figura 15. Efecto de las variables de trabajo en el voltaje de la celda.....	70
Figura 16. Comportamiento del voltaje de la celda frente a los efectos de las variables de operación.....	71
Figura 17. Comparación de datos experimentales de voltaje de la celda con los arrojados por la simulación del modelo electroquímico.....	71
Figura 18. Producción de hidrógeno a 25 °C.....	72
Figura 19. Producción de hidrógeno a 50 °C.....	73

Figura 20. Producción de hidrógeno a 70 °C.....	73
Figura 21. Efecto de la temperatura en la producción de hidrógeno a 1 A y espesor de membrana de Nafión 112 (0,0051 cm)	74
Figura 22. Efecto de las variables de trabajo en la producción de hidrógeno.....	76
Figura 23 Comportamiento de la tasa de producción de hidrógeno frente a los efectos de las variables de operación	77
Figura 24. Comparación de la tasa de producción de hidrógeno experimental con la obtenida a través del modelo.....	78

INDICE DE ANEXOS

	Pág.
ANEXO A. Resultados diseño experimental para la toma de datos en la celda de combustible HYDROCAR	87
ANEXO B. Celda de combustible utilizada en el proyecto.....	88
ANEXO C. Fuente de voltaje variable	89
ANEXO D. Multímetro	90
ANEXO E. Corridas diseño experimental multifactorial para voltaje de la celda.....	91
ANEXO F. Corridas diseño experimental multifactorial para producción de hidrógeno	93
ANEXO G. Algoritmo de simulación del modelo matemático desarrollado.....	95

RESUMEN

En este trabajo se desarrolló un modelo matemático de funcionamiento reversible de una Celda de Combustible de Membrana Polimérica para la producción de hidrógeno a presión atmosférica a partir del planteamiento de modelos termodinámicos y electroquímicos que permitieron describir el comportamiento de la producción de hidrógeno frente a cambios de variables de operación tales como la intensidad, la temperatura y el espesor de membrana de la celda.

La producción de hidrógeno se validó con datos experimentales obtenidos a partir de un prototipo de monocelda de combustible comercial mediante la simulación en MATLAB del modelo matemático desarrollado. Los resultados muestran que la producción de hidrógeno se ve favorecida a bajas temperaturas y altas densidades de corriente debido a que el voltaje de la celda aumenta bajo estas condiciones, siendo el espesor de la membrana un factor que no incidió notablemente en la tasa de producción de hidrógeno.

El modelo matemático desarrollado de producción de hidrógeno posee una desviación aproximada de un 8% con respecto a los datos experimentales obtenidos a partir de la monocelda de combustible en los cuales se observó que el efecto de la intensidad es quien incide más en el aumento o descenso de la tasa de producción de hidrógeno obteniéndose valores máximos de 10,357 ml/min a una intensidad de 1,5 A y temperatura de 301 K.

ABSTRACT

In this work has been developed a mathematical model of a reversible operation Membrane Fuel Cell Polymer for production of hydrogen at atmospheric pressure from thermodynamic modeling approach. The developed model was able to describe the electrochemical behavior of hydrogen production versus changes operating variables such as current, temperature and the thickness of the cell membrane.

Hydrogen production was validated with experimental data obtained from a prototype commercial fuel monocell by MATLAB simulation of the mathematical model developed. The results showed that hydrogen production is favored at low temperatures and high current densities because the cell voltage increases under these conditions, the thickness of the membrane is not a factor that significantly influenced the rate of production of hydrogen.

The mathematical model developed for the production of hydrogen has a deviation of about 8% with respect to the experimental data obtained from the fuel monocell in which it was observed that the effect of the incident intensity is one more in the increase or decrease the hydrogen production rate obtaining maximum values of 10,357 ml / min at a current of 1.5 a and temperature of 301 K.

NOMENCLATURA

U_{REV} = Voltaje reversible (V)

V_{cell} = Voltaje de la celda (V)

R = Constante de los gases ideales $\left(\frac{J}{mol\ K}\right)$

T = Temperatura de operación (K)

α_a = Coeficiente de transferencia carga del ánodo

α_c = Coeficiente de transferencia de carga del cátodo

z = Coeficiente estequiométrico de electrones transferidos

β = Factor de simetría de los electrodos

F = Constante de Faraday $\left(\frac{C}{mol}\right)$

i_a = Densidad de corriente en el ánodo $\left(\frac{A}{cm^2}\right)$

$i_{0,a\ Ref}$ = Intercambio de densidad de corriente en el ánodo de referencia $\left(\frac{A}{cm^2}\right)$

E_{exc} = Energía de activación para la reacción electrolítica $\left(\frac{J}{mol}\right)$

i_c = Densidad de corriente del cátodo $\left(\frac{A}{cm^2}\right)$

$i_{0,c\ Ref}$ = Intercambio de densidad de corriente del cátodo de referencia $\left(\frac{A}{cm^2}\right)$

t_m = Espesor de la membrana de Nafión (μm)

E_{pro} = Energía de activación para el transporte de protones en la membrana $\left(\frac{J}{mol}\right)$

n_c = Número de celdas electrolíticas

p_{H_2} = Presión del hidrógeno (atm)

p_{O_2} = Presión del oxígeno (atm)

p_{H_2O} = Presión del agua (atm)

σ = Conductividad térmica $\left(\frac{S}{cm}\right)$

n_{Ω} = Sobrevoltaje óhmico (V)

$\eta_{electrodos}$ = Sobrevoltaje de activación (V)

η_{dif} = Sobrevoltaje de difusión (V)

INTRODUCCIÓN

Los combustibles fósiles son la principal fuente de obtención de energía existente para satisfacer las demandas y necesidades energéticas de la industria y la sociedad. En la actualidad, todos los países poseen una fuerte dependencia por el petróleo y sus derivados, situación que conlleva a que solo unos pocos, las compañías petroleras y los países poseedores de pozos petrolíferos, tengan el control mundial de la energía, generando una situación de oligopolio y como consecuencia a un gran desequilibrio económico mundial representado por la inestabilidad del precio del petróleo (Mayandia, 2009). Además esta excesiva dependencia hacia esta fuente de energía, ha ocasionado que los niveles de contaminación ambiental principalmente por la emisión de gases de combustión, hayan aumentado en los últimos 50 años trayendo consigo el aumento del calentamiento global, la generación de lluvia ácida y el crecimiento en el número de personas con enfermedades respiratorias (García,2005).

Debido a esta situación, las energías renovables se presentan como una alternativa energética al petróleo, y entre ellas se encuentran la energía eólica, la solar, la biomasa, la geotérmica. Sin embargo, estas energías tienen una producción discontinua en el tiempo, los aerogeneradores o los paneles fotovoltaicos, por ejemplo, sólo producen energía eléctrica cuando sopla el viento o cuando hace sol, respectivamente y no cuando lo exige la demanda (Guervos, 2003). Si no hay posibilidad de acumulación, estos flujos discontinuos deben ser consumidos instantáneamente, aunque no exista demanda de electricidad, por lo que muchas veces esa energía se pierde (García, 2005). Por estas razones, la producción de hidrógeno a través del uso de celdas de combustible constituye una alternativa energética que permite transformar esta energía en un combustible almacenable, para su uso como materia prima en la producción continua de energía eléctrica.

Las investigaciones realizadas sobre el modelamiento de las celdas de combustible regenerativas URFC han tenido en los últimos años una importancia en lo que concierne a la búsqueda óptima del manejo de parámetros como voltaje, intensidad entre otros que hagan de estas celdas una forma viable de generar hidrógeno y/o energía eléctrica continua.

Los modelos matemáticos permiten prever las condiciones de operación que se pueden establecer en el funcionamiento de una celda de combustible real, lo que permite avanzar con mayor rapidez en el estudio e implementación de estos equipos como fuentes generadoras de energía y de combustible.

En éste proyecto, que hace parte del Semillero de Investigación de Energías Renovables y Alternativas perteneciente al grupo de investigación de Modelación de Partículas y Procesos, se estudiaron los fundamentos de funcionamiento de una pila de combustible de membrana de intercambio de protones. Se trata de un sistema que consume hidrógeno y oxígeno para generar electricidad, calor y agua y que al mismo tiempo funciona como electrolizador para producir hidrógeno.

Debido a que éste sistema de funcionamiento de celda de combustible - electrolizador, depende del trabajo conjunto de todos los subsistemas, el objetivo central de esta tesis está limitado al estudio de la cantidad de hidrógeno producido en función de la cantidad de energía consumida usando la celda en modo reversible. Para ello se desarrolló un modelado matemático, que posteriormente se simuló en Matlab; esto con el objetivo de predecir el comportamiento de este tipo de dispositivos, para evaluar la cantidad de hidrógeno que se puede producir al variar parámetros como el amperaje, la temperatura de operación y el espesor de membrana de la celda.

A partir de la modelación y simulación de una celda de combustible regenerativa de membrana polimérica, se obtuvo una aproximación al comportamiento real de la celda, lo cual permitió realizar análisis y proyecciones sobre el funcionamiento de ésta frente a diversas condiciones de operación y así evaluar la capacidad de producción de hidrógeno de estos dispositivos, permitiendo sentar bases a futuras investigación en la producción de hidrógeno a partir de celdas de combustibles. Para comprobar la verificación del modelado y sus posibles desviaciones, se utilizaron datos experimentales obtenidos a partir de una monocelda de combustible ofrecida por el laboratorio del programa de Ingeniería Química de la Universidad de Cartagena.

1. HIPÓTESIS

El modelo termodinámico y electroquímico desarrollado evalúa y predice el funcionamiento real de una celda de combustible en modo reversible para la producción de hidrógeno frente a cambios de amperaje y temperatura.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GENERAL

Desarrollar y evaluar modelos termodinámicos y electroquímicos que describan el funcionamiento reversible de una celda de combustible con membrana polimérica para la producción de hidrógeno.

2.2. OBJETIVOS ESPECIFICOS

- Modelar matemáticamente el funcionamiento reversible de la celda de combustible para la producción de hidrógeno.
- Desarrollar un algoritmo computacional para la simulación del comportamiento de la celda de combustible en modo reversible.
- Evaluar el efecto del amperaje, la temperatura y el espesor de la membrana sobre la producción de hidrógeno en una celda de combustible en modo reversible usando la simulación del modelo matemático.
- Validar el modelo desarrollado con datos experimentales obtenidos a través de una celda de combustible variando el amperaje.

3. ALCANCE DE LA INVESTIGACIÓN

Con la simulación del modelo matemático desarrollado de una celda de combustible reversible para la producción de hidrógeno, se espera estimar la producción de hidrógeno frente a cambios de amperaje y temperatura como parámetros de ajuste y de operación.

4. MARCO DE REFERENCIA

4.1. ANTECEDENTES

El hidrógeno constituye el elemento más abundante en el universo y su capacidad de liberar energía al reaccionar con el oxígeno lo convierte en un excelente combustible. Sin embargo, el hidrógeno no se encuentra en la Tierra en estado puro y para su obtención se hace necesaria la aplicación de energía hacia una fuente contenedora de este elemento como son los hidrocarburos y el agua. Debido a esto, el hidrógeno no se considera como una fuente de energía, sino como un vector energético útil para la generación de ésta (Guervos, 2003).

La obtención de hidrógeno a partir del agua vía electrolisis empezó a desarrollarse en el año 1800 durante la primera revolución industrial, cuando Nicholson y Carlisle descubrieron la descomposición electrolítica del agua (García, 2005). Esta vía de obtención de hidrógeno sirvió para que Sir William Grove en el año de 1839 descubriera lo que es hoy el principio de funcionamiento de las llamadas celdas de combustible. Por medio de un experimento, Grove, pudo observar que a partir de la electrólisis del agua diluida en un electrolito ácido, se obtenía hidrógeno y oxígeno al hacer circular una corriente eléctrica (Díaz, 2005). Al quitar la fuente eléctrica, Grove descubrió que se generaba una débil corriente eléctrica entre los electrodos, lo cual era ni más ni menos que el proceso inverso a la electrólisis que Nicholson y Carlisle años atrás, habían empleado para la descomposición de agua en hidrógeno y oxígeno mediante una corriente eléctrica (Primuci, 2006).

Entre 1839 y 1889 Mond y Langer construyeron el primer sistema práctico, utilizando para ello aire y el gas industrial procedente de la hulla. En 1889, los equipos que utilizaban este principio se les denominó pilas de combustible o fuel cell (FC, por sus siglas en inglés). Pero, la falta de conocimiento acerca de la cinética y materiales de los electrodos hizo que el desarrollo de las celdas de combustibles se desacelerara debido a los altos costos de los materiales necesarios para su construcción y funcionamiento. Paralelo a esta situación, el descubrimiento del petróleo y el desarrollo de los motores de combustión interna, terminó

por perjudicar no sólo el desarrollo de las pilas de combustible, sino también el de los vehículos eléctricos y otros avances electroquímicos (Escobedo y Zamora, 2006). Sin embargo, no fue hasta comienzos de los años 60 cuando se volvió a dar una nueva mirada a la práctica de las celdas de combustible, cuando el programa espacial de los EE.UU. seleccionó a las celdas como generadores de energía y agua en sus naves espaciales Gemini y Apolo (López, 2007).

Las celdas de combustibles funcionan con un suministro continuo de gas hidrógeno proveniente de gases de hidrocarburos ricos en este elemento y/o generado por el proceso de electrólisis llevado a cabo en una celda electrolítica. Las celdas electrolíticas o electrolizadores, empezaron a tener un papel importante en la generación de oxígeno en ciertas aplicaciones militares y aeroespaciales y en la producción de hidrógeno para su uso en procesos industriales durante los años 70, convirtiendo a la electrólisis como un método de generación de hidrógeno y oxígeno más rentable (Mayandia, 2009). Con esta aplicación de las celdas electrolíticas, se hizo necesario el acoplamiento de ésta con celdas de combustible para la generación continua de energía eléctrica, pero los costos de fabricación y mantenimiento aún seguían siendo altos, por ello el uso de estos sistemas de electrolizador – celda de combustible eran limitados solo para ciertas aplicaciones.

La crisis energética ocurrida en la década de los 70 y los efectos ambientales ocasionados por la dependencia hacia los combustibles fósiles, hizo que se buscaran otras alternativas o fuentes de energía para satisfacer las demandas energéticas de la industria y la sociedad (Pistonesi, 2009). Debido a esto, las energías limpias o renovables surgen como una alternativa energética al uso de los combustibles fósiles, destacándose entre ellas la energía solar, eólica, biomasa y geotérmica. Sin embargo, uno de los principales inconvenientes de las energías renovables es su capacidad de acumulación ya que se tratan de energías de producción discontinuas en el tiempo como son los aerogeneradores o los paneles fotovoltaicos por ejemplo, que solo producen energía eléctrica cuando sopla el viento o cuando hace sol respectivamente y no cuando la demanda lo exige, convirtiéndose esta situación en un problema tecnológico y económico importante (Mayandia, 2009). Para la solución de este problema se plantea convertir esta energía eléctrica en energía química por

medio de la electrólisis del agua para la producción de hidrógeno, encontrando interesantes rendimientos con un costo de inversión relativamente bajo (Realpe, 2010).

En vista de lo anterior, los sistemas de electrolizador – celda de combustible se convirtieron en la forma práctica de generación de energía eléctrica a partir de hidrógeno, donde la clave para la efectividad de este sistema estaba en la capacidad de separar la función de almacenamiento de energía, de la función de generación de energía eléctrica, pero los altos costos de inversión para la construcción y mantenimiento de los electrolizadores como de las celdas de combustible, hacen que estos sistemas no hayan proliferado en el mercado para su uso en actividades cotidianas. Debido a esto, aparece la figura de la celda regenerativa unificada (URFC), donde el electrolizador y la pila combustible constituyen un único dispositivo que puede funcionar como generador de hidrógeno (electrolizador) o como generador de energía (Celda de combustible) (Realpe, 2010), disminuyendo los costos de inversión y aumentando la viabilidad del uso de estas celdas en las actividades industriales y cotidianas del mundo actual.

4.2. ESTADO DEL ARTE

El modelado y simulación del funcionamiento de las celdas de combustible, es un factor clave a la hora de evaluar los distintos parámetros que afectan el funcionamiento de ésta, con el fin de conocer cuáles son las condiciones óptimas de operación, y así conocer y predecir la producción de energía e hidrógeno de una celda de este tipo, funcionando en modo reversible.

Las investigaciones realizadas sobre el modelamiento de las celdas de combustible regenerativas URFC han tenido en los últimos años una importancia en lo que concierne a la búsqueda óptima del manejo de parámetros como voltaje e intensidad entre otros que hagan de estas celdas una forma viable de generar energía eléctrica continua. Los modelos matemáticos permiten prever las condiciones de operación que se pueden establecer en el funcionamiento de una celda de combustible real, lo que permite avanzar con mayor

rapidez en el estudio e implementación de estos equipos como fuentes generadoras de energía y de combustible.

En Australia en el año de 2009, A. Doddathimmaiah y J. Andrews, trabajaron en el modelamiento de una celda de combustible en modo reversible donde efectuaron una relación entre la densidad de corriente usada para la producción de hidrógeno en el modo electrolizador y la densidad de corriente generada en la producción de energía en el modo celda. A partir de estas relaciones se permitió introducir dos parámetros adicionales a la ecuación de Butler-Volmer para tener en cuenta las limitaciones del transporte masivo de electrones a través de la membrana polimérica y las corrientes de energía que se autoconsumen en la reacción (Doddathimmaiah A, Andrews J, 2009).

El mismo año en Italia, los científicos, F. Marangio, M. Santarelli y M. Calli, trabajaron en éste campo de las celdas de combustible y durante sus investigaciones desarrollaron un modelo matemático de celda URFC tipo PEM que permitió determinar el voltaje teórico del circuito abierto a través de un análisis termodinámico de las propiedades de la membrana polimérica. Con éste se obtuvo la tensión real esperada durante el funcionamiento de la pila expresando el modelo en función de las sobretensiones de la celda (Marangio F, Santarelli M, Calli M, 2009).

En China, autores como X.D. Xue y K.W.E Cheng en 2009, estudiaron las características de voltaje e intensidad de una celda PEM en estado estacionario y dinámico, lo cual permitió desarrollar un modelo matemático basado en la técnica de mínimos cuadrados que muestra la dependencia del voltaje con respecto a la intensidad teniendo en cuenta los rendimientos de producción de hidrógeno y energía obtenidos. El modelo es aplicable al diseño de simuladores y controladores de sistemas URFC (Xue X.D., Cheng K.W.E., 2009).

Como se mencionó anteriormente, la investigación en éste tipo de dispositivos de producción de energía en los últimos años ha tomado un auge importante, debido a la necesidad de la búsqueda de nuevas fuentes de energía. En Grecia, en el 2011 se produjeron avances significativos en el modelamiento y predicción del funcionamiento de estas celdas

de combustible. Autores como Spyros Voutetakis y Michael Georgeadis, determinaron la influencia de la presión en el rendimiento de producción de hidrógeno y/o energía, desarrollando un modelo matemático en celdas URFC en función de la presión de operación que permitió determinar las variaciones en voltaje e intensidad asociados a esta variable (Voutetakis S, Georgeadis M, 2011). El modelo es validado y soportado a condiciones de temperatura constante.

Una de las mayores potencias mundiales y una de las que demanda mayor energía para cubrir toda la demanda poblacional es Estados Unidos. En el año de 2011, los investigadores Awasthi, Scott y Bassu, desarrollaron un modelo computacional de una celda PEM para la producción de hidrógeno, que permitió estudiar el efecto de las condiciones de funcionamiento del ánodo, cátodo, membrana polimérica y tensión basado en las ecuaciones de Nerst y Butler – Volmer (Awasthi A, Scott K, Bassu S, 2011). El modelo calcula el voltaje de la celda y predice los efectos de rendimiento de hidrógeno al variar la temperatura y la presión.

Por otra parte, Caspersen Michael y Bier Kirkegaard Julius en Dinamarca, desarrollaron un modelo analítico que describe la producción del gas hidrógeno bajo convección natural en una celda electrolítica (Caspersen M, Kirkegaard B, 2012). El objetivo principal del modelo fue investigar la conductividad del electrólito a través de la celda en diversas condiciones de operación. La conductividad de la celda se calculó a partir de una aproximación en paralelo de las resistencias en función de la distribución de la fase gas. Los resultados fueron compatibles con la aplicación de un modelo numérico de dos fases que muestra una clara aceptación con el enfoque analítico. El modelo puede ser útil para optimizar los factores de diseño de una celda de combustible en modo electrolizador para su uso futuro, ya que proporciona tendencias claras de la conductividad del electrólito a partir de combinaciones de presión, densidad de corriente y espesor del electrolito, entre otros.

4.3. MARCO TEÓRICO

4.3.1. Electrólisis del agua

La electrólisis del agua es un método sencillo de producción de hidrógeno, aunque el gas resultante tiene menos energía que la necesaria para obtenerlo. Consiste básicamente en hacer pasar electricidad por unos electrodos metálicos, de manera que se desprende hidrógeno del agua en la que están sumergidos. El hidrógeno obtenido por este método es de elevada pureza.

El rendimiento teórico de un electrolizador está entre un 80% y un 94% considerando la electricidad empleada frente al valor energético del hidrógeno generado (Mayandia, 2009).

4.3.2. Celda de Combustible

Una celda de combustible puede definirse como un dispositivo electroquímico que convierte la energía química de la reacción entre el hidrógeno y el oxígeno en electricidad y calor, cuyo subproducto es el agua. De igual forma este tipo de dispositivos pueden funcionar como electrolizadores para la producción de hidrógeno, es decir su funcionamiento en forma reversible los convierte en una especie de electrolizador (Rozo y Tibaquira, 2007).

Las celdas de combustible están compuestas por dos electrodos, un ánodo y un cátodo, separados por un electrolito que puede ser de diferente naturaleza lo cual facilita y determina la transferencia iónica. Entre los electrodos se genera una corriente eléctrica que, a diferencia de lo que ocurre en una pila o batería convencional, no se agota con el tiempo de funcionamiento, si no que se prolonga mientras continúe el suministro de los reactivos.

Las reacciones que ocurren en las celdas de combustible son las siguientes (García, 2005):

Reacción Anódica: $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$

Reacción Catódica: $\frac{1}{2}O_2 + 2e^- + 2H^+ \rightarrow H_2O$

Reacción Global: $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$

Un arreglo simple de celda puede producir tan solo una diferencia de potencia entre 0,5 y 1 voltio, en consecuencia para aplicaciones prácticas se deben realizar combinaciones en serie y paralelo de tal forma que se aumente el voltaje y la corriente, flexibilidad que se puede gracias a la capacidad que tienen las celdas de empaquetarse en filas.

4.3.3. Electrolizador

Es un dispositivo en el cual se lleva a cabo la reacción no espontánea que separa el hidrógeno y el oxígeno del agua haciendo circular una corriente continua de manera conveniente. Un electrolizador consta de varias celdas electrolíticas conectadas eléctricamente entre sí.

Los procesos electroquímicos demandan requisitos particularmente altos en cuanto a protección contra la corrosión. Las áreas especialmente sujetas a ataque están revestidas con plásticos o cerámica o bien están niqueladas (Troncoso, 2008).

4.3.4. Electrodo

Se encargan de conducir de manera conveniente la corriente eléctrica en el seno del electrolito para que se produzca correctamente el proceso de la electrólisis; el electrodo positivo se denomina ánodo y en su interface de separación con el electrolito se produce la semireacción de formación de oxígeno gaseoso y el electrodo negativo se denomina cátodo y en su interface de separación con el electrolito se produce la semireacción de formación del hidrógeno gaseoso.

Los requisitos para el buen funcionamiento de los electrodos son:

- Resistencia a la corrosión
- Buena conductividad
- Buenas propiedades catalíticas
- Integridad estructural

El cátodo está usualmente fabricado en acero o acero-*Ni*. Algunas veces las aleaciones *Ru/Fe* son también usadas. Para reducir el sobrevoltaje de interfase electrodo-electrolito la textura de la superficie puede ser activada y revestida con catalizadores (Troncoso, 2008).

El ánodo y los electrodos de celdas bipolares están normalmente hechos de níquel o acero recubierto en níquel. Junto al platino, que no puede usarse por razones económicas, este material tiene el sobrevoltaje mínimo. El cobalto y los ánodos de hierro también se usan actualmente (Troncoso, 2008). La inhibición cinética de los procesos que tienen lugar en los electrodos puede ser reducida por el uso de catalizadores. Para ayudar a la formación de oxígeno en el ánodo, son algunas veces usados los perowskites que tienen lantano, óxidos de cobalto-níquel y níquel Raney.

El sobrevoltaje en el cátodo durante la evolución del hidrógeno puede ser disminuido por el uso de metales nobles (negro de platino). Los catalizadores comerciales, sin embargo, no suelen contener metales nobles. Por el contrario, normalmente se usan compuestos sinterizados, espumas de níquel, y compuestos de *Ni*, los cuales están estabilizados por la adición de *TiO₂*, *ZrO₂* y *MO₃*. La estabilidad a largo plazo y la resistencia de corrosión ante soluciones alcalinas calientes son los problemas principales encontrados en el uso de electrocatalizadores, y el incremento de capacidad de las nuevas plantas electrolíticas demanda mejoras en este campo (Troncoso, 2008).

4.3.5. Electrolitos

Se encarga de aportar los iones encargados de la conducción en el interior de la celda electrolítica o la celda de combustible. Hay diferentes tipos de electrolitos (como el ácido fosfórico y el Nafión) que según su naturaleza determinan el área de contacto y la transferencia de los iones hacia el sitio activo de la reacción.

4.3.6. Irreversibilidades o Sobrevoltajes

Dependen en su gran mayoría del comportamiento de la interfaz electrodo-electrolito (Rousar I, 1989) y esta interfaz a su vez se ve afectada por la cinética de los electrodos, su estructura física, la geometría de la celda y el tipo de electrolito utilizado (Kordesch K y Simader, 1996). A continuación se enumeran los de mayor relevancia:

Sobrevoltaje de activación (v_{act}): es una pérdida motivada por el hecho de estar limitada la velocidad de transferencia de carga. La elección de un catalizador adecuado y el incremento de la temperatura de operación pueden disminuir el valor de este sobrevoltaje (López, 2007). La estimación del valor de esta irreversibilidad se da por la ecuación de Butler-Volmer. (Dalea, Manna y Salehfarb, 2008).

$$v_{act,cat} = \frac{RT_{cat}}{\alpha_{cat}F} \operatorname{arcsinh} \frac{i}{2i_{0,cat}} \quad (1)$$

$$v_{act,an} = \frac{RT_{an}}{\alpha_{an}F} \operatorname{arcsinh} \frac{i}{2i_{0,an}} \quad (2)$$

Donde $\alpha_{an} = 2$, $\alpha_{cat} = 0.5$, además $i_{0,cat}$ y $i_{0,an}$ tienen valores según la literatura de $1 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ y $1 \times 10^{-12} \text{ A/cm}^2$ (Marangio, Santarelli, Calli, 2009).

Sobrevoltaje de difusión (v_{dif}): es debido a las diferencias de voltajes que aparecen como consecuencia de procesos difusivos (gradientes de presión, cambios en la velocidad de difusión de líquidos y gases). El retraso en alcanzar condiciones estacionarias o bien, la ausencia de condiciones de equilibrio, son el origen de diferencias de concentración de electrólito. Otros parámetros que afectan a éste sobrevoltaje son la porosidad de los materiales (con influencia en el flujo de gases y líquidos) o la permeabilidad de las membranas (con influencia sobre el flujo iónico) (López, 2007). Esta irreversibilidad se calcula con la ecuación de Nernst (Dalea, Manna y Salehfarb, 2008).

$$v_{dif} = \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{p_{H_2} p_{O_2}^{0.5}}{p_{H_2O}} \right) \quad (3)$$

Donde p_{H_2} , p_{O_2} y p_{H_2O} son la presión del agua, del oxígeno y del hidrógeno respectivamente.

Sobrevoltaje óhmico (v_{ohm}): está directamente relacionado con la caída de voltaje producida al circular una intensidad a través de un medio con una determinada resistencia eléctrica. La resistencia óhmica de los electrodos y del electrólito muestra un comportamiento acorde con la ley de Ohm (López, 2007). Para una celda electrolítica de membrana polimérica se puede expresar como (Dalea, Manna y Salehfarb, 2008).

$$v_{ohm} = \frac{\varphi}{\sigma} i \quad (4)$$

Donde φ es el espesor de la membrana, σ es la conductividad de la membrana e i es la corriente que transita por la celda por unidad de área.

4.3.7. Tipos de Celda de Combustible

Las celdas de combustibles encuentran diferentes aplicaciones en: Transporte (vehículos terrestres), aplicaciones móviles (sustitución de baterías de videocámaras, computadoras portátiles, telefonía celular y otros equipos electrónicos) generación de energía estacionaria mediante sistemas combinados de calor y potencia); otra aplicación es el abastecimiento de electricidad y calor a un edificio o casa-habitación, vehículos espaciales. Para todas estas aplicaciones existen diferentes tipos de celdas que se pueden elegir a partir de la potencia necesaria y las condiciones de operación.

A pesar de esto, las celdas de combustible se clasifican preferentemente en función del electrólito utilizado. Las celdas se construyen con distintos materiales y se caracterizan por un rango de temperatura y de operación distinto (ver Tabla 1), aunque presentan la misma reacción básica de oxidación de hidrógeno (Escobedo y Zamora, 2006).

Tabla 1. Tipo de celdas de combustible con electrolitos de diferente naturaleza y diferentes condiciones de operación y aplicaciones (Dicks A, Larminie J, Fuel Cells System Explained, 2002)

Tipo de celda	Ion transferible	Condiciones de operación	Aplicaciones
Alcalina (AFC)	OH^-	50 – 200 °C	Usado en vehículos espaciales (Apollo, Shuttle)
Membrana de Intercambio de Protones (PEMFC)	H^+	30 – 100 °C	Vehículos y aplicaciones móviles, y para sistemas CHP de baja potencia.
Metanol directo (DMFC)	H^+	20 – 90 °C	Sistema electrónicos portables de baja potencia.

Ácido fosfórico (PAFC)	H^+	220 °C	Sistemas CHP de alta potencia.
Carbonato fundido (MCFC)	CO_3^{-2}	650 °C	Sistemas de mediana escala CHP con valores medios de MW.
Óxido sólido (SOFC)	O^{2-}	500 – 1000 °C	Para sistemas CHP de cualquier escala, con valor a 2 KW a MW.

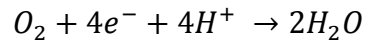
4.3.8. Celdas de Combustible de Membrana Polimérica

La celda de combustible de membrana polimérica es considerada de las más simples conceptualmente, en ellas se alimenta un combustible (hidrógeno gaseoso) al ánodo y al cátodo con oxígeno puro o aire ambiental. Esta celda se compone de una lámina de electrólito, dos electrodos (ánodo y cátodo), catalizador, placas bipolares y capas de difusión de gases (ver Figura 1).

Su funcionamiento comienza cuando se suministra hidrógeno al ánodo y oxígeno al cátodo. Ambos gases penetran por los canales de las placas bipolares de sus respectivos electrodos, y se distribuyen a lo largo de toda su superficie a través de las capas de difusión de gas. (Mayandia, 2009).

El catalizador situado entre la membrana polimérica y el cátodo se encarga de combinar los iones H^+ provenientes del electrólito con el oxígeno del aire y los electrones del circuito exterior para dar agua como resultado. Lo relevante del catalizador es la superficie de contacto entre éste y los gases reactivos, no su espesor ni su peso.

Las reacciones que ocurren en este tipo de celdas en el ánodo y en el cátodo son respectivamente (García, 2005):



En la siguiente figura se puede observar el esquema de una celda de este tipo:

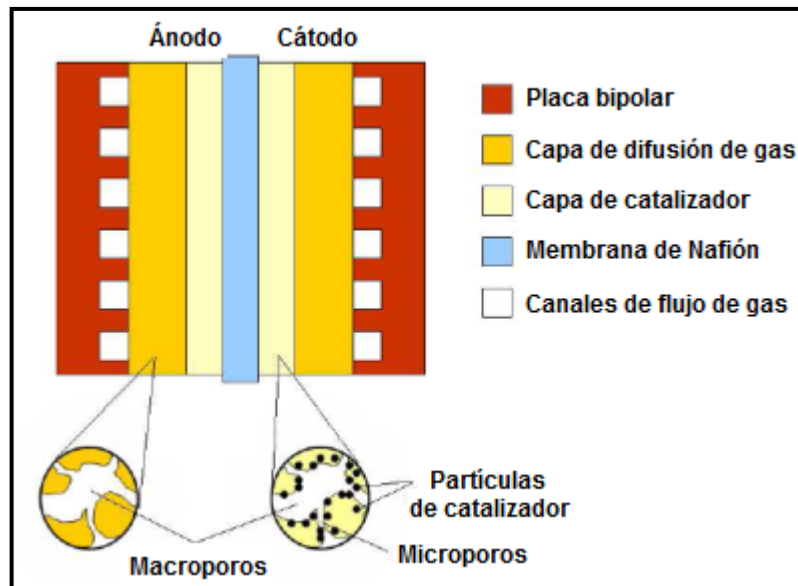


Figura 1. Esquema general de una celda de combustible de membrana polimérica PEM (Mayandia y Gauchia, 2009).

4.3.9. Celdas de Combustible Unificada Reversible (URFC)

A raíz de suplir la necesidad de hidrógeno como combustible en los sistemas de producción de energía renovable, el uso de sistemas híbridos basados en celdas de combustible PEM se presenta como una alternativa para el almacenamiento y producción de hidrógeno para este

tipo de dispositivos que lo usan como fuente de funcionamiento como reemplazo a los métodos de obtención de hidrógeno convencionales.

El sistema de funcionamiento de este tipo de unidades se basa en el modo como opera un electrolizador convencional con la diferencia de que el proceso se lleva a cabo dentro de la misma celda de combustible para aprovechar los beneficios que ofrece el electrólito que usan éste tipo de celdas

En la Figura 2 se puede observar cómo están constituidos este tipo de sistemas:

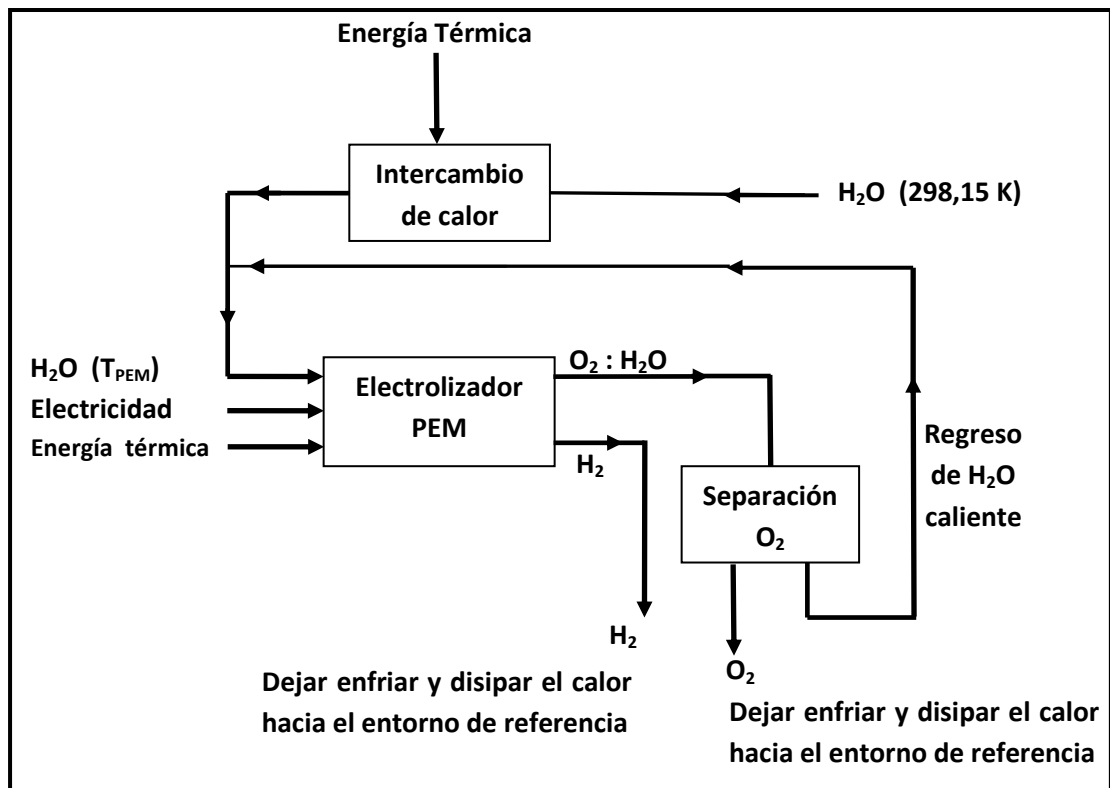


Figura 2. Esquema de un sistema URFC para la producción de Hidrógeno
(Meng Ni, K.H Leung y Y.C Leung, 2008)

4.3.10. Ecuación de Nerst

El rendimiento ideal de una celda de combustible está definido por la ecuación de Nerst, la cual provee la relación entre el potencia estándar ideal para la reacción de la celda y el potencial de equilibrio ideal (Larminie, 2003)

$$E_{Nerst} = E^{\circ} + \frac{\Delta S}{2F}(T - T_{REF}) + \frac{RT}{2F} \left[\ln P_{H_2} + \ln \left(P_{O_2}^{\frac{1}{2}} \right) \right] \quad (5)$$

Dónde:

E° = Potencial de equilibrio

F = Constante de Faraday = 96485.5C/mol

ΔS = Cambio en la entropía ($\frac{J}{mol K}$)

P_{H_2}, P_{O_2} = Presion de gas del hidrógeno y oxígeno respectivamente(atm)

T = Temperatura de operacion de la celda de combustible(K)

T_{REF} = Temperatura de referencia (K)

El potencial entre los electrodos definido como E° se define como la medida cuantitativa del máximo potencial de la celda, voltaje a circuito abierto, y está definido por la siguiente ecuación (Grimes, 2000):

$$E^{\circ} = \frac{-\Delta G_f}{2F} \quad (6)$$

Dónde:

ΔG_f = Cambio en la energia libre gibbs de formacion

F = Constante de Faraday

5. METODOLOGIA

5.1. TIPO DE INVESTIGACIÓN

El presente trabajo de investigación es cuantitativo de tipo descriptivo – experimental, ya que durante el desarrollo de este trabajo se describió el funcionamiento de una celda de combustible de membrana polimérica en modo reversible a través de los planteamientos de los modelos electroquímicos y de producción de hidrógeno que conforman la simulación del modelo matemático desarrollado, manipulando variables como la intensidad de corriente, la temperatura y el espesor de la membrana polimérica para medir el efecto de éstas sobre la cantidad de hidrógeno producido en la celda.

5.2. RECOLECCIÓN DE INFORMACIÓN

5.2.1. Fuentes de información primaria

Las fuentes primarias de este proyecto fueron los datos obtenidos por las pruebas experimentales que se realizaron en el Laboratorio de Simulación y Modelado Matemático del programa de Ingeniería Química de la Universidad de Cartagena, basado en el conocimiento de la cinética electroquímica del funcionamiento de la celda de combustible estudiada, para la validación del modelo matemático desarrollado.

5.2.2. Fuentes de información secundaria

Las constantes y expresiones matemáticas que rigen el desarrollo del modelo matemático, fueron suministradas a través de la información obtenida de la literatura científica disponible en bases de datos certificadas como lo son Science Direct, Redalyc y Scielo.

5.3. VARIABLES

Durante el desarrollo de éste trabajo de investigación, se identificaron los siguientes tipos de variables: independiente, dependiente e intervinientes. Estas variables se muestran en la Tabla 2.

Las variables independientes que se tomaron fueron la temperatura, la intensidad y el espesor de membrana, como variables directamente involucradas en el proceso electroquímico que se presenta en la celda de combustible. La variable dependiente fue la tasa de producción de hidrógeno y el voltaje producido por la celda, debido al objeto de estudio de este trabajo.

Como variable interviniente se tomó la conductividad eléctrica de la membrana polimérica ya que este influye de manera importante en los procesos de transporte de protones a través de la misma.

Tabla 2. Tipos de variables identificadas en el desarrollo de la investigación.

Tipo	Nombre de la variable	Unidad
Variables independientes	Intensidad de corriente	A
	Temperatura	K
	Espesor de la membrana	μm
Variable dependiente	Volumen de hidrógeno producido	cm^3
Variable interviniente	Conductividad eléctrica de la membrana	S/cm

5.4. DISEÑO EXPERIMENTAL

Se validó el efecto de la intensidad de corriente en la tasa de producción de hidrógeno por medio de un diseño experimental monofactorial, donde se analizaron 6 niveles de amperaje en el rango de operación de la celda a una temperatura de 25°C como se muestra en la

Tabla 3, con una réplica para cada prueba, resultando un total de 12 corridas (ver Anexo A). Para la realización de estas pruebas, se contó con una monocelda de combustible convencional marca Horizon modelo No. FCJJ-20 (ver anexo B) compuesta por una membrana polimérica de Nafión 112, una fuente de voltaje marca Mastech modelo HY1803D (ver anexo C) para variar el amperaje, y un temporizador digital que permitió medir el tiempo de cada prueba y el flujo de hidrógeno producido.

Tabla 3. Niveles y factores utilizados en el diseño experimental aplicado en la celda de combustible.

Factor	Niveles					
Intensidad	0,1 A	0,5 A	0,8 A	1 A	1,2 A	1,5 A

Para llevar a cabo la validación del modelo electroquímico o de voltaje producido por la celda, se utilizó un diseño experimental factorial multinivel que consta de 3 factores y 3 niveles (ver Tabla 4) para un total de 54 corridas. El orden de los experimentos fue totalmente aleatorizado a través del software STATGRAPHICS (Ver anexo E). Es importante aclarar que los experimentos fueron realizados a través de la simulación de dicho modelo para observar el comportamiento del voltaje (variable dependiente) frente a los cambios de intensidad, temperatura y espesor de membrana (variables independientes).

Tabla 4. Niveles y factores utilizados en el diseño experimental aplicado a la simulación del modelo electroquímico

Factores	Niveles		
	Bajo	Medio	Alto
Intensidad	0,5 A	1 A	1,5 A
Temperatura	30 °C	50°C	70°C
Espesor	25 µm	76 µm	127 µm

Por otra parte, para la evaluación del modelo matemático desarrollado en este trabajo de grado que representa la tasa de producción de hidrógeno, se realizó un diseño experimental factorial multinivel 3^k (ver Tabla 5) con una réplica, que consta de 3 factores y 3 niveles para un total de 54 corridas donde los factores son el amperaje consumido por la celda, la temperatura de trabajo y el espesor de membrana (ver Anexo F), que se compararon con los datos experimentales obtenidos de las pruebas realizadas en la celda de combustible para su validación.

Tabla 5. Niveles y factores utilizados en el diseño experimental aplicado a la simulación del modelo matemático de producción de hidrógeno

Factores	Niveles		
	Bajo	Medio	Alto
Intensidad	0,5 A	1 A	1,5 A
Temperatura	30 °C	50°C	70°C
Espesor	25 μm	51 μm	127 μm

5.5. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El equipo utilizado para la realización de las pruebas se muestra en la Figura 3. Este equipo denominado Hydrocar, es una celda de combustible de membrana de intercambio protónico tipo Nafión 112, la cual puede funcionar como una celda generadora de energía eléctrica o como una celda electrolizadora, siendo esta última el modo de la celda en la cual se desarrolló esta investigación.

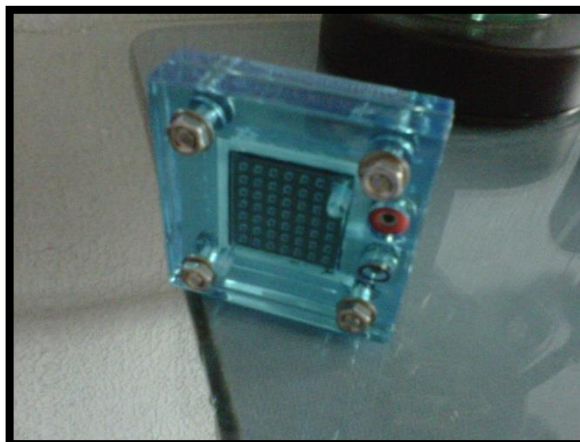


Figura 3. Equipo utilizado para el estudio de la obtención de hidrógeno.

Los procedimientos que se realizaron para evaluar el funcionamiento de la celda y medir su tasa de hidrógeno producido se indican a continuación:

5.5.1. Determinación de los límites de operación del equipo

El equipo utilizado para el estudio de la obtención de hidrógeno o Hydrocar, fue diseñado para trabajar con un cargador de baterías en el que se insertan dos baterías tamaño AA. Sin embargo, a través de este cargador no se pudieron realizar cambios en el amperaje suministrado a la celda de combustible ya que, la intensidad de corriente que el cargador envía a ésta era constante. Es por ello que se tomó el cargador de baterías y a través de un multímetro digital marca Master Tools modelo DT830B (ver anexo D) se midió el voltaje que suministraba el cargador el cual era de 3 V y el amperaje que tenía un valor de 1,5 A. A partir de estas mediciones, se acopló el Hydrocar a la fuente de voltaje Mastech modelo HY1803D que se muestra en la Figura 7, fijándose en ésta un valor constante de voltaje suministrado de 3 V, y valores de amperaje que iban desde 0,1 A hasta el máximo permitido de 1,5 A.

5.5.2. Adecuación de los tanques de almacenamiento

Se llenó con agua destilada el tanque exterior de almacenamiento hasta la marca cero establecida en la calibración de los recipientes. Posteriormente se insertó de forma invertida dentro del recipiente exterior, un recipiente en forma de cilindro lleno en su totalidad con agua destilada (ver Figuras 4 y 5). Este posee dos ranuras, que permitieron que el agua contenida en él, se desplazara hacia el tanque exterior a medida que el gas hidrógeno se almacenaba en el cilindro o recipiente interior, permitiendo establecer una lectura indirecta del volumen de hidrógeno producido.



Figura 4. Tanques de almacenamiento exterior e interior del Hydrocar



Figura 5. Llenado de los tanques de almacenamiento para la para la producción de hidrógeno.

5.5.3. Humidificación de la membrana de la celda de combustible

Una buena conductividad de iones es crítica para el funcionamiento óptimo de la celda de combustible. Para asegurar una buena conductividad, la membrana de la celda tuvo que ser humidificada. Esta se hidrató, agregando agua destilada por el lado del cátodo usando una jeringa como se muestra en la Figura 6. La inyección de agua a la celda de combustible se realizó hasta que se observó agua en la pantalla de la celda. Posteriormente se dejó reposar la celda durante un tiempo aproximado de 5 a 10 minutos con el fin de hidratar completamente la membrana de la celda de combustible.

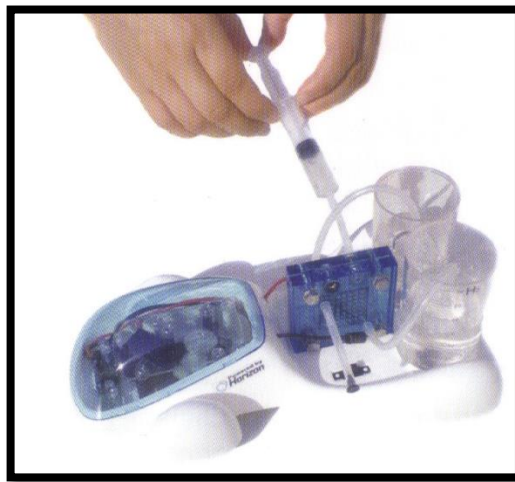


Figura 6. Hidratación de la celda de combustible

5.5.4. Medición de la tasa de generación de hidrógeno

Para la medición de la tasa de producción de hidrógeno, se conectó una fuente de voltaje a la celda de combustible (ver Anexo B) y se procedió a variar la intensidad de corriente manteniendo el voltaje a suministrar constante en 3 Voltios. Al colocar el sistema en funcionamiento, inmediatamente se empezó a tomar el tiempo de electrólisis con la ayuda de un cronómetro digital. A continuación se registró el tiempo en el que la cantidad de gas generado ocupaba todo el volumen del recipiente interno, tiempo que se tomó desde la

puesta en funcionamiento del sistema, hasta cuando se observaron burbujas que salían del recipiente interno hacia el recipiente externo lo cual permitió saber que la electrólisis había finalizado.

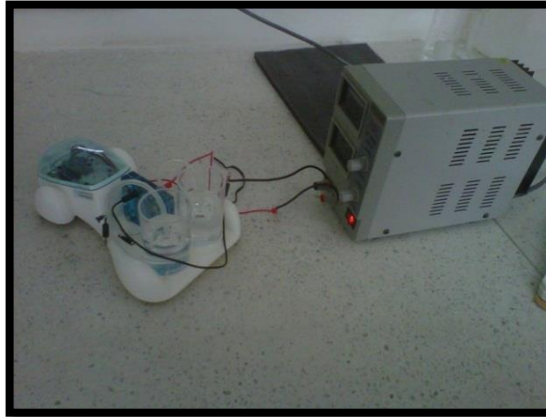


Figura 7. Montaje experimental para la determinación de la tasa de hidrógeno producido.

5.5.5. Elaboración de un algoritmo de simulación

La elaboración del algoritmo de simulación se realizó usando el software Matlab versión R2008a, en condiciones de estado estacionario, donde se insertaron las diferentes ecuaciones del modelo matemático desarrollado, que comprende las expresiones relacionadas a los submodelos de producción de hidrógeno y electroquímico, con el fin de determinar las variaciones de la variable respuesta (cantidad de hidrógeno producido) a cambios en las variables de entrada (intensidad de corriente, temperatura y espesor) (ver anexo G).

5.6. PLANTEAMIENTO DEL MODELO MATEMÁTICO

El modelo desarrollado determinó la relación entre el hidrógeno generado debido a cambios en la corriente de energía consumida, el espesor de la membrana y la temperatura de la celda.

5.6.1. Planteamiento modelo termodinámico

Debido a que el funcionamiento de este tipo de dispositivos se basa en conceptos termodinámicos y electroquímicos, fue necesario modelar aquellos parámetros que determinan el funcionamiento de la celda de combustible.

De forma general, el trabajo eléctrico generado por una celda de combustible está definido como:

$$W_{elec} = qU \quad (7)$$

Dónde:

W_{elec} : Trabajo eléctrico (J/mol)

q : Carga eléctrica (C/mol)

U : Potencial eléctrico

En cualquier dispositivo que implique un proceso electroquímico, en este caso la celda de combustible tipo PEM, es frecuente encontrar el término nF que define la cantidad de electrones transferidos en forma de corriente eléctrica que circula entre las especies químicas reaccionantes (Mayandia, 2009).

La relación de transferencia de electrones por cada mol que reacciona para una celda PEM es de 2, es decir, que el término n para la ecuación de carga eléctrica transferida es de 2. En consecuencia, la expresión de carga eléctrica transferida es:

$$q = nF = 2F \quad (8)$$

Como la celda de combustible en modo electrolizador solo tiene la capacidad de intercambiar trabajo (distinto del trabajo de expansión) en forma de energía eléctrica en nuestro caso se cumple:

$$W_{elec} = \Delta G_R \quad (9)$$

Por tanto, al combinar las expresiones (7), (8) y (9), y asumiendo que se ha realizado un proceso reversible obtuvimos la siguiente expresión:

$$U_{REV} = \frac{\Delta G_R}{2 F} \quad (10)$$

Donde U_{REV} es el voltaje reversible y se define como el voltaje mínimo necesario para que se produzca el proceso de electrólisis, es decir, el que se necesitaría si el proceso de electrólisis se realizara de forma ideal, y F es la constante de Faraday de valor:

$$F = 96485,3383 \frac{C}{mol}$$

Además, la energía libre de Gibbs reversible puede ser expresada como:

$$\Delta G_R = \Delta H_R - T \Delta S_R \quad (11)$$

Por tanto la Ecuación (10) adquirió la siguiente forma:

$$U_{REV} = \frac{\Delta H_R - T \Delta S_R}{2 F} \quad (12)$$

Donde ΔH_R y ΔS_R son el incremento de entalpia y entropía de reacción de la electrólisis del agua y T la temperatura de operación de la celda.

5.6.2. Planteamiento del modelo eléctrico

Antes de mostrar el modelo eléctrico es preciso definir las posibles irreversibilidades que se presentan en el proceso de electrólisis. Estas irreversibilidades que afectan la celda con un aumento en el potencial aplicado también son conocidas como sobrevoltajes, los cuales

dependen en su gran mayoría del comportamiento de la interfaz electrodo – electrolito (Rousar I, 1989) y esta interfaz a su vez se ve afectada por la cinética de los electrodos, su estructura física, la geometría de la celda y el tipo de electrolito utilizado (Kordesh K, Simader G., 1996).

En este trabajo se observó el efecto que tienen los sobrevoltajes de activación, resistencia óhmica y de difusión en el voltaje total de trabajo para llevar a cabo la electrólisis del agua. Estos sobrevoltajes están representados por medio de las Ecuaciones (1), (2), (3) y (4).

El modelo teórico desarrollado en éste trabajo tuvo como objetivo expresar la relación entre el voltaje de la celda y la corriente aplicada a la misma. Ahora como el voltaje mínimo para que la electrólisis se pueda dar es U_{REV} a este se le sumó los sobrevoltajes definidos para esta investigación y encontramos el voltaje de trabajo de la celda (López, 2007):

$$V_{cell} = U_{REV} + v_{act} + v_{ohm} + v_{dif} \quad (13)$$

$$V_{cell} = U_{REV} + \frac{RT_{cat}}{\alpha_{cat}F} \operatorname{arcsinh} \frac{i}{2i_{0,cat}} + \frac{RT_{an}}{\alpha_{an}F} \operatorname{arcsinh} \frac{i}{2i_{0,an}} + \frac{\varphi}{\sigma} i \quad (14)$$

Donde i es calculado a partir de la siguiente expresión (García Valverde, 2011):

$$i = i_0 \left[e^{\frac{\beta nF}{RT} \eta} - e^{\frac{(1-\beta)nF}{RT} \eta} \right] \quad (15)$$

5.6.3. Calculo de caudales de proceso

Una vez resuelta la parte eléctrica y obtenida la intensidad que atraviesa la celda electrolítica (i), se calculó el caudal de hidrógeno producido mediante la siguiente expresión (López, 2007):

$$\dot{m}H_2 = \eta_F \frac{NI}{zF} \quad (16)$$

Donde η_F es el rendimiento de Faraday, que tiene en cuenta el efecto de las corrientes parasitas, N es el número total de celdas del electrolizador, z es el número de electrones transferidos en la reacción de la electrolisis del agua ($z = 2$) y F es la constante de Faraday. Para finalizar, el caudal de agua que es necesaria para la electrolisis ($\dot{m}H_2O$) y el caudal de oxígeno que se produce ($\dot{m}O_2$) viene dado por la estequiometría de la reacción $\dot{m}H_2O = \dot{m}O_2$ (Mayandia, 2009):

$$\dot{m}O_2 = \frac{1}{2}\dot{m}H_2 \quad (17)$$

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1. ASUNCIONES DEL MODELO

En este modelo, se tuvieron en cuenta los efectos de la temperatura en el rango típico de electrólisis de la celda PEM ($20^{\circ}\text{C} - 80^{\circ}\text{C}$) para la producción de hidrógeno. La construcción de la curva de polarización se ha modelado a partir de variaciones en el voltaje de la celda, las cuales dependen de la corriente de entrada, la temperatura de la celda y otros parámetros internos tales como la dimensión de la celda y propiedades de la celda (espesor, conductividad).

Para el desarrollo del modelo matemático que describe el funcionamiento de una celda de combustible de membrana polimérica, se consideraron las siguientes asunciones:

- El sistema de la celda de combustible trabajando en modo reversible, conforma una unidad regenerativa que cumple la misma función que un electrolizador de agua de membrana polimérica.
- Los efectos de presión son despreciados. En los sistemas de electrolizadores de agua de membrana polimérica, los efectos de presión dependen de si el flujo de salida está comprimido o no ya que el objetivo principal de estos dispositivos es el acoplamiento con fuentes renovables de energía intermitentes y variables, que por lo general funcionan a presión atmosférica. Además, el flujo de hidrógeno obtenido durante el desarrollo experimental de esta investigación se efectuó en condiciones de volumen y temperatura constantes.
- La temperatura es uniforme en la celda de combustible.
- El voltaje de la celda está en función de la densidad de corriente de entrada, por lo tanto la corriente total de trabajo se puede derivar del área activa de la celda.

- La membrana se considera que está completamente saturada de agua, por lo tanto, su conductividad es solo una función de la temperatura.

6.2. MODELO ELECTROQUIMICO

La termodinámica dice que el trabajo distinto del trabajo de expansión mínimo ($W_{a,REV}$) que es necesario aportar para que ocurra un proceso no espontáneo a temperatura y presión constante es igual al incremento de energía libre de Gibbs de ese proceso ($\Delta G_{T,P}$):

$$W_{a,REV} = \Delta G_{T,P} \quad (18)$$

Como la celda de combustible en modo electrolizador solo tiene la capacidad de intercambiar trabajo (distinto del trabajo de expansión) en forma de energía eléctrica, en nuestro caso se cumple lo establecido en la Ecuación (9), en la cual ΔG_R es el incremento de energía libre de Gibbs de reacción de la electrólisis del agua. Por otro lado la ley de Faraday relaciona éste trabajo eléctrico y la velocidad de conversión en términos de cantidades molares (López, 2007). La expresión de la ley de Faraday es:

$$W_{ELEC} = nFU \quad (19)$$

Donde n es el número de electrones transferidos en la electrólisis del agua (en este caso 2), U es el voltaje aplicado en bornas de la celda electrolítica y F es la constante de Faraday.

Finalmente combinando las expresiones (18) y (19) y teniendo en cuenta que se ha supuesto un proceso reversible obtenemos la relación que se muestra en la Ecuación (10) indicada en la sección 5, en la que U_{REV} representa el voltaje reversible el cual se define como el voltaje mínimo necesario para que se produzca la electrólisis, es decir, el que se necesitaría si el proceso de electrólisis se realizará de forma reversible y ΔG_R está definido como lo

expresa la Ecuación (11) donde ΔS_R es el incremento de entropía de reacción de la electrólisis del agua y T la temperatura de trabajo de la celda.

Para el cálculo de la energía de Gibbs de reacción se necesitó tener el valor de la entalpia y entropía de formación de cada uno de los compuestos que intervienen en la reacción a una temperatura y presión de referencia (25 °C y 1 bar, respectivamente). Para el agua, el hidrógeno y el oxígeno se reportan los siguientes valores (Marangio F, Santarelli M, Calli M, 2009):

Tabla 6. Entalpias y Entropías de formación de reactivos y productos en una celda de combustible en modo reversible a 25°C y 1 bar.

Valores de las entalpias y entropías de formación		
Molécula	$\Delta H^0 \left(\frac{J}{mol} \right)$	$\Delta S^0 \left(\frac{J}{mol K} \right)$
Agua	-285800	69,9
Hidrógeno	0	130,6
Oxigeno	0	205

Ahora para el cálculo de la entalpia de reacción a una temperatura distinta de la de referencia se utilizaron las siguientes ecuaciones (Marangio F, Santarelli M, Calli M, 2009):

$$H(T) = a_j T + \frac{4}{5} b_j T^{5/4} + \frac{2}{3} c_j T^{3/2} + \frac{4}{7} d_j T^{7/4} \quad (20)$$

$$S(T, P) = a_j \ln T + 4b_j T^{1/4} + 2c_j T^{1/2} + \frac{4}{3} d_j T^{3/4} - R \ln P \quad (21)$$

Donde los valores de las constantes se presentan en la Tabla 7:

Tabla 7. Valores de los coeficientes de las ecuaciones (20) y (21).

Valores de los coeficientes				
Molécula	a_j	b_j	c_j	d_j
Agua	180	-85,4	15,6	-0,858
Hidrógeno	79,5	-26,3	4,23	-0,197
Oxígeno	10,3	5,4	-0,18	0

Con los valores de la entalpia y de la entropía, se procedió a calcular el cambio, de la temperatura de referencia a la temperatura de trabajo de la celda por cada molécula en la reacción (López, 2007).

$$\Delta H_j = H_j(T) - H_j(T_{ref}) + \Delta H(T_{ref}) \quad (22)$$

$$\Delta S_j = S_j(T) - S_j(T_{ref}) + \Delta S(T_{ref}) \quad (23)$$

Seguido a esto se calculó la entalpia y entropía de reacción a la temperatura y presión de trabajo (López, 2007):

$$\Delta H_R = \Delta H_{productos} - \Delta H_{reactivos} = \Delta H_{H_2} + \frac{1}{2} \Delta H_{O_2} - \Delta H_{H_2O} \quad (24)$$

$$\Delta S_R = \Delta S_{productos} - \Delta S_{reactivos} = \Delta S_{H_2} + \frac{1}{2} \Delta S_{O_2} - \Delta S_{H_2O} \quad (25)$$

Los valores obtenidos en las Ecuaciones (24) y (25) se reemplazaron en la Ecuación (10) mostrada en la sección 5, para determinar el voltaje reversible U_{REV} .

Desde un punto de vista termodinámico, la tensión mínima necesaria para iniciar la reacción de electrólisis del agua corresponde con la suma del potencial reversible para cada

semireacción en ambos electrodos (Muzhong Shen, 2010). La Tabla 8 muestra las semireacción en cada electrodo y su respectivo potencial reversible en una celda electrolítica PEM, en condiciones estándar para cada semireacción y para la reacción neta de electrólisis del agua.

Tabla 8. Semireacción en los electrodos de una celda electrolítica de agua PEM (García Valverde, 2011)

Ánodo	$H_2O \rightarrow 2H^+ + \frac{1}{2}O_2 + 2e^-$	$U_{REV}^0 = 1,229 V$
Cátodo	$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	$U_{REV}^0 = 0 V$
Total	$H_2O \rightarrow H_2 + \frac{1}{2}O_2$	$U_{REV}^0 = 1,229 V$

Estos potenciales mínimos se ven afectados por las condiciones de presión y temperatura de las reacciones. Por otra parte, en los sistemas reales se debe aplicar un mayor potencial debido a las pérdidas en la cinética de los electrodos y en las resistencias internas de la celda. Por lo tanto, cuando la corriente está fluyendo a través de los electrodos, la tensión de funcionamiento para una sola celda (V_{Cell}) viene dada por el potencial reversible y la adición de los diferentes sobrepotenciales (García Valverde, 2011). Para una celda de combustible reversible de membrana polimérica se tiene:

$$V_{Cell} = U_{REV} + \eta_{electrodos} + \eta_{\Omega} + \eta_{dif} \quad (26)$$

$$V_{Cell} = \frac{\Delta G_R}{2F} + \eta_{electrodos} + \eta_{\Omega} + \eta_{dif} \quad (27)$$

Donde $\eta_{electrodos}$ es el sobrepotencial en los electrodos (ánodo y cátodo), η_{Ω} el sobrepotencial óhmico y η_{dif} el sobrepotencial de difusión.

Cuando los flujos de corriente pasan a través de la celda electrolítica, los fenómenos de transferencia de carga y transporte de masa en los electrodos son considerados (Muzhong Shen, 2010). Estas limitaciones ($\eta_{electrodos}$) sobre las semireacciones se conocen como sobrevoltajes de activación y difusión respectivamente. Asumiendo que solo se admiten limitaciones de transferencia de carga (aproximación válida sólo para cuando se aplican bajas densidades de corrientes), la ecuación de Butler – Volmer relaciona la densidad de corriente y la sobretensión de activación en cada electrodo como se mostró en la Ecuación (15), (García Valverde, 2011).

Donde β se define como el factor de simetría para el electrodo. Este representa físicamente la fracción de la energía adicional que se dirige hacia la reacción de reducción (β) y a la reacción de oxidación ($1 - \beta$). El número de electrones transferidos durante la transferencia de carga elemental es n . Es importante anotar que n es diferente del coeficiente estequiométrico de electrones transferidos (z) en las semireacciones globales, definidos en la ley de Faraday. Para cada electrodo, una de las reacciones (oxidación en el ánodo y reducción en el cátodo) va a dominar durante la operación. Por lo tanto, los sobrevoltajes de activación anódica y catódica (η_a y η_c) se pueden escribir como:

$$\eta_a = \frac{RT}{\alpha_a z F} \ln \left(\frac{i_a}{i_{0,a}} \right) \quad (28)$$

$$\eta_c = \frac{RT}{\alpha_c z F} \ln \left(\frac{i_c}{i_{0,c}} \right) \quad (29)$$

Donde α_a y α_c son definidos como los coeficientes de transferencia de carga para el ánodo y cátodo respectivamente (contribuciones βn y $[1 - \beta]n$). Cuando no hay información disponible sobre los valores que pueden tomar estos coeficientes, es comúnmente aceptado asumir ambos coeficientes de carga con un valor de 0,5 (Marangio F, Santarelli M, Cali M., 2009). En la electrolisis del agua $z = 2$.

El intercambio de densidad de corriente para el ánodo y el cátodo son $i_{0,a}$ y $i_{0,c}$, respectivamente. El sobrevoltaje de activación es altamente afectado por los valores que pueda tomar $i_{0,a}$ y $i_{0,c}$, los cuales dependen del electrocatalizador, la morfología del electrodo, el tiempo de uso, la presión, la temperatura, entre otros factores. Los materiales electrocatalíticos, las dimensiones y las propiedades de los electrodos son parámetros que contienen información sensible por lo general protegidas por la mayor parte de los fabricantes.

Sin embargo, la dependencia de la temperatura con el intercambio de densidad de corriente i_0 se modeló usando una ecuación tipo Arrhenius como se describe en la Ecuación (30), de acuerdo a las expresiones obtenidas en los trabajos de Choi P, Bessarabov DG., 2004; Thampan T, Malhotra S., 2007; y Mench MM, 2008. Un valor para $i_{0,Ref}$ a la temperatura de referencia debe ser escogido a partir de la literatura, de la información del fabricante u obtenida empíricamente por ajuste de la curva de polarización de datos experimentales. Los valores de i_0 se calcularon a partir de la siguiente expresión:

$$i_0 = i_{0,Ref} e^{\left[-\frac{E_{exc}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{Ref}} \right) \right]} \quad (30)$$

Donde E_{exc} es definido como la energía de activación para la reacción electrolítica, o como la energía de activación de “oxidación del agua” en el ánodo, el cual tiene un valor de 53990,065 J/mol.

Por otra parte, durante la reacción global cada electrodo tiene su propia contribución al sobrevoltaje de activación, es decir

$$\eta_{electrodos} = \eta_a + |\eta_c| \quad (31)$$

Pero, la contribución de cada uno no es simétrica. Los valores de intercambio de densidad de corriente en el ánodo son típicamente mucho más bajos (10^{-7} A/cm² con Pt – Ir en el ánodo y 10^{-3} A/cm² con platino en el cátodo a 80°C).

Otro efecto muy importante es el sobrevoltaje generado por pérdidas óhmicas (n_{Ω}) Este incluye las pérdidas electrónicas debido a las placas bipolares, el electrodo, el colector de corriente, etc. Las pérdidas dominantes en n_{Ω} son las pérdidas iónicas causadas por la resistencia al traspaso de electrones a través de la membrana polimérica. La resistencia iónica puede ser expresada como función del espesor (t_m) y la conductividad de la membrana (σ).

$$R_{ion} = \frac{t_m}{\sigma} \quad (32)$$

El sobrepotencial de difusión tiene en cuenta las limitaciones de transporte de masa que puedan ocurrir en especial a altas densidades de corriente. De hecho en el caso de la electrólisis del agua, la reacción electroquímica necesita agua para ser suministrada al sitio de reacción, con el fin de que el hidrógeno y el oxígeno sean producidos. Dado que la reacción tiene lugar en la interfase membrana – electrodo, todos los flujos de masa deben ser transportados a través del electrodo poroso. Pero, este flujo encuentra una resistencia cuando fluye a través del electrodo, la cual se incrementa con el aumento de flujo, por lo que es evidente que algo de energía se pierde y debe ser superada, representando esto la causa del sobrevoltaje de difusión el cual incide a que el voltaje impuesto sea más elevado debido a las limitaciones de transporte masivo.

El sobrevoltaje de difusión es estimado a partir de la Ecuación (3) mostrada en la sección 4.

El contenido de agua en este tipo de dispositivos es un aspecto crítico de funcionamiento. El contenido de humedad de la membrana de una pila PEM afecta a su conductividad y, por lo tanto, a las características finales de funcionamiento del generador electroquímico. Si el electrolito no contiene suficiente cantidad de agua, la conductividad decrecerá hasta hacerse cero.

Por otra parte, un exceso de agua puede llegar a resultar tan perjudicial como un defecto, ya que la membrana polimérica se podría inundar, bloqueando los poros de los electrodos y los canales de las placas bipolares. Se hace necesario, por lo tanto, llegar a un equilibrio en el cual no se seque ni se inunde las partes vitales de la pila de combustible.

En las pilas PEM funcionando en modo reversible, el agua se alimenta por el cátodo, de manera que en condiciones ideales la membrana polimérica se podría mantener hidratada dentro de los niveles aceptables.

Debido a su grosor ideal, el agua sería absorbida por el Nafión y se extendería por todas las celdas hasta alcanzar niveles adecuados de humedad.

La dependencia de la conductividad con la temperatura, respecto a una temperatura de referencia se modeló por medio de una expresión tipo Arrhenius (García Valverde, 2011):

$$\sigma(T) = \sigma_{ref} e^{\left[-\frac{E_{pro}}{R} \left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T} \right) \right]} \quad (33)$$

Donde E_{pro} es un parámetro independiente de la temperatura el cual representa la energía de activación para el transporte de protones en la membrana y que tiene un valor de 18912,42 J/mol. La conductividad de la membrana a una temperatura de referencia puede ser fácilmente encontrada, a partir de los ionómeros que la conforman el cual es dado por los fabricantes. Por lo tanto el sobrevoltaje óhmico puede ser expresado por la Ecuación (34). La resistencia electrónica (R_{ele}) puede ser medida a través de los terminales del apilamiento de las celdas. Sin embargo si este es omitido no va generar grandes errores.

$$n_{\Omega} = (R_{ion})i \quad (34)$$

Por lo tanto, el submodelo electroquímico desarrollado en esta investigación es:

$$\begin{aligned}
V_{cell} = & U_{REV} + \left[\frac{RT}{\alpha_a z F} \ln \left(\frac{i_a}{i_{0,a Ref} e^{\left[\frac{-E_{exc}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{Ref}} \right) \right]}} \right) \right. \\
& + \left. \frac{RT}{\alpha_c z F} \ln \left(\frac{i_c}{i_{0,c Ref} e^{\left[\frac{-E_{exc}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{Ref}} \right) \right]}} \right) \right] + \left[\frac{t_m}{\sigma_{ref} e^{\left[\frac{-E_{pro}}{R} \left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T} \right) \right]}} \right] i \\
& + \left[\frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{p_{H_2} p_{O_2}^{0.5}}{p_{H_2O}} \right) \right] \quad (35)
\end{aligned}$$

La contribución eléctrica de los términos y/o ecuaciones que conforman el submodelo electroquímico se describen a continuación:

Tabla 9. Descripción de ecuaciones que conforman el submodelo electroquímico.

Termino y/o ecuación	Descripción
U_{REV}	El potencial reversible U_{REV} , representa el voltaje mínimo necesario para que se lleve a cabo el proceso de electrólisis.
$\frac{RT}{\alpha_a z F} \ln \left(\frac{i_a}{i_{0,a Ref} e^{\left[\frac{-E_{exc}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{Ref}} \right) \right]}} \right)$	Corresponde al sobrevoltaje de activación en el ánodo, el cual depende de los cambios de intensidad de corriente aplicada a la celda y de la temperatura de operación de la misma.

$$\frac{RT}{\alpha_c z F} \ln \left(\frac{i_c}{i_{0,c Ref} e^{\left[-\frac{E_{exc}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{Ref}} \right) \right]}} \right)$$

Corresponde al sobrevoltaje de activación en el cátodo, el cual depende de los cambios de intensidad de corriente aplicada a la celda y de la temperatura de operación de la misma.

$$\left[\frac{t_m}{\sigma_{ref} e^{\left[-\frac{E_{pro}}{R} \left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T} \right) \right]}} \right] i$$

Representa el sobrevoltaje óhmico, el cual depende de los cambios de intensidad de corriente aplicada a la celda y de la temperatura de operación de la misma.

$$\frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{p_{H_2} p_{O_2}^{0.5}}{p_{H_2O}} \right)$$

Representa el sobrevoltaje de difusión, el cual depende de los cambios de intensidad de corriente aplicada a la celda, de la temperatura de operación de la misma y de las presiones parciales de los gases generados en el interior de la celda.

6.3. MODELO DE PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO

El flujo de gas hidrógeno se escribió de la siguiente forma de acuerdo con la ley de Faraday:

$$H_2 = \frac{n_c I}{2F} \eta_F \quad (36)$$

Donde n_c es el número de celdas electrolíticas asociadas en serie que en nuestro caso es igual a 1, e I es la corriente a través de los electrodos de la celda. La eficiencia de Faraday (η_F), definida como la relación entre el flujo real y teórico de hidrógeno, es causado por perdidas de corrientes parasitas, y para un electrolizador PEM en general se asume que es de 99% (García, Valverde, 2011). Sin embargo, la Ecuación (36) se pudo expresar también de la siguiente forma:

$$H_2 = \frac{60I}{\rho_{H_2(T)} F} \eta_F \quad (37)$$

Donde $\rho_{H_2(T)}$ es la densidad del gas hidrógeno a la temperatura de operación de la celda. Para expresar el hidrógeno en función de la intensidad, temperatura y espesor, se tomó la Ecuación (35) y se despejó de allí el término de densidad de corriente conociéndose que $i = I/A$, por lo que la expresión del modelo de producción de hidrógeno desarrollado en este trabajo es:

$$H_2 = 60 \left[\frac{V_{Cell} - U_{REV} \left[\frac{RT}{\alpha_a z F} \ln \left(\frac{i_a}{i_{0,a} \text{Ref} e^{\left[\frac{E_{exc} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{Ref}} \right) \right]}} \right)} \right] - \left[\frac{RT}{\alpha_c z F} \ln \left(\frac{i_c}{i_{0,c} \text{Ref} e^{\left[\frac{E_{exc} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{Ref}} \right) \right]}} \right)} \right] - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{p_{H_2} p_{O_2}^{0.5}}{p_{H_2O}} \right)}{\rho_{H_2(T)} \left[\frac{t_m}{\sigma_{ref} e^{\left[\frac{E_{pro} \left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T} \right) \right]}} \right]} \right] FA} \right] \eta_F \quad (38)$$

6.4. DATOS EXPERIMENTALES OBTENIDOS PARA LA VALIDACIÓN DEL MODELO

Para la validación del modelo, se tomaron datos de flujo de gas hidrógeno producido y de voltaje de operación de la celda a cambios en la intensidad de corriente según el diseño experimental de la Tabla 3.

Tabla 10. Datos experimentales tomados a partir de las pruebas realizadas en la celda de combustible.

Intensidad (A)	0,1	0,5	0,8	1	1,2	1,5
Flujo de hidrógeno (ml/min)	0,689	3,41	5,541	6,905	8,969	10,357
Voltaje de la celda (V)	1,5	1,6	1,7	1,8	1,9	2,0

Los datos registrados en la Tabla 10 muestran que los flujos de hidrógeno producido van en relación directa con los cambios de intensidad que se realizaron en la celda de combustible durante el procedimiento experimental a una temperatura constante de trabajo de 28°C.

Estos datos se validaron a partir del modelo matemático desarrollado, expresado por la Ecuación (38), para determinar la desviación del modelo propuesto frente a los datos experimentales reales obtenidos.

6.5. VALIDACIÓN DEL MODELO ELECTROQUÍMICO

El modelo electroquímico desarrollado plantea que el voltaje de la celda está en función del voltaje reversible y de los sobrevoltajes de activación, óhmico y difusivo de la celda. El voltaje reversible fue calculado a partir de la Ecuación (10), en la cual se observa la dependencia que tiene este voltaje con respecto a la temperatura. Los datos obtenidos demuestran que a medida que aumenta la temperatura, la energía libre de Gibbs disminuye debido a que la contribución de entropía en el sistema se va haciendo mayor, trayendo como consecuencia una disminución en el voltaje reversible y en la velocidad de reacción para la producción de hidrógeno (ver Figura 8).

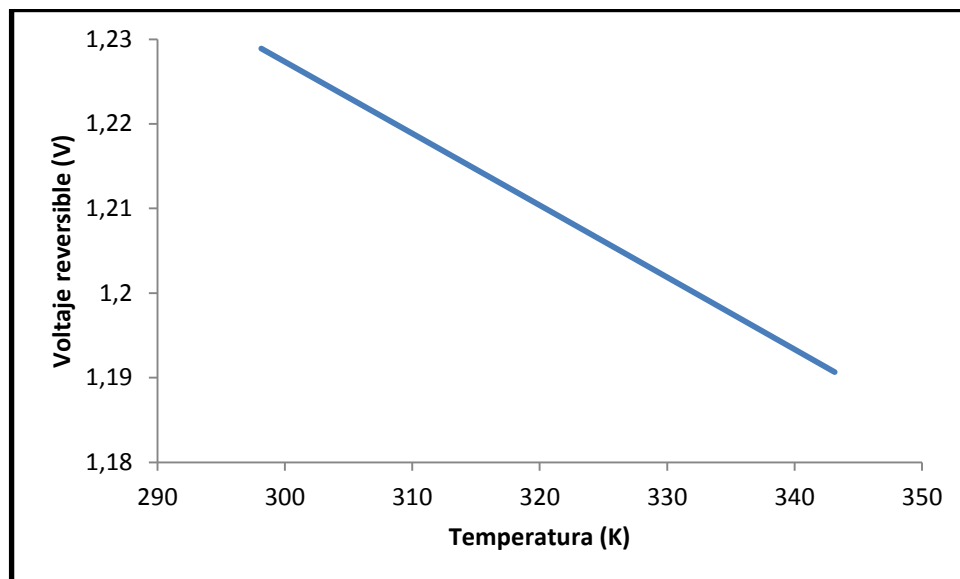


Figura 8. Comportamiento del voltaje reversible en una celda de combustible a cambios en la temperatura de operación.

Por otra parte, el sobrevoltaje de activación está dado por la adición de las Ecuaciones (28) y (29). Para la determinación de este sobrevoltaje, se hizo necesario determinar los valores de intercambio de densidad de corriente de la celda, del ánodo y del cátodo (i_o , $i_{o,a}$ y $i_{o,c}$, respectivamente), los cuales se calcularon a partir de la Ecuación (30).

Para estos cálculos, se tomaron valores de referencia para este tipo de celdas de $i_{o,ref} = 0,00045262 \frac{A}{cm^2}$, $i_{o,a,ref} = 0,0000001 \frac{A}{cm^2}$ y $i_{o,c,ref} = 0,01 \frac{A}{cm^2}$ a una temperatura de 80°C obtenidos de la literatura (García, Valverde, 2011).

Por otra parte, para la determinación de los valores de densidad de corriente del ánodo y del cátodo (i_a y i_c) se reordenó la ecuación de Butler – Volmer descrita en la Ecuación (15) en términos de estas densidades de corriente, considerando que $i = i_c - i_a$ (Muzhong Shen, 2010). De acuerdo a esto, la expresión obtenida es:

$$f(i_a) = \left[\left(\frac{i_a}{i_{o,a}} \right)^{\frac{\beta n F}{\alpha_a z} \eta} \left| \left(\frac{i + i_a}{i_{o,c}} \right)^{\frac{-\beta n F}{\alpha_c z} \eta} \right| \right] - \left[\left(\frac{i_a}{i_{o,a}} \right)^{\frac{(1-\beta) n F}{\alpha_a z} \eta} \left| \left(\frac{i + i_a}{i_{o,c}} \right)^{\frac{-(1-\beta) n F}{\alpha_c z} \eta} \right| \right] - \frac{i}{i_o} \quad (39)$$

La Ecuación (39) fue evaluada a través del método numérico de Newton – Rhapson para el cálculo de los valores de i_a y i_c , teniendo en cuenta que los valores de densidad de corriente i de la celda fueron determinados a partir de la relación $i = I/A$ donde I es la intensidad de corriente aplicada a la celda y A el área de los electrodos la cual para la celda en estudio fue de 4,5 cm².

Los resultados demuestran que las intensidades de corriente en el ánodo y cátodo (i_a y i_c) a una intensidad de corriente determinada, aumentan conforme la temperatura también lo hace, esto debido a que se presenta un mayor flujo de energía (intercambio de electrones) entre los electrodos y la membrana polimérica de la celda, sin embargo el aumento en el sobrevoltaje de activación en el rango de funcionamiento de la celda de combustible PEM (25°C – 80 °C) a una intensidad de corriente determinada no es muy grande (ver Figura 9).

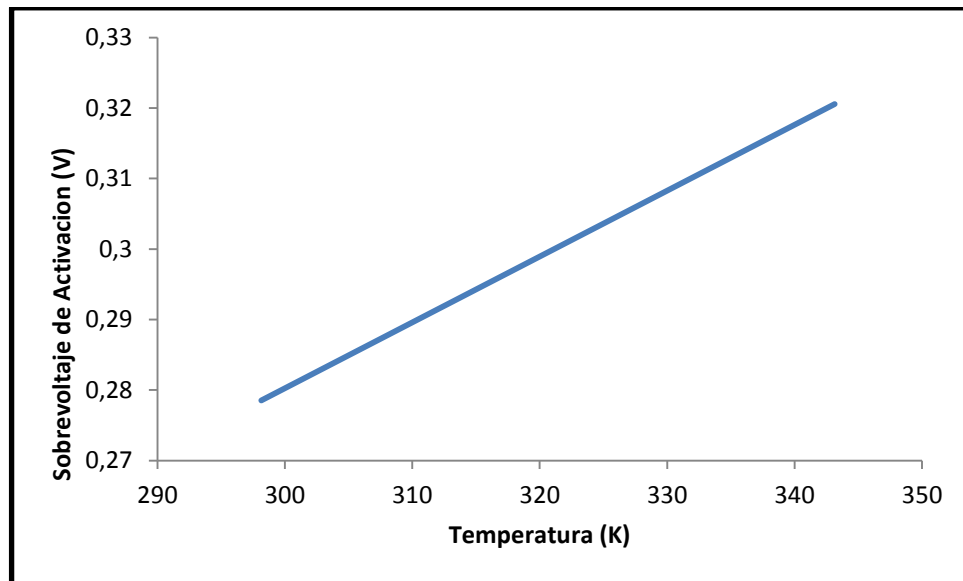


Figura 9. Comportamiento del sobrevoltaje de activación frente a cambios en la temperatura de operación de la celda.

El comportamiento del sobrevoltaje de activación muestra que por cada aumento de 1K de temperatura, el voltaje de la celda aumenta aproximadamente en 0,0009 V observándose un cambio en los sobrevoltajes de activación de la celda en las condiciones de temperatura mínima y máxima de funcionamiento de la celda de combustible en un 15%, cambio permisible que se presenta en la operación de estos tipos de dispositivos (Awasthi, 2010). Por otra parte, el sobrevoltaje de activación se ve favorecido por los aumentos en la intensidad de corriente, en la cual se observa cambios en este sobrevoltaje de alrededor de un 30% entre las condiciones mínimas y máximas de intensidad de corriente aplicadas a la celda de combustible (0,1 A y 1,5 A); por tanto los sobrevoltajes de activación se ven mejor favorecidos a los cambios de intensidad de corriente que a los cambios de temperatura (ver Figura 10).

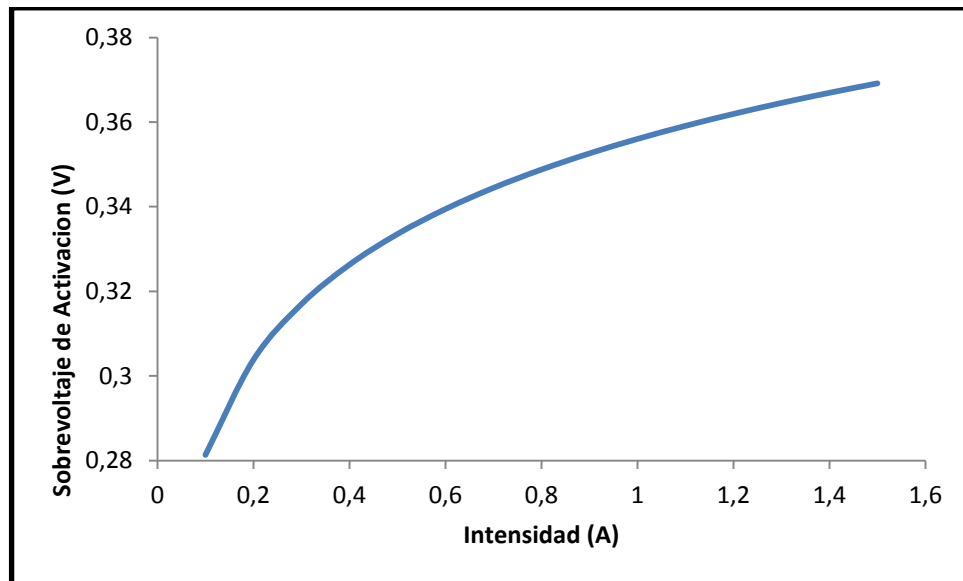


Figura 10. Comportamiento del sobrevoltaje de activación frente a cambios en la intensidad de corriente de operación de la celda

El sobrevoltaje óhmico se calculó a partir de la Ecuación (34), el cual se encuentra en función del espesor de la membrana polimérica de Nafión de la celda de combustible y de su conductividad eléctrica. Los datos muestran que a mayor espesor de membrana, el sobrevoltaje de difusión aumenta (ver Figura 11) debido a que se presenta una mayor obstrucción al intercambio protónico operando la celda a temperatura constante.

Sin embargo, el sobrevoltaje óhmico disminuye cuando la temperatura de operación de la celda aumenta lo cual se debe a que la conductividad eléctrica de la membrana también aumenta (ver Figura 12), de acuerdo a como lo expresa la Ecuación (36).

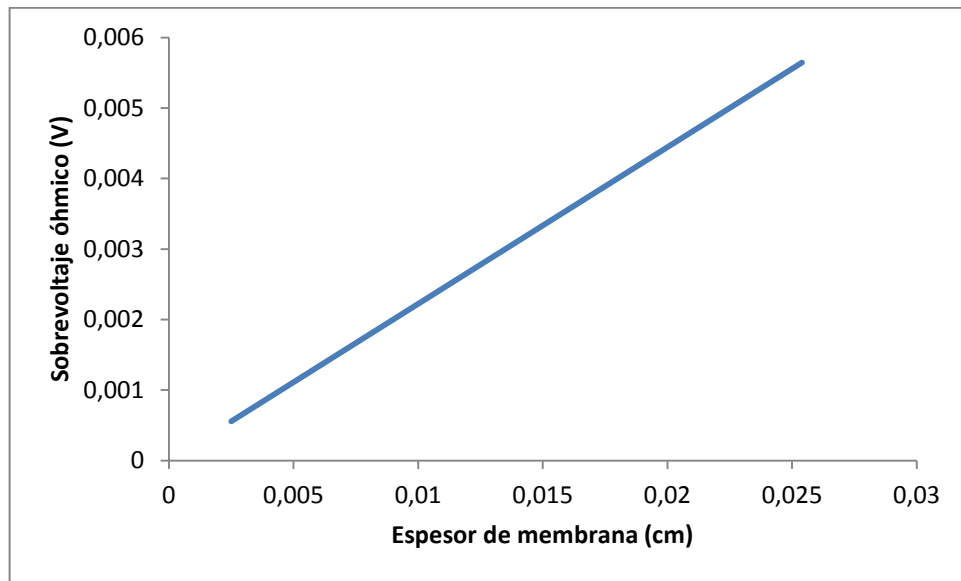


Figura 11. Comportamiento del sobrevoltaje óhmico frente a cambios en el espesor de membrana de intercambio de protones

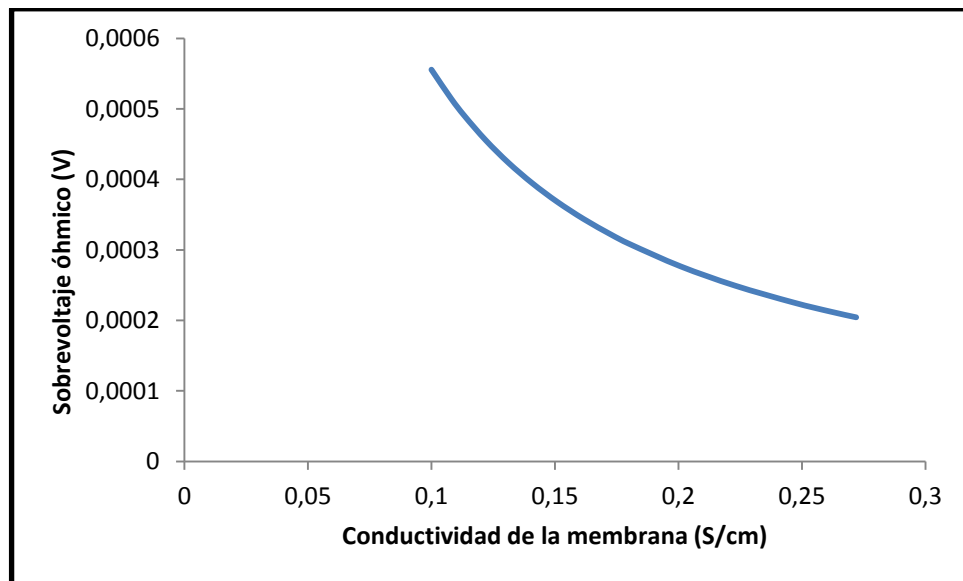


Figura 12. Comportamiento del sobrevoltaje óhmico frente a cambios en la conductividad de la membrana

El sobrevoltaje de difusión está dado por la Ecuación (3), en la cual se muestra que depende de la temperatura y de las presiones parciales de los gases de hidrógeno, oxígeno y vapor de agua que se generan en el interior de la celda. Debido a que la celda de combustible utilizada no permitía hacer mediciones de estas presiones parciales, y teniendo en cuenta que los cambios de presión de los gases en el interior de la celda se ven poco afectados cuando se trabajan a densidades de corriente baja, se procedieron a calcular analíticamente la contribución de estas mediante el uso de la siguiente ecuación (Muzhong Shen, 2010):

$$E_{cell}^o = 1,23 - 0,9 \times 10^{-3}(T - 298) + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{P_{H_2} \cdot P_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{P_{H_2O}} \right) \quad (40)$$

Donde E_{cell}^o es el potencial reversible de la celda. A partir de la anterior ecuación se determinaron los términos de $\ln \left(\frac{P_{H_2} \cdot P_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{P_{H_2O}} \right)$ para cada temperatura de operación. De acuerdo a esto, el sobrevoltaje de difusión se ve mayormente afectado por los cambios de temperatura cuando la celda trabaja a condiciones de densidad de corriente baja (ver Figura 13).

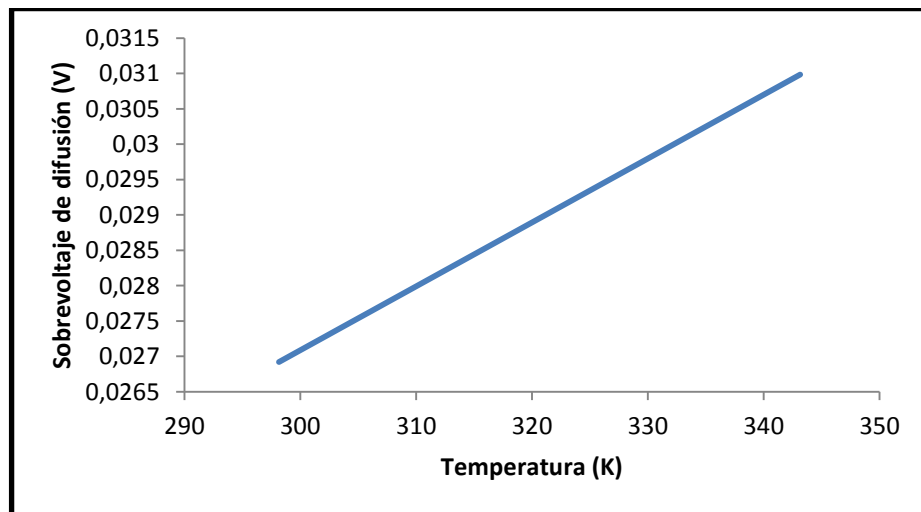


Figura 13. Comportamiento del sobrevoltaje de difusión frente a cambios en la temperatura

Después de analizar los distintos comportamientos de los sobrevoltajes frente a las variaciones de intensidad y temperatura, se puede observar que el sobrevoltaje de activación presenta una mayor incidencia en el voltaje de la celda en comparación con los valores de los sobrevoltajes óhmico y de difusión de la celda.

A partir de la contribución de todos estos sobrevoltajes mencionados anteriormente junto con el aporte del voltaje reversible, se calculó el voltaje de la celda V_{Cell} , para el cual se desarrolló un algoritmo en MATLAB (Ver Anexo G)

Los resultados de la simulación muestran que el voltaje de la celda disminuye conforme aumenta la temperatura de operación (ver Figura 14). Esto se debe a que un aumento en la temperatura implica una disminución en la energía libre de Gibbs (producto del aumento de entropía del sistema) de la reacción de electrólisis de agua por lo que el voltaje mínimo necesario para que se lleve a cabo la reacción o voltaje reversible disminuye, siendo este el voltaje de mayor incidencia en el valor neto de voltaje de la celda. Sin embargo, los sobrepotenciales de activación y de difusión aumentan con la temperatura pero los incrementos de estos sobrepotenciales no afectan considerablemente el valor del voltaje de la celda ya que la magnitud de estos es mucho menor a la temperatura (ver Figuras 9 y 13) que el considerado por el voltaje reversible (ver Figura 8).

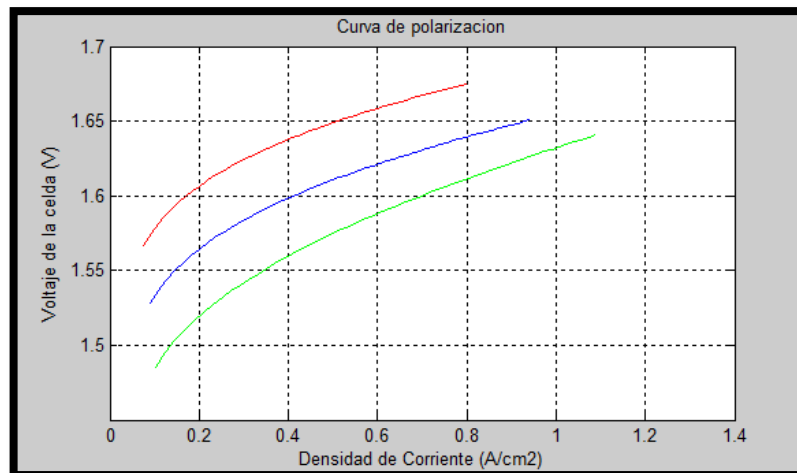


Figura 14. Curva de Polarización (Voltaje de la celda Vs. Densidad de corriente)

Línea roja = 25 °C, Línea azul = 50°C, Línea verde = 70°C

Además, el sobrevoltaje óhmico disminuye debido a que la resistencia de la membrana de Nafión decrece producto del aumento de la conductividad eléctrica de la misma, por tanto el aporte de este sobrevoltaje al voltaje de la celda también es muy pequeño.

Por otra parte, en la Figura 14 también se puede apreciar que el voltaje de la celda es mayor conforme aumenta la densidad de corriente aplicada debido a que la densidad de corriente a través del ánodo y del cátodo se hacen mayor al igual que se incrementa la resistencia iónica de la membrana de intercambio protónico, por lo que los sobrevoltajes de activación y óhmico crecen, incidiendo positivamente en el aumento del voltaje de la celda. El sobrevoltaje de difusión toma valores muy pequeños ya que los efectos difusivos de los gases en el interior de la celda de combustible son casi nulos a densidades de corriente bajas, por lo que el aporte de este sobrepotencial es despreciable bajo estas condiciones.

Para observar el efecto que tienen las variables independientes en el voltaje de la celda, se realizó un diseño de experimentos previamente ya mencionado para observar las variables significativas, obteniéndose:

Tabla 11. Análisis de varianza para voltaje de la celda

Fuente	Suma de cuadrados	Gl	Cuadrado medio	Razón - F	Valor - P
A: INTENSIDAD	7,6633	1	7,6633	336,85	0,0000
B: TEMPERATURA	0,0548028	1	0,0548028	2,41	0,1280
C. ESPESOR	0,0219978	1	0,0219978	0,97	0,3309
AA	2,01791	1	2,01791	88,70	0,0000
AB	0,00666	1	0,00666	0,29	0,5913
AC	0,0587466	1	0,0587466	2,58	0,1154
BB	0,0157639	1	0,0157639	0,69	0,4098
BC	0,0620879	1	0,0620879	2,73	0,1058
CC	0,00994368	1	0,00994368	0,44	0,5121
Bloques	0,00372006	1	0,00372006	0,16	0,6879
Error total	0,978232	43	0,0227496		
Total (corr.)	10,8932	53			

La Tabla 11 muestra la variabilidad del voltaje de la celda en piezas separadas para cada uno de los factores o variables independientes, evaluando la significancia estadística de cada efecto comparando su cuadrado medio contra un estimado del error experimental. En este caso, 1 efecto (la intensidad) tiene un valor-P menor que 0,05, indicando que es significativamente diferente de cero con un nivel de confianza del 95,0%.

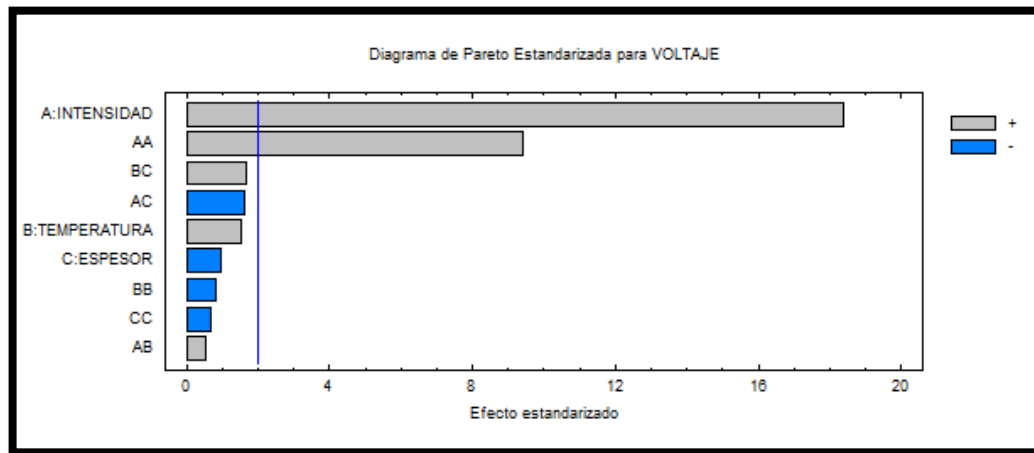


Figura 15. Efecto de las variables de trabajo en el voltaje de la celda

Se pudo observar que el factor más significativo para el voltaje de la celda es la intensidad, resultado que nos arroja la tabla de ANOVA y el diagrama de Pareto que se muestra en la Figura 15, seguido de la temperatura como el segundo factor más significativo, lo cual se pudo corroborar a través de la curva de polarización obtenida y del análisis hecho a partir de esa gráfica

En la Figura 16 se ve el comportamiento del voltaje frente a cada factor:

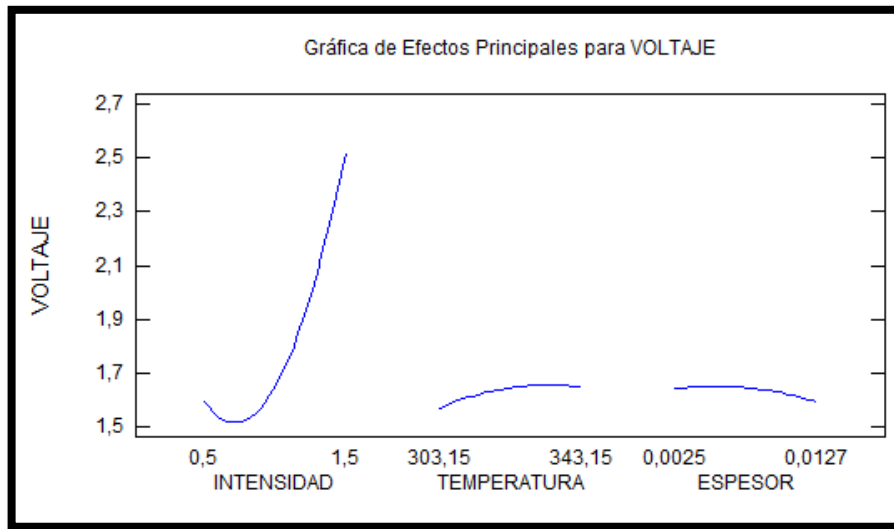


Figura 16. Comportamiento del voltaje de la celda frente a los efectos de las variables de operación

Por último, se compararon los datos de voltaje de la celda obtenidos experimentalmente con los arrojados por la simulación del modelo electroquímico.

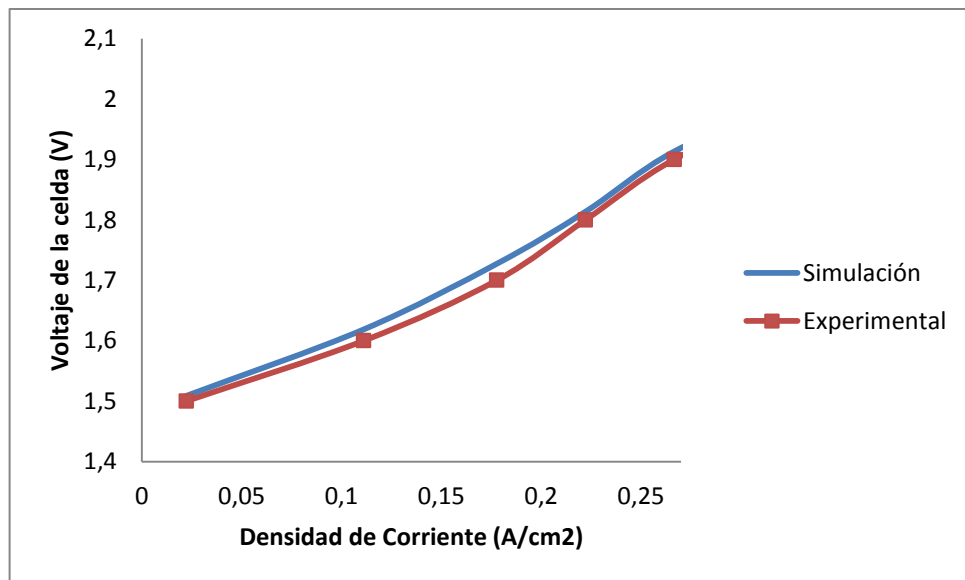


Figura 17. Comparación de datos experimentales de voltaje de la celda con los arrojados por la simulación del modelo electroquímico

Los resultados muestran que los datos obtenidos en la simulación son bastante cercanos a los datos experimentales (determinados a una temperatura de 28°C), presentándose un error promedio de 0,5% lo cual es bastante aceptable para la evaluación del modelo electroquímico desarrollado.

6.5. VALIDACIÓN DEL MODELO DE PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO

El modelo matemático de producción de hidrógeno desarrollado plantea que el flujo de gas hidrógeno está en función de la intensidad de corriente, la temperatura y el espesor de membrana de la celda de combustible. Para su validación se realizó un algoritmo en MATLAB el cual permitió observar como es el comportamiento de la producción de hidrógeno frente a los cambios que puedan presentar las variables anteriormente mencionadas que definen al modelo matemático de producción de hidrógeno mostrado por la Ecuación (38).

En las Figuras 18, 19 y 20, se observa el efecto de la densidad de corriente en la tasa de producción de hidrógeno de la celda a cada una de las temperaturas previamente establecidas, utilizando el dato de espesor de membrana de celda Nafion 112.

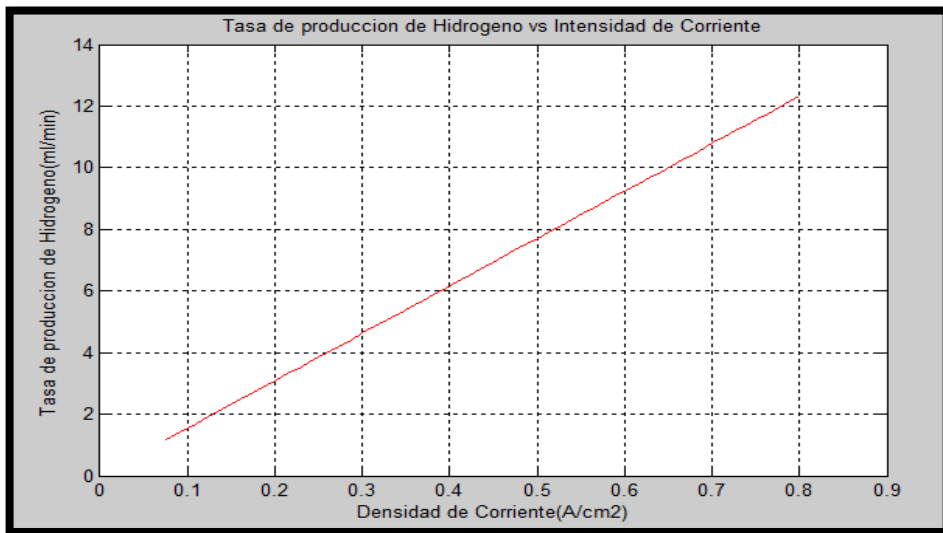


Figura 18. Producción de hidrógeno a 25 °C y espesor de membrana de 0,0025 cm

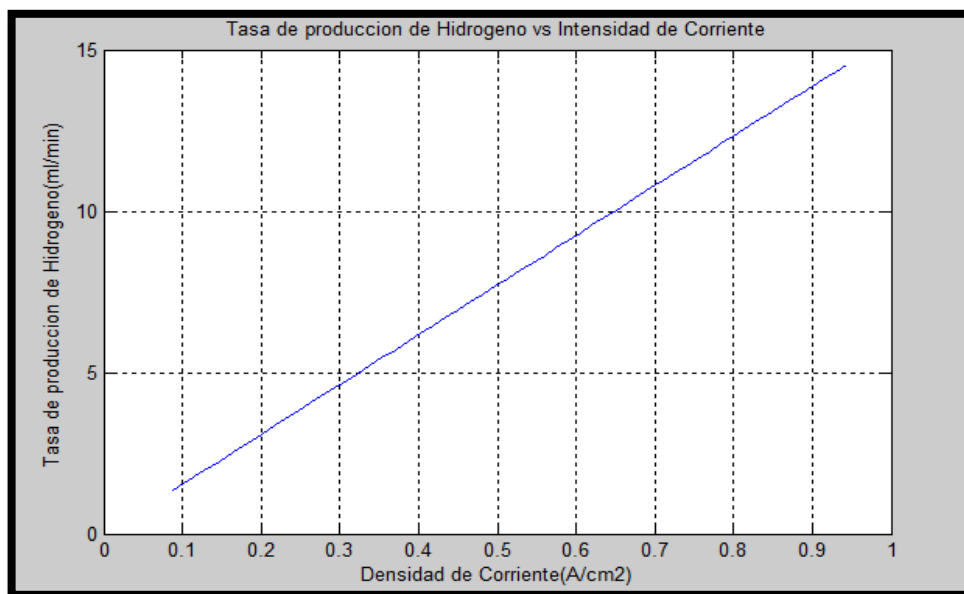


Figura 19. Producción de hidrógeno a 50 °C y espesor de membrana de 0,0051 cm

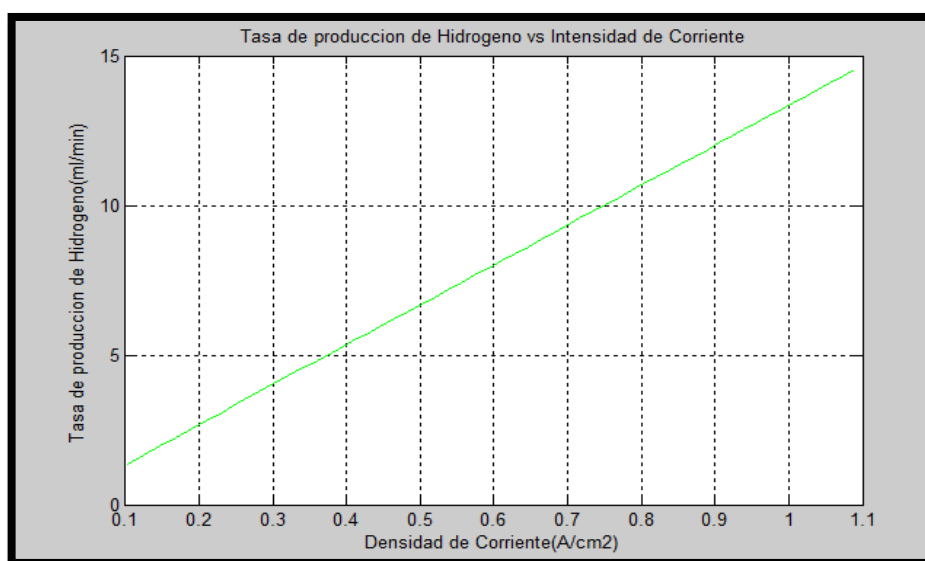


Figura 20. Producción de hidrógeno a 70 °C y espesor de membrana de 0,0127 cm

En las Figuras anteriores, se puede observar que la producción de hidrógeno aumenta linealmente, lo cual se debe a que un aumento en la temperatura contribuye a que las

resistencias óhmicas no sean tan relevantes debido al aumento de la conductividad eléctrica de la membrana en la celda. Sin embargo, cuando se incrementa mucho la temperatura de operación de la celda a una densidad de corriente fija se puede observar un decrecimiento en la producción de hidrógeno, esto debido a que la celda está demasiado caliente y el agua en vez de descomponerse en oxígeno e hidrógeno se convierte en vapor ocasionando que la producción de hidrógeno disminuya; por tanto un control de temperatura adecuado en la celda es pieza fundamental para mejorar la eficiencia de la reacción de electrólisis. Por esta razón el sistema de refrigeración es un aspecto muy importante en este tipo de dispositivos para garantizar su funcionamiento óptimo (Realpe, 2010)

Lo anteriormente mencionado se puede observar en la siguiente gráfica que muestra el comportamiento de la tasa de producción de hidrógeno a medida que varía la temperatura:

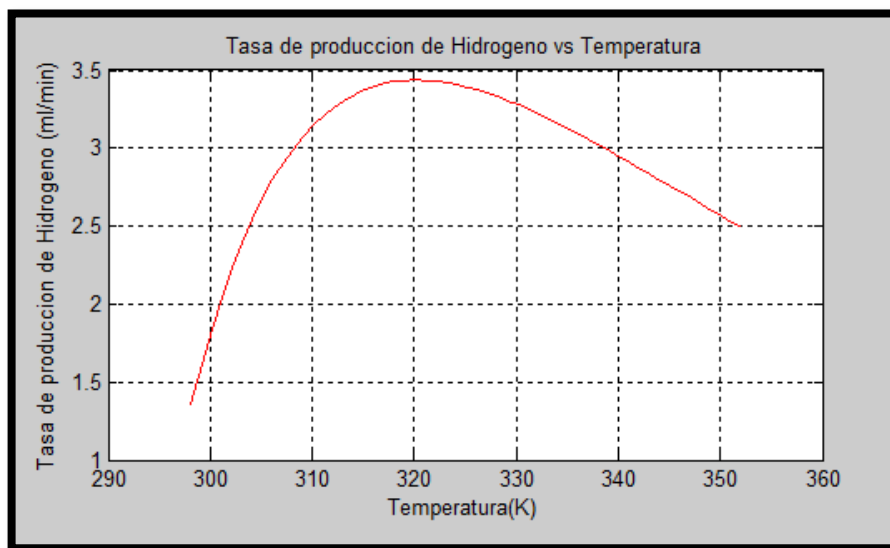


Figura 21. Efecto de la temperatura en la producción de hidrógeno a 1 A y espesor de membrana de Nafión 112 (0,0051 cm)

Para observar el efecto de las variables independientes como lo es la temperatura y la intensidad en la tasa de producción de hidrógeno, se realizó un diseño experimental de la

simulación previamente ya mencionado para realizar un análisis de variabilidad, con el fin de determinar cuáles son los factores más significantes, obteniéndose:

Tabla 12. Análisis de varianza para tasa de producción de hidrógeno

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
A: Intensidad	447,576	1	447,576	80,49	0,0000
B: Temperatura	0,308801	1	0,308801	0,06	0,8165
C: Espesor	2,46573	1	2,46573	0,44	0,5144
AA	22,9022	1	22,9022	4,12	0,0584
AB	1,29526	1	1,29526	0,23	0,6355
AC	15,0287	1	15,0287	2,70	0,1185
BB	17,2692	1	17,2692	3,11	0,0960
BC	0,00908435	1	0,00908435	0,00	0,9682
CC	13,5924	1	13,5924	2,44	0,1364
Error total	94,5289	17	5,56052		
Total (corr.)	614,976	26			

R-cuadrada = 84,6289 por ciento

La Tabla 12 muestra la variabilidad de la producción de hidrógeno en piezas separadas para cada uno de los efectos. Entonces prueba la significancia estadística de cada efecto comparando su cuadrado medio contra un estimado del error experimental. En este caso, un efecto tiene un valor-P cercano a 0,05 el cual es el que va a tener un efecto significativo en la tasa de producción de hidrógeno, es decir la intensidad.

El estadístico R-Cuadrada indica que el modelo, así ajustado, explica 84,62% de la variabilidad en producción de hidrógeno.

El diagrama de Pareto de la Figura 22 nos permite observar dicha contribución:

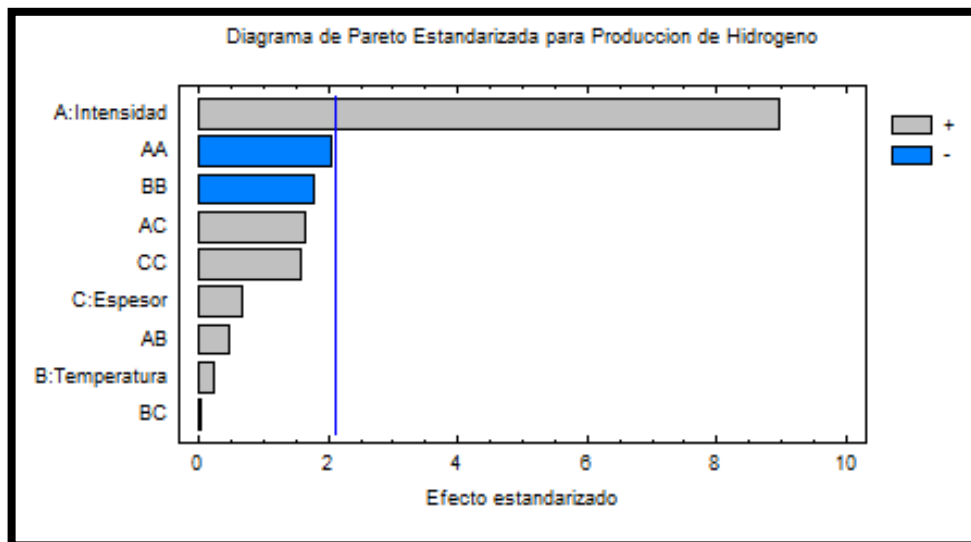


Figura 22. Efecto de las variables de trabajo en la producción de hidrógeno

Los valores en gris generaron una contribución significativa en la producción de hidrógeno a medida que aumentó su valor, donde se puede observar que la intensidad es la que tiene mayor influencia. Esto debido a que la intensidad es la que va a aportar el calor necesario para generar el voltaje mínimo para producir la electrólisis del agua, lo cual produce un aumento de la temperatura y como todo proceso de electrólisis es endotérmico entonces se ve favorecida la producción de hidrógeno hasta ciertos intervalos de temperatura, que para la celda modelada se encuentran en valores (hasta 320 K) que se pueden observar a continuación en la Figura 23:

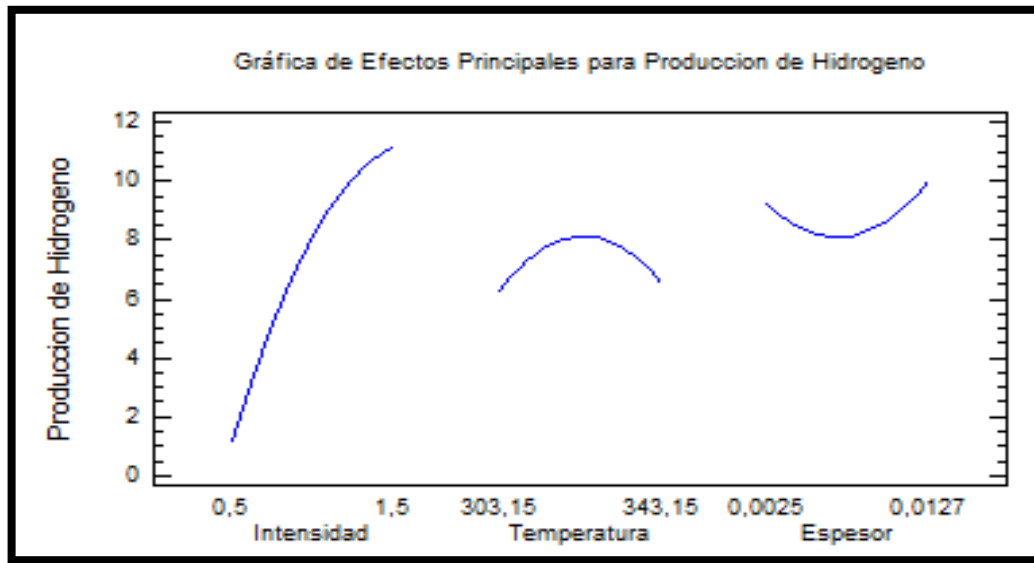


Figura 23. Comportamiento de la tasa de producción de hidrógeno frente a los efectos de las variables de operación

Al observar la tasa de producción de hidrogeno frente a cambios en el espesor vemos que se genera una disminución de la tasa de producción de hidrogeno debido al efecto que tiene la membrana de intercambio de protones respecto a su área superficial de transporte de los iones de hidrogeno, lo cual disminuye y retarda la difusión de gas de hidrogeno a través de la membrana, y por lo tanto se observa una disminución en la tasa de producción de hidrogeno. Luego debido al aumento que genera la acumulación del gas dentro de la celda, se genera un gradiente de presión a favor que permite que se aumente levemente la producción de hidrógeno, pero para intensidades de corriente más altas (Mayandia,2010). A pesar de esto, los efectos que tiene sobre la tasa de producción de hidrógeno son mínimos, lo cual se pudo observar al realizar el análisis de variabilidad lo cual arrojó que el espesor no es una variable significativa.

Por otra parte, para la validación de los datos experimentales se simuló en MATLAB el modelo matemático de producción de hidrógeno desarrollado (ver Figura 24) que se muestra en la Ecuación (38) teniendo en cuenta las condiciones de operación de los experimentos (28°C y 1 atm).

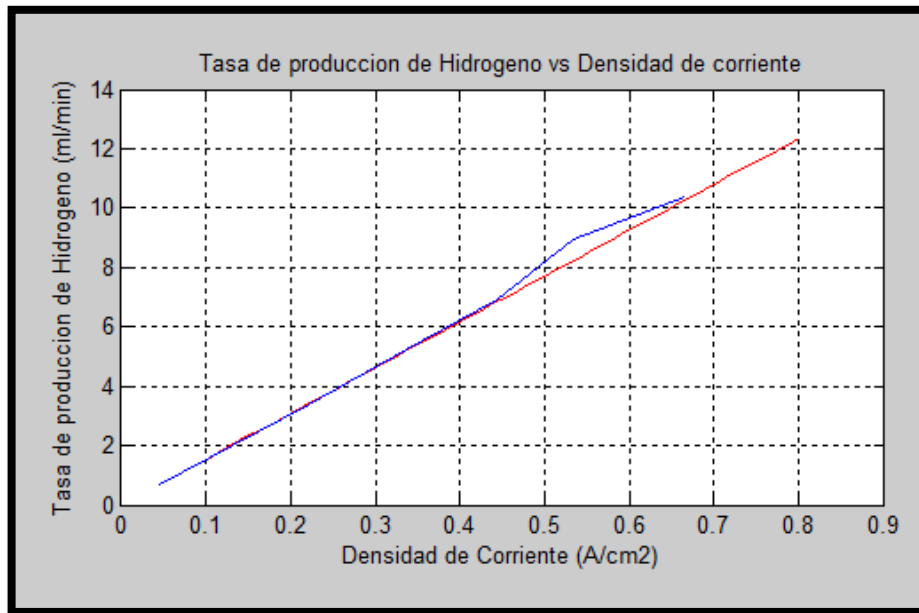


Figura 24. Comparación de la tasa de producción de hidrógeno experimental con la obtenida a través del modelo (Línea azul: Experimental; Línea roja: Modelo)

El análisis de variabilidad arrojó un error general aproximado del 8%, en la que las posibles desviaciones pueden radicar de errores humanos a la hora de tomar los datos experimentales como también de las limitaciones del modelo expuestas en las asunciones asumidas para su desarrollo. Además se pudo observar en la Figura 24, que los datos son bastantes cercanos para las densidades de corrientes bajas del experimento, pero para densidades de corriente altas se desvía un poco, debido a que el modelo desarrollado se basa en un modelo empírico teórico que no tiene en cuenta los parámetros de ajuste para el equipo usado.

7. CONCLUSIONES

Se desarrolló un modelo termodinámico y electroquímico para una celda de combustible de membrana polimérica funcionando en modo electrolizador, incluyendo un modelo para la tasa de producción de hidrógeno a condiciones de presión atmosférica, además de esto se desarrolló un programa en MATLAB, que permitió realizar simulaciones frente a diversas condiciones de operación. Los detalles del modelo, las asunciones para los cálculos y la validación para los resultados experimentales fueron presentados y discutidos.

El modelo electroquímico consistió en un modelo semiempírico basado en una monocelda de combustible. La validación del modelo electroquímico y de producción de hidrógeno desarrollado fue llevada a cabo con datos experimentales obtenidos de una pequeña celda de combustible prototipo comercial (Hydrocar).

Los resultados de la validación del modelo electroquímico y del submodelo de producción de hidrogeno presentaron una desviación aproximada de un 10% para las condiciones de operación del experimento.

En el desarrollo del modelo de producción de hidrógeno fueron tomadas las variables en estado estacionario. Ambos modelos tanto el electroquímico como el de producción de hidrógeno fueron validados a través de una celda de combustible de membrana polimérica simple, en donde es importante anotar las limitaciones que se tuvieron con el equipo, debido a la restringida capacidad para cambiar las variables del proceso, como lo es la presión y la temperatura, por lo cual se trabajaron a condiciones constantes de temperatura y presión.

El desarrollo de esta investigación permitió desarrollar un modelo matemático basado en la teoría electroquímica que depende únicamente de las propiedades de la membrana (espesor, área activa y conductividad). Lo anterior permite utilizar éste modelo para simular a condiciones de presión atmosférica para celdas de combustible similares a la utilizada.

Además de esto el modelo desarrollado permite realizar estimaciones de la tasa de producción de hidrogeno producida en la celda de combustible frente a variables como lo es la temperatura, intensidad y espesor de la membrana de intercambio protónico.

8. RECOMENDACIONES

Las principales recomendaciones para futuras investigaciones se resumen a continuación:

1. En el modelo se desprecian los efectos de la presión lo cual hace necesario el desarrollo de un modelo que tenga en cuenta la operación a altas presiones.
2. Adquirir un equipo de mejores condiciones técnicas, que permitan realizar cambios en las variables de operación como lo es la presión y la temperatura.
3. El efecto del sobrevoltaje de difusión no fue tenido en cuenta debido a que se trabajaron a intensidades de corriente bajas, más es importante observar el efecto que tendría en el error del modelo.

9. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- **AWASTHI A, SCOTH KEITH, BASU S.** *Dynamic modeling and simulation of a proton exchange membrane electrolyzer for hydrogen production*, International journal of hydrogen energy 36 (2011), Pág. 14779-14786.
- **CASPERSEN MICHAEL, KIRKEGAARD JULIUS.** *Modelling electrolyte conductivity in a water electrolyzer cell*, International Journal of Hydrogen Energy 37 (2012), Pág. 7436-7441.
- **DALEA N.V, MANNA M.D, SALEHFARB H.** *Semiempirical model based on thermodynamic principles for determining 6 kW proton exchange membrane electrolyzer stack characteristics*, International journal of hydrogen energy 33 (2008), Pág. 4247-4254.
- **DIAZ JOSE GREGORIO.** *Modelación de una celda de combustible de membrana de intercambio de protones utilizando grafos de enlace*, Venezuela 2005, Redalib: Revista Ingeniería UC. Vol. 15, N° 3, 64-72, ISSN: 1316-6832.
- **DODDATHIMMAIAH A, ANDREWS J.** *Theory, modelling and performance measurement of unitised regenerative fuel cells*, International journal of hydrogen energy 34 (2009), Pág. 8157-8170.
- **ESCOBEDO ENRIQUE, ZAMORA LUIS.** *Modelado dinámico de celdas de combustible*, Cuernavaca, Morelia, 2006, Tesis para obtener el grado de maestro en ciencias en Ingeniería Mecatrónica, Centro Nacional de Investigación y Desarrollo Tecnológico CENIDET.
- **GARCIA DIAZ FRANCISCO.** *Estudio de reversibilidad para almacenamiento de energía en una pila de combustible polimérica*, Madrid 2005, Trabajo de grado,

Ingeniero Industrial, Universidad Pontificia Comillas, Escuela Técnica Superior de Ingeniería.

- **GARCIA VALVERDE R., ESPINOSA N., URBINA A.** *Simple PEM water electrolyser model amd experimental validation*, International Journal of Hydrogen Energy 37 (2012), Pág. 1927 – 1938.
- **GRIMES G. PATRICK.** *Historical Pathways for Fuel Cells. Estados Unidos. Battery Conference on Applications and Advances. The Fifteenth Annual.* págs. 41 - 45. [En línea]. [Accesado el 20 de septiembre de 2012]. Disponible en el World Wide Web:<http://ieeexplore.ieee.org/stamp/stamp.jsp?tp=&arnumber=891972&userType=in st>.
- **GUERVOS SANCHEZ MARIA.** *Tecnología para el hidrógeno: Pila de combustible*, Bogotá, 2003. Universidad Nacional de Colombia, Facultad de Ingeniería, Departamento de Minas y energía, programa de Ingeniería Química.
- **KORDESCH K AND SIMADER G.** *Fuel Cells and their Applications.*1996. VCH Publishers, Inc. Cambridge.
- **LARMINE J, DICKS A.** *Fuel Cells System Explained*, Segunda edición, Londres, 2002, Cap1, Pág. 15-24, Editorial Wiley, ISBN 0-470-84857-X.
- **LÓPEZ RAMÍREZ JUAN RAFAEL.** *Modelo dinámico de un electrolizador alcalino*, Sevilla, 2007, Universidad de Sevilla.
- **MARANGIO F, SANTARELLI M, CALI M.** *Theoretical model and experimental analysis of a high Pressure PEM water electrolyser for hydrogen production*, International Journal of Hydrogen 34 (2009), Pág. 1143 – 1158.

- **MAYANDIA AGUIRRE ANTONIO.** *Descripción y modelado de una pila de combustible de intercambio iónico*, Madrid, 2009, Trabajo de grado, Ingeniero Eléctrico, Universidad Carlos III de Madrid, Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería eléctrica.
- **MENG NI, MICHAEL KH LEUNG, DENNIS Y.C. LEUNG.** *Electrochemical modeling of hydrogen production by proton-conducting solid oxide steam electrolyzer*, Hong Kong 2008, *Energy Conversion and Management* 49 (2008), Pág. 2748 – 2756.
- **MUZHONG SHEN, NICK BENNETT, YULONG DING, KEITH SCOTT.** *A concise model for evaluating water electrolysis*, *International Journal of Hydrogen Energy* (2010), Pág. 14335 – 14341.
- **NACHTRIEB, NH.** *Principles of Modern Chemistry*. Quinta edición, 1998, pág. 200-213, cap. 4. ISBN 0-670-42857-X.
- **PISTONESI CARLOS.** *Celdas de combustible: ventajas de una generación de electricidad limpia y eficiente vía electroquímica*, Bahía Blanca, 2009, Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Bahía Blanca, Seminario: Procesos fundamentales fisicoquímicos y microbiológicos, Celdas de Combustible.
- **PRIMUCCI MAURICIO.** *Diseño y validación de estrategias de diagnosis para pilas de combustible tipo PEM*, Francia 2006, Trabajo de grado, Programa d'automatització Avancada i Robòtica, Institut d' Organitzatió i Control de Sistemes Industrials.
- **REALPE ALVARO.** *Simulación y Evaluación de una Celda Electrolítica para la Producción de Hidrogeno a partir de Energías Renovables en Colombia*, Cartagena 2010, Universidad de Cartagena, Facultad de Ingeniería, Programa de Ingeniería Química.

- **ROUSAR I.** *Fundamentals of electrochemical reactor*, 1989. Electrochemical Reactors: Their Science and Tecnology Part A. Capítulo 2.
- **ROZO SANDRA, TIBAQUIRA JUAN.** *Celdas de combustible tipo membrana de intercambio protónico*, Pereira 2007, Scientia Et Technica, Año XIII, número 37, Universidad Tecnológica de Pereira, Colombia, ISSN: 0122-1701.
- **TRONCOSO MUÑOZ ENRIQUE.** “*Generación de hidrógeno por electrolisis a partir de energías renovables*”. 2008. Disponible en World Wide Web: <http://bibing.us.es/proyectos/abreproy/4703/fichero/Modelo+dim%C3%A1nico+de+un+electrolizador+alcalino.pdf>, revisado: 24 de septiembre de 2012.
- **ULLEBERG ØYSTEIN.** *Simulación dinámica de sistemas de cogeneración con pilas de combustible*, Donostia, 2010, I Congreso Nacional de pilas de combustible.
- **XUE X.D., CHENG K.W.E., SUTANTO D.** *Unified mathematical modelling of steady - state and dynamic voltage – current characteristics for PEM fuel cells*, Electrochimica Acta 52 (2009), Pág. 1135-1144.
- **ZIOGOU C, VOUTETAKIS S, PAPADOPOULOU S, GEORGIADIS M.** *Modeling, simulation and experimental validation of a PEM fuel cell system*, Computers and Chemical Engineering 35 (2011), Pág. 1886-1900.

ANEXOS

ANEXO A.

Resultados diseño experimental para la toma de datos en la celda de combustible HYDOCAR

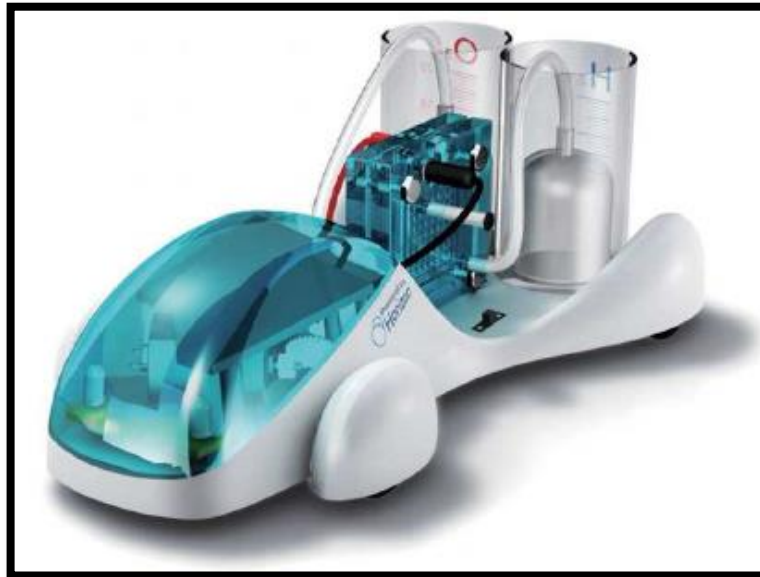
Intensidad (A)	0,1	0,5	0,8	1	1,2	1,5
Flujo de hidrógeno (ml/min)	0,689	3,41	5,541	6,905	8,969	10,357
Voltaje de la celda (V)	1,5	1,6	1,7	1,8	1,9	2,0

Replica

Intensidad (A)	0,1	0,5	0,8	1	1,2	1,5
Flujo de hidrógeno (ml/min)	0,687	3,40	5,542	6,91	8,967	10,36
Voltaje de la celda (V)	1,5	1,6	1,7	1,8	1,9	2,0

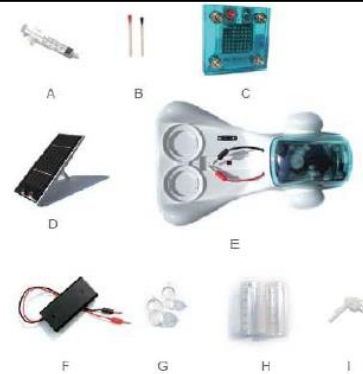
ANEXO B.

Celda de combustible utilizada en el proyecto



Lista de componentes que acompañan el HYDROCAR

- A. Jeringa
- B. Tubos de hule cortos (ver capítulo 4, paso 1)
- C. Celda de combustible reversible
- D. Panel Solar
- E. Chasis con luces LED y motor eléctrico
- F. Cargador de baterías
- G. Cilindros interiores
- H. Cilindros exteriores
- I. Tubos de hule largos (ver capítulo 4, paso 1)



También se necesitara lo siguiente (no incluidos en este kit):

- 2 baterías AA (se recomienda que sean alcalinas)
- Tijeras
- 100 ml. de agua destilada *
- Se recomienda agua destilada para obtener condiciones de operación óptimas. también se puede utilizar agua para beber o agua de la llave. El agua destilada se consigue en cualquier supermercado.

ANEXO C.

Fuente de voltaje variable

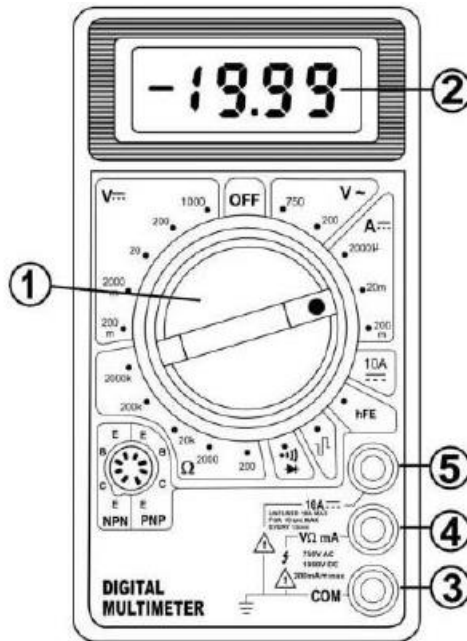


1. TECHNICAL PARAMETERS

- 1.1 Input voltage : 104~127V AC (60Hz), 207~253V AC (50Hz)
- 1.2 Line regulation: CV• 0.01%+1mV CC• 0.2%+1mA
- 1.3 Load regulation: CV• 0.01%+3mV(I• 3A) CC• 0.2%+3mA(I• 3A)
CV• 0.01%+5mV(I>3A) CC• 0.2%+5mA(I>3A)
- 1.4 Ripple and noise: CV• 0.5mVr.m.s (I• 3A) CC• 3mAr.m.s (I• 3A)
CV• 4.0mVr.m.s (I>3A) CC• 6mAr.m.s (I>3A)
- 1.5 Protection: constant current and short-circuit protection
- 1.6 Voltage indication accuracy: LED/LCD • 1%+2digits, analogue display 2.5%
- 1.7 Current indication accuracy: LED/LCD • 2%+2digits, analogue display 2.5%
- 1.8 Environment: 0 ~ +40 °C relative humidity:<90%

ANEXO D.

Multímetro



ESPECIFICACIONES:

Las exactitudes se garantizan por 1 año, 23°C +/- 5°C, menos del de 75% RH.

VOLTAJE DIRECTO V_{CC} (DC).

Rango	Resolución	Exactitud
200mV	100µV	±0.5% de rrd ± 1Dígitos.
2000mV	1mV	±0.5% de rrd ± 1Dígitos.
20V	10mV	±0.5% de rrd ± 1Dígitos.
200V	100mV	±0.5% de rrd ± 1Dígitos.
1000V	1V	±0.5% de rrd ± 1Dígitos.

ANEXO E.

Corridas diseño experimental multifactorial para voltaje de la celda

INTENSIDAD (A)	TEMPERATURA (K)	ESPEJOR (cm)	VOLTAJE (V)
1,0	343,15	0,0076	1,6272
0,5	343,15	0,0076	1,5746
1,5	323,15	0,0025	2,6785
0,5	323,15	0,0076	1,5477
1,5	343,15	0,0076	2,2345
1,5	303,15	0,0076	2,5467
1,5	323,15	0,0076	2,4568
1,5	323,15	0,0127	2,4678
1,0	323,15	0,0076	1,5763
1,0	303,15	0,0025	1,5624
0,5	303,15	0,0076	1,5386
1,5	343,15	0,0025	2,5677
1,5	303,15	0,0127	2,4613
0,5	343,15	0,0127	1,5964
1,0	343,15	0,0025	1,5880
1,0	303,15	0,0076	1,5638
0,5	303,15	0,0127	1,5401
0,5	323,15	0,0025	1,5432
1,5	303,15	0,0025	2,5489
0,5	323,15	0,0127	1,5522
0,5	343,15	0,0025	1,5528
1,5	343,15	0,0127	2,6732
0,5	303,15	0,0025	1,5401
1,0	323,15	0,0127	1,5844
1,0	303,15	0,0127	1,5651
1,0	323,15	0,0025	1,5683
1,0	343,15	0,0127	1,6664
1,5	343,15	0,0076	2,5740
1,0	343,15	0,0025	1,5880
1,0	303,15	0,0025	1,5624
1,0	343,15	0,0127	1,6664
1,5	323,15	0,0076	2,5462
0,5	323,15	0,0076	1,5522
1,0	303,15	0,0127	1,5651
1,5	323,15	0,0127	2,6796
1,5	303,15	0,0127	1,5811
0,5	323,15	0,0025	1,5522
1,5	343,15	0,0025	2,4357
0,5	303,15	0,0076	1,5242

1,5	303,15	0,0076	2,6573
0,5	303,15	0,0127	1,5393
0,5	343,15	0,0127	1,5746
0,5	323,15	0,0127	1,5467
1,0	323,15	0,0076	1,5846
0,5	303,15	0,0025	1,5586
1,0	323,15	0,0025	1,5683
0,5	343,15	0,0076	1,5746
1,5	323,15	0,0025	2,6529
1,5	343,15	0,0127	2,3456
1,0	323,15	0,0127	1,5763
1,5	303,15	0,0025	2,4567
0,5	343,15	0,0025	1,5468
1,0	343,15	0,0076	1,8976
1,0	303,15	0,0076	1,5678

ANEXO F

Corridas diseño experimental multifactorial para producción de hidrógeno

INTENSIDAD (A)	TEMPERATURA (K)	ESPESOR (cm)	PRODUCCIÓN DE HIDROGENO(ml/min)
1,0	343,15	0,0076	8,945
0,5	343,15	0,0076	6,5760
1,5	323,15	0,0025	10,2570
0,5	323,15	0,0076	14,5321
1,5	343,15	0,0076	5,7017
1,5	303,15	0,0076	8,7047
1,5	323,15	0,0076	4,8319
1,5	323,15	0,0127	12,3291
1,0	323,15	0,0076	11,8425
1,0	303,15	0,0025	16,7865
0,5	303,15	0,0076	16,7865
1,5	343,15	0,0025	4,8319
1,5	303,15	0,0127	5,7017
0,5	343,15	0,0127	6,5760
1,0	343,15	0,0025	8,7047
1,0	303,15	0,0076	10,2570
0,5	303,15	0,0127	14,5321
0,5	323,15	0,0025	11,8425
1,5	303,15	0,0025	12,3291
0,5	323,15	0,0127	8,974
0,5	343,15	0,0025	6,5467
1,5	343,15	0,0127	10,867
0,5	303,15	0,0025	11,8566
1,0	323,15	0,0127	10,335
1,0	303,15	0,0127	9,8567
1,0	323,15	0,0025	10,456
1,0	343,15	0,0127	8,841
1,5	343,15	0,0076	10,567
1,0	343,15	0,0025	6,567
1,0	303,15	0,0025	6,784
1,0	343,15	0,0127	8,456
1,5	323,15	0,0076	10,678
0,5	323,15	0,0076	6,569
1,0	303,15	0,0127	8,976
1,5	323,15	0,0127	8,974
1,5	303,15	0,0127	6,5467

0,5	323,15	0,0025	10,867
1,5	343,15	0,0025	11,8566
0,5	303,15	0,0076	10,335
1,5	303,15	0,0076	9,8567
0,5	303,15	0,0127	10,456
0,5	343,15	0,0127	8,841
0,5	323,15	0,0127	10,567
1,0	323,15	0,0076	6,567
0,5	303,15	0,0025	6,784
1,0	323,15	0,0025	8,456
0,5	343,15	0,0076	10,678
1,5	323,15	0,0025	6,569
1,5	343,15	0,0127	8,976
1,0	323,15	0,0127	8,974
1,5	303,15	0,0025	6,5467
0,5	343,15	0,0025	10,867
1,0	343,15	0,0076	11,8566
1,0	303,15	0,0076	12,335

ANEXO G.

Algoritmo de simulación del modelo matemático desarrollado

```
%SIMULACION CELDA DE COMBUSTIBLE URFC PEM PARA LA PRODUCCION DE HIDROGENO

%DATOS DE ENTRADA

T=298.15:1:353;
ioref=(0.0001); % (A/cm2)
ioan=10^-12;% (A/cm2)
iocat=10^-3;% (A/cm2)
Derechos reservados de autor %Energía de Activación del agua (J/mol);
R=8.314; % (j/mol K)
Tref=343.15;% (K)
alfaa=2; %Coeficiente de carga del ánodo
alfac=0.5; %Coeficiente de carga del cátodo
Z=2; %Coeficiente estequiométrico de transferencia de electrones
F=96485.3383; %Constante de Faraday
Derechos reservados de autor % cm2 área sección transversal del ANODO y
CATODO
A1=4.5;
I=0.1:0.02545:1.5;% Corriente eléctrica
Ian=I./A;
Icat=I./A;
Derechos reservados de autor %Factor de Simetría
n=1;
Derechos reservados de autor %Espesor de la membrana polimérica Nafión
l12(centímetros)
oref=0.1;%Conductividad de referencia a 25 °C (S/cm)
Derechos reservados de autor ;%Energía activación protónica J/mol;
Nc=1;%Numero de celdas de combustible
Nf=0.99;%Eficiencia de Faraday
dh2=0.0899; %Densidad de hidrogeno( g/l)

%DATOS EXPERIMENTALES
i=[0.1 0.5 0.8 1 1.2 1.5];
iaexp=i./A
Vexp =[1.5 1.6 1.7 1.8 1.9 2];
h2exp=[0.689 3.41 5.541 6.905 8.969 10.357];

%MODELO TERMODINAMICO
for i=1:1:55
Derechos reservados de autor; %Voltaje mínimo para llevar acabo la
electrolisis
Derechos reservados de autor; %Voltaje mínimo para llevar acabo la
electrolisis
Derechos reservados de autor; %Voltaje mínimo para llevar acabo la
electrolisis
Derechos reservados de autor; %Voltaje mínimo para llevar acabo la
electrolisis
```

end

%MODELO ELECTROQUIMICO

for i=1:1:55

Derechos reservados de autor; %Intercambio de densidad de corriente del ánodo

io1(i)=(ioref*exp((-Exc/R)*((1/T(6))-(1/Tref)))); %Intercambio de densidad de corriente del ánodo

io2(i)=(ioref*exp((-Exc/R)*((1/T(26))-(1/Tref)))); %Intercambio de densidad de corriente del ánodo

io3(i)=(ioref*exp((-Exc/R)*((1/T(46))-(1/Tref)))); %Intercambio de densidad de corriente del ánodo

ioa(i)=(ioan*exp((-Exc/R)*((1/T(i))-(1/Tref)))); %Intercambio de densidad de corriente del ánodo

ioa1(i)=(ioan*exp((-Exc/R)*((1/T(6))-(1/Tref)))); %Intercambio de densidad de corriente del ánodo

Derechos reservados de autor; %Intercambio de densidad de corriente del ánodo

ioa3(i)=(ioan*exp((-Exc/R)*((1/T(46))-(1/Tref)))); %Intercambio de densidad de corriente del ánodo

ioc(i)=(iocat*exp((-Exc/R)*((1/T(i))-(1/Tref)))); %Intercambio de densidad de corriente del ánodo

Derechos reservados de autor %Intercambio de densidad de corriente del ánodo

ioc2(i)=(iocat*exp((-Exc/R)*((1/T(26))-(1/Tref)))); %Intercambio de densidad de corriente del ánodo

ioc3(i)=(iocat*exp((-Exc/R)*((1/T(46))-(1/Tref)))); %Intercambio de densidad de corriente del ánodo

Derechos reservados de autor % Sobrevoltaje de activación en el ánodo

Nan1(i)=((R*T(6))./(alfaa*Z*F))*(log(Ian(i)./ioa1(1))); % Sobrevoltaje de activacion en el ánodo

Nan2(i)=((R*T(26))./(alfaa*Z*F))*(log(Ian(i)./ioa2(1))); % Sobrevoltaje de activacion en el ánodo

Derechos reservados de autor % Sobrevoltaje de activación en el ánodo

Ncat(i)=((R*T(i))./(alfac*Z*F))*(log(Icat(i)./ioc(1))); % Sobrevoltaje de activacion en el ánodo

Derechos reservados de autor; % Sobrevoltaje de activación en el cátodo

Ncat2(i)=((R*T(26))./(alfac*Z*F))*(log(Icat(i)./ioc2(1))); % Sobrevoltaje de activacion en el ánodo

Sobrevoltaje de activación en el cátodo

N(i)=Nan(i)+(Ncat(i)); %Sobrevoltajes

Derechos reservados de autor; %Sobrevoltajes

Derechos reservados de autor; %Sobrevoltajes

Derechos reservados de autor; %Sobrevoltajes

Ib(i)=io1(i).*((exp((B*n*F/(R.*T(i)))*N1(i)))-(exp(((1-B)*n*F)/(R*T(i))).*N1(i))));

Ib1(i)=io1(i).*((exp((B*n*F/(R.*T(6)))*N1(i)))-(exp(((1-B)*n*F)/(R*T(6))).*N1(i)))); %Densidad de Corriente

Ib2(i)=io2(i).*((exp((B*n*F/(R.*T(26)))*N2(i)))-(exp(((1-B)*n*F)/(R*T(26))).*N2(i)))); %Densidad de Corriente

Ib3(i)=io3(i).*((exp((B*n*F/(R.*T(46)))*N3(i)))-(exp(((1-B)*n*F)/(R*T(46))).*N3(i)))); %Densidad de Corriente

Derechos reservados de autor; %Conductividad electrica de la membrana

Derechos reservados de autor; %Conductividad electrica de la membrana


```

Derechos reservados de autor;%Conductividad electrica de la membrana
Derechos reservados de autor;%Conductividad electrica de la membrana
    Rion(i)=tm./o(i);%Resistencia Ionica
    Rion1(i)=tm./o1(i);%Resistencia Ionica
    Rion2(i)=tm./o2(i);%Resistencia Ionica
    Rion3(i)=tm./o3(i);%Resistencia Ionica
    Rohm(i)=(Rion(i))*Ib(i);%Sobrevoltaje Ohmnico
    Rohm1(i)=(Rion1(i))*Ib1(i);%Sobrevoltaje Ohmnico
    Rohm2(i)=(Rion2(i))*Ib2(i);%Sobrevoltaje Ohmnico
    Rohm3(i)=(Rion3(i))*Ib3(i);%Sobrevoltaje Ohmnico

Vcell(i)=Urev(i)+N(i)+Rohm(i);
Derechos reservados de autor;
Derechos reservados de autor;
Derechos reservados de autor;

end

%SUBMODELO DE PRODUCCION DE HIDROGENO

for i=1:1:55
Derechos reservados de autor;
h21(i)=((((Nc.*Ib1(i)*A)./(2*F))*Nf)*(2*60))/dH2)*1000;
h22(i)=((((Nc.*Ib2(i)*A)./(2*F))*Nf)*(2*60))/dH2)*1000;
h23(i)=((((Nc.*Ib3(i)*A)./(2*F))*Nf)*(2*60))/dH2)*1000;
end

```