



UNIVERSIDAD DE CHILE  
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS  
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA, BIOTECNOLOGÍA Y MATERIALES

MODELACIÓN MATEMÁTICA DE UN PROCESO DE PRODUCCIÓN DE ENERGÍA  
ELÉCTRICA A PARTIR DE HIDRÓGENO Y GAS DE SÍNTESIS EN UNA CELDA DE  
COMBUSTIBLE DE ÓXIDO SÓLIDO

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL QUÍMICO

DIEGO ALEJANDRO BRAVO RIQUELME

PROFESORA GUÍA:  
MELANIE COLET LAGRILLE

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:  
CRISTIAN SALGADO HERRERA  
HUMBERTO ESTAY CUENCA

SANTIAGO DE CHILE  
2020

RESUMEN DE LA MEMORIA PARA OPTAR AL  
TÍTULO DE: Ingeniero Civil Químico  
POR: Diego Bravo Riquelme  
FECHA: 21/09/2020  
PROFESORA GUÍA: Melanie Colet Lagrille

## MODELACIÓN MATEMÁTICA DE UN PROCESO DE PRODUCCIÓN DE ENERGÍA ELÉCTRICA A PARTIR DE HIDRÓGENO Y GAS DE SÍNTESIS EN UNA CELDA DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDO SÓLIDO

Se desarrolló un modelo matemático para simular la capacidad de generación de energía eléctrica de una celda de combustible de óxido sólido usando hidrógeno o gas de síntesis como combustible. Para validar este modelo, se utilizaron datos experimentales generados en una celda de óxido sólido operando a 800 °C con ánodos basados en ceria dopada con molibdeno (disco de 14 mm de diámetro), electrolito de circonita estabilizada con itria (disco de 20 mm de diámetro) y cátodo de manganita de lantano dopada con estroncio (disco de 14 mm de diámetro). Se midió el voltaje del sistema en función de su densidad de corriente de operación para los combustibles hidrógeno y gas de síntesis: mezcla equimolar de hidrógeno ( $H_2$ ) y monóxido de carbono (CO).

Las predicciones del modelo matemático se ajustaron satisfactoriamente a los datos experimentales, obteniéndose una densidad de potencia máxima de  $1.295 \text{ W m}^{-2}$  (operando a  $2.394 \text{ A m}^{-2}$ ) y  $1.084 \text{ W m}^{-2}$  (operando a  $2.106 \text{ A m}^{-2}$ ) al operar con hidrógeno y gas de síntesis, respectivamente. Para dichos valores respectivos de densidades de corriente, se requiere aplicar un voltaje de celda de 0,541 V y 0,515 V. En ambos casos, el promedio de residuos para el voltaje de celda, asociados al ajuste del modelo a los datos experimentales, resultó ser un orden de magnitud inferior a los valores experimentales de dicho voltaje. Los voltajes de equilibrio se estiman teóricamente en 1,100 V y 1,010 V al operar con hidrógeno y gas de síntesis, respectivamente. En ambos casos, existe una diferencia entre este valor teórico y el valor experimental que se atribuye a dos factores: la no idealidad de los gases producto de la interacción con la superficie sólida de los electrodos y la posible existencia de infiltración de aire hacia la cámara anódica.

Las pérdidas óhmicas de voltaje en ambos casos abarcan alrededor de un 72 % del total de pérdidas operando a la densidad de potencia máxima, debido a que la ceria dopada con molibdeno exhibe una baja conductividad eléctrica (estimada en  $0,501 \text{ S m}^{-1}$  a 800 °C) en relación a materiales anódicos convencionales como el Ni/YSZ ( $9.156 \text{ S m}^{-1}$  a 800 °C) o a los otros componentes de la celda, donde el electrolito es la siguiente componente de más baja conductividad eléctrica ( $2,203 \text{ S m}^{-1}$  a 800 °C). Los sobrepotenciales de activación son la segunda componente de mayor peso en las pérdidas de voltaje, abarcando un 26,5 % y un 27,9 % del total de pérdidas para el sistema con hidrógeno y gas de síntesis, respectivamente, operando a la densidad de potencia máxima.

En presencia de gas de síntesis, la competencia entre el  $H_2$  y el CO por los sitios activos del ánodo originan eficiencias de corriente de un 51,3 % y un 48,7 % para cada combustible a 800 °C, producto de que el CO en estado estacionario se encuentra ocupando ligeramente más sitios que el  $H_2$ , ya que su cinética de oxidación es más lenta. No obstante, el CO es capaz de sufrir un reformado superficial mediante la reacción de *water-gas shift* con el vapor de agua presente en la cámara anódica, fenómeno que es necesario incluir en posteriores estudios de modelación, pues cobra mayor importancia si se tienen altas concentraciones de CO, como por ejemplo 50 % v/v.

*Dedicado a mi madre, Soraya. En memoria de Luisa Inostroza.*

*“Hay algo en la personalidad humana que se resiente a las cosas claras,  
e inversamente, algo que atrae a los rompecabezas,  
a los enigmas y a las alegorías”.*  
**Stanley Kubrick**

# Agradecimientos

En primer lugar, gracias a mi madre, por ser mi apoyo y soporte incondicional, a quien amo y le debo la vida. A toda mi gente de Talca: gracias a mis abuelas Ana y Toya, por el amor que me han entregado y por acompañarme durante todos estos años viéndome crecer. A mis hermanos Joaquín y Laura, por llegar a nuestras vidas a darnos su alegría y cariño, gracias también al Manu. A mis shikibabys de Santiago: Nina, Dani, Pau, Emi, Flaco, al Capi y al Michi, por todas las aventuras que hemos compartido juntos, esperando que vengan muchas más. A mi gente de Conti: Nino, tía Marcia, Gaby, Bárbara, al Loki y al Toby, gracias por acogerme tantas veces y porque sé que pese a que estén un poco más lejos, siempre nos tienen presente, y se nota cuando nos reunimos a compartir tantos momentos. Muchos dicen que uno no escoge a su familia y que por eso no está la obligación de quererlos. Yo agradezco a la vida por ponerme en esta familia, gracias a todos ustedes por formar parte de mi núcleo y brindarme el privilegio de quererlos a todos.

A mi alma máter, la Universidad de Chile, por acogerme y formarme durante estos años y permitirme conocer a grandiosas personas. A mis profesores: gracias a Melanie Colet por alentarme tanto en mis sueños como en mis aficiones y exigir que siempre de lo mejor de mí, por ser una excelente docente y profesora guía, a Ziomara Gerdtzen por su constante apoyo y preocupación que demostró tantas veces, y a Cristian Salgado por su gran disposición a ayudar y abrir siempre sus puertas. Al grupo Anillo: gracias a Isaac por ser el principal apoyo de este trabajo de memoria, porque sin tu ayuda no lo hubiese podido lograr, a Sergio, Jacque y Amira, por apoyarme también en este trabajo.

Gracias a Dani y a Franco por su gran amistad y lealtad, por brindarme apoyo durante todos los momentos y ayudarme a siempre aprender de mis errores, a mis demás amigos de la universidad: Talo, Romi, Cris, Vane y Javi, por alegrar nuestros días y por su sólido compañerismo. A Cata López por haberme animado en difíciles momentos y por permitirme conocer otro grupo de grandiosas personas: agradezco a Mauro por estar siempre presente y preocupado de todos, a Juanca por su lealtad al igual que Mauro, y por permitirme compartir con sus amigos y acogernos tantas veces, gracias también a Rodrigo, Kathi y Benja. Gracias a todos quienes me tendieron su mano cuando los necesité. A Joaco por ser el mejor padrino, guiarme en mi camino y llenar a todos de alegría, eres un ejemplo a seguir. A Dani Flores y al Sora, por acompañarnos y aguantarnos durante tantos meses en tiempos difíciles, y compartir tantas risas pese a la adversidad.

A mis compañeros de generación: Coni, Claudio y Benja, por ser los mejores compañeros de trabajo que he tenido. Gracias al Nico Quezada y a la Cami por compartir la mesa y la fiesta con nosotros. Me hubiese gustado poder seguir con esos encuentros, así que les debo una invitación. A mis compañeros del GIE: Panchi, Pablo y Dani. A Gabriel por su amistad y por acompañarme siempre. A todos quienes llenaron de alegría mi paso por la U. Me quedo con incontables recuerdos.

# Tabla de contenido

<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
1.1. Escenario energético en Chile y el mundo . . . . .	1
1.2. Tecnologías de gasificación . . . . .	4
1.3. Celdas de combustible de óxido sólido . . . . .	5
1.4. Objetivo general del Trabajo de Memoria de Título . . . . .	8
<b>2. Fundamentos de electroquímica</b>	<b>9</b>
2.1. Principios termodinámicos . . . . .	9
2.1.1. Entalpía de reacción . . . . .	11
2.1.2. Entropía de reacción . . . . .	12
2.1.3. Energía libre de Gibbs . . . . .	12
2.1.4. Eficiencia termodinámica . . . . .	13
2.1.5. Voltaje de equilibrio o de circuito abierto (OCV) . . . . .	13
2.2. Principios cinéticos . . . . .	14
2.2.1. Sobrepotenciales de activación . . . . .	15
2.2.2. Sobrepotenciales de concentración . . . . .	16
2.2.3. Pérdidas óhmicas de voltaje . . . . .	18
2.2.4. Densidad de potencia de celda . . . . .	19
2.2.5. Eficiencia de voltaje y generación de calor . . . . .	20
2.2.6. Utilización de combustible . . . . .	20
2.2.7. Eficiencia de celda . . . . .	20
<b>3. Revisión bibliográfica</b>	<b>21</b>
3.1. Materiales para celdas de combustible de óxido sólido . . . . .	22
3.1.1. Materiales para el electrolito . . . . .	23
3.1.2. Materiales para el cátodo . . . . .	26
3.1.3. Materiales para el ánodo . . . . .	28
3.2. Celdas de combustible de tipo carbón-aire . . . . .	34
3.2.1. Celdas de combustible de óxido sólido de tipo carbón-aire (CA-SOFC) . . . . .	34
3.2.2. Celdas de combustible de tipo carbón-aire basadas en electrolitos fundidos . . . . .	37
3.2.3. Celdas de combustible de óxido sólido de tipo carbón-aire (CA-SOFC) basadas en gasificación de carbón . . . . .	41
3.3. Modelo cero dimensional de una celda de combustible . . . . .	46
3.3.1. Voltaje de equilibrio o de circuito abierto (OCV) . . . . .	46
3.3.2. Sobrepotenciales de activación . . . . .	47
3.3.3. Sobrepotenciales de concentración . . . . .	53
3.3.4. Pérdidas óhmicas de voltaje . . . . .	58

3.4. Objetivos específicos del Trabajo de Memoria de Título . . . . .	62
<b>4. Montaje experimental</b>	<b>63</b>
4.1. Fabricación de nanopartículas de CMO . . . . .	63
4.2. Fabricación de celdas de combustible de óxido sólido . . . . .	64
4.3. Mediciones electroquímicas . . . . .	68
<b>5. Metodología</b>	<b>69</b>
5.1. Modelo cero dimensional del sistema . . . . .	69
5.1.1. Voltaje de equilibrio y eficiencia termodinámica . . . . .	70
5.1.2. Sobrepotencial de activación catódico . . . . .	75
5.1.3. Sobrepotencial de activación anódico . . . . .	77
5.1.4. Sobrepotencial de concentración catódico . . . . .	85
5.1.5. Sobrepotencial de concentración anódico . . . . .	86
5.1.6. Pérdidas óhmicas de voltaje . . . . .	89
5.2. Simulaciones de los modelos matemáticos . . . . .	91
5.2.1. Modelo cero dimensional del sistema con alimentación de hidrógeno . . . . .	91
5.2.2. Modelo cero dimensional del sistema con alimentación de gas de síntesis . . . . .	93
<b>6. Resultados y discusión</b>	<b>94</b>
6.1. Celda de combustible de óxido sólido con alimentación de hidrógeno . . . . .	94
6.1.1. Celda de combustible de óxido sólido con ánodo de CMO/YSZ . . . . .	94
6.1.2. Celda de combustible de óxido sólido con ánodo de Ni/YSZ . . . . .	99
6.2. Celda de combustible de óxido sólido con alimentación de gas de síntesis . . . . .	103
6.2.1. Celda de combustible de óxido sólido con ánodo de CMO/YSZ . . . . .	103
6.2.2. Análisis de sensibilidad para la presión de equilibrio de desorción de hidrógeno . . . . .	107
6.2.3. Comparación con el desempeño del sistema alimentado con hidrógeno . . . . .	108
<b>7. Conclusiones</b>	<b>111</b>
<b>8. Trabajo futuro</b>	<b>113</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>113</b>
<b>A. Datos termodinámicos de especies químicas</b>	<b>126</b>
A.1. Entalpías y entropías estándar . . . . .	126
A.2. Calores específicos . . . . .	126
<b>B. Derivación de modelos de Butler–Volmer</b>	<b>129</b>
B.1. Reducción electroquímica de oxígeno sobre LSM/YSZ . . . . .	129
B.2. Oxidación electroquímica de hidrógeno sobre Ni/YSZ . . . . .	131
B.3. Oxidación electroquímica de hidrógeno sobre CMO/YSZ . . . . .	135
B.4. Oxidación electroquímica de monóxido de carbono sobre CMO/YSZ . . . . .	137

<b>C. Determinación de adivinanzas iniciales y parámetros</b>	<b>141</b>
C.1. Estimación de adivinanza inicial para resistencia óhmica total . . . . .	141
C.2. Estimación de conductividades de CMO/YSZ y CMO . . . . .	141
C.3. Determinación del voltaje de equilibrio para operación con gas de síntesis . . . . .	143
<b>D. Ejemplos de código</b>	<b>149</b>
D.1. Código para modelo cero dimensional . . . . .	149
D.2. Función auxiliar para el cálculo de voltajes reversibles . . . . .	157
D.3. Función auxiliar para el modelo cero dimensional de la celda con hidrógeno . . . . .	161
D.4. Función auxiliar para el modelo cero dimensional de la celda con gas de síntesis . . . . .	162
D.5. Código para comparación con una celda con ánodo de Ni/YSZ . . . . .	162
D.6. Código para el cálculo de voltajes de equilibrio y eficiencias termodinámicas . . . . .	170

# Índice de tablas

1.3.1.	Principales características de diferentes tipos de celdas de combustible [11]. . . . .	6
4.2.1.	Descripción del contenido másico presente en las pinturas de nanopartículas para la fabricación de las celdas de combustible de óxido sólido. . . . .	64
4.2.2.	Dimensiones de diámetro transversal y espesor de los componentes de la SOFC en estudio. . . . .	67
4.3.1.	Condiciones de operación de la SOFC en estudio para el caso de alimentación de hidrógeno. La presión corresponde a la presión total establecida tanto en la cámara catódica como en la anódica. Las fracciones volumétricas de las especies corresponden a las de alimentación en la cámara anódica. . . . .	68
4.3.2.	Condiciones de operación de la SOFC en estudio para el caso de alimentación de gas de síntesis. La presión corresponde a la presión total establecida tanto en la cámara catódica como en la anódica. Las fracciones volumétricas de las especies corresponden a las de alimentación en la cámara anódica. . . . .	68
5.1.1.	Constantes de Arrhenius asociadas a la selectividad del consumo de $H_2$ , a la utilización de $H_2$ y a la utilización de CO para la SOFC en estudio determinadas mediante ajuste de parámetros. . . . .	73
5.1.2.	Indicadores de desempeño de reacción a 800 °C para una SOFC con combustible gas de síntesis. . . . .	73
5.1.3.	Calores específicos de especies químicas a 800 °C de temperatura. . . . .	75
5.1.4.	Valores de $\Delta S_T/\Delta H_T$ para diferentes temperaturas de operación asociados a diferentes reacciones. . . . .	76
5.1.5.	Parámetros de Arrhenius para la densidad de corriente de intercambio asociada a la reducción de oxígeno en el cátodo de LSM/YSZ. . . . .	76
5.1.6.	Parámetros de Arrhenius para la densidad de corriente de intercambio asociada a la oxidación de hidrógeno en un ánodo de Ni/YSZ. . . . .	77
5.1.7.	Adivinanzas iniciales para parámetros de Arrhenius para la estimación inicial de la densidad de corriente de intercambio asociada a la oxidación de hidrógeno en el ánodo de CMO/YSZ ( $j_{0,H_2}$ ). . . . .	79
5.1.8.	Parámetros de Arrhenius utilizados para estimar la presión de equilibrio de desorción de hidrógeno ( $p_{H_2}^*$ ) sobre un ánodo de CMO/YSZ con combustible gas de síntesis. . . . .	82
5.1.9.	Adivinanzas iniciales para parámetros de Arrhenius para la estimación inicial de la densidad de corriente de intercambio asociada a la oxidación de hidrógeno en el ánodo de CMO/YSZ ( $j_{0,H_2}$ ). . . . .	85
5.1.10.	Masas molares y volúmenes moleculares de difusión de Fuller <i>et al.</i> [165] para oxígeno y nitrógeno. . . . .	86



5.1.11.	Parámetros para el sobrepotencial de concentración en el cátodo de LSM/YSZ alimentado con O <sub>2</sub> y N <sub>2</sub> : porosidad, tortuosidad y diámetro medio de poros. . . .	86
5.1.12.	Masas molares y volúmenes moleculares de difusión de Fuller <i>et al.</i> [165] para hidrógeno y vapor de agua. . . . .	88
5.1.13.	Parámetros para el sobrepotencial de concentración en el ánodo de CMO/YSZ (y colector de corriente de CMO) alimentado con H <sub>2</sub> y H <sub>2</sub> O: porosidad, tortuosidad y diámetro medio de poros. . . . .	88
5.1.14.	Parámetros para el sobrepotencial de concentración en el ánodo de Ni/YSZ alimentado con H <sub>2</sub> y H <sub>2</sub> O: porosidad, tortuosidad y diámetro medio de poros. . . .	89
5.1.15.	Constantes de Arrhenius asociadas a la conductividad de diferentes componentes de la SOFC en estudio: colector de corriente de LSM, cátodo de LSM/YSZ y electrolito de YSZ. . . . .	90
5.1.16.	Constantes de Arrhenius asociadas a la conductividad del Ni/YSZ como ánodo de una SOFC. . . . .	91
6.1.1.	Parámetros cinéticos relacionados con los sobrepotenciales de activación y de concentración en el modelo cero dimensional de la SOFC con combustible hidrógeno.	96
6.1.2.	Parámetros cinéticos ( $j_{0,H_2}$ y $R_{total}$ ) obtenidos a partir del ajuste del modelo cero dimensional de la SOFC con combustible hidrógeno. Se incluyen parámetros estadísticos para su validación. . . . .	98
6.1.3.	Estimaciones para las conductividades eléctricas de los materiales anódicos a 800 °C: CMO/YSZ ( $\sigma_{CMO/YSZ}$ ) y CMO ( $\sigma_{CMO}$ ) a partir del supuesto de linealidad en la conductividad con respecto a la composición másica. . . . .	99
6.1.4.	Cuadro comparativo entre los principales parámetros asociados al estudio de una SOFC alimentada con hidrógeno para diferentes materiales anódicos: CMO/YSZ y Ni/YSZ. . . . .	101
6.2.1.	Parámetros cinéticos relacionados con los sobrepotenciales de activación y de concentración en el modelo cero dimensional de la SOFC con combustible hidrógeno.	105
6.2.2.	Parámetro cinético ( $j_{0,CO}$ ) obtenido a partir del ajuste del modelo cero dimensional de la SOFC con combustible gas de síntesis. Se incluyen parámetros estadísticos para su validación. . . . .	105
A.1.1.	Entalpías y entropías estándar para O <sub>2</sub> (g), H <sub>2</sub> (g), CO(g), H <sub>2</sub> O(l) y CO <sub>2</sub> (g) [168]. .	126
A.2.1.	Coefficientes de la serie de potencias para el calor específico de O <sub>2</sub> (g), H <sub>2</sub> (g), CO(g), H <sub>2</sub> O(l) y CO <sub>2</sub> (g) [168]. . . . .	127
C.1.1.	Datos experimentales para resistencia óhmica total–área de electrodos de la celda con respecto a la temperatura en operación con combustible hidrógeno. Se especifica el área catódica $A_{LSM/YSZ}$ como área de referencia. . . . .	141
C.3.1.	Tabla de reacción para la reacción electroquímica global con oxidación de H <sub>2</sub> . . .	145
C.3.2.	Tabla de reacción para la reacción electroquímica global con oxidación de CO. . .	145
C.3.3.	Voltaje de circuito abierto (OCV) para una SOFC con combustible gas de síntesis (50 % H <sub>2</sub> y 50 % CO) para diferentes temperaturas. . . . .	146
C.3.4.	Fracciones de cobertura de hidrógeno y monóxido de carbono sobre níquel en la TPB bajo condiciones de circuito abierto para diferentes mezclas de gas de síntesis a 800 °C [174]. . . . .	147

C.3.5. Parámetros cinéticos de Arrhenius obtenidos para cada indicador de desempeño ( $S_{H_2}$ ,  $X_{H_2}$  y  $X_{CO}$ ) de la SOFC con combustible gas de síntesis mediante regresión lineal. Se incluyen los parámetros estadísticos para cada caso. . . . . 148

# Índice de figuras

1.1.1.	a) Producción mundial de electricidad por fuente en 2017. Otros incluye energía geotérmica, solar, eólica, mareomotriz, biocombustibles, desechos y calor. b) Emisiones totales de CO <sub>2</sub> por combustible en 2017. Otros incluye desechos industriales y municipales no renovables [2]. . . . .	2
1.1.2.	a) Generación de energía eléctrica en el SEN en Chile por fuente, en el mes de diciembre de 2019. b) Estimación total y distribución por tecnología de la potencia eléctrica que será añadida al SEN en Chile entre los años 2019 y 2024 [4]. . . . .	2
1.1.3.	Valores de LCOE para diferentes tecnologías de generación de electricidad. El ítem celdas de combustible se refiere a generación de energía en celdas de combustible a partir de hidrógeno [5]. . . . .	3
1.1.4.	Generación de electricidad a partir de fuentes seleccionadas, registro histórico hasta 2019 y proyecciones hasta 2050 [6]. . . . .	4
1.2.1.	Número de gasificadores a nivel mundial según materia prima en 2014 [8]. . . . .	5
1.3.1.	Representación esquemática de una celda de combustible de óxido sólido (SOFC). . . . .	7
2.1.1.	Balance de energía en una celda de combustible reversible. . . . .	10
2.2.1.	a) Curva de polarización y pérdidas de voltaje: (i) polarización por activación, (ii) pérdidas óhmicas y (iii) polarización por concentración; b) Curva de densidad de potencia eléctrica. . . . .	19
3.1.1.	Diferentes fases en que puede encontrarse la circonita (ZrO <sub>2</sub> ) [24, 31]. . . . .	24
3.1.2.	Representación esquemática de la frontera de triple fase (TPB) en el cátodo [24]. . . . .	26
3.1.3.	Celda unitaria de la estructura cristalina de una perovskita de fórmula ABO <sub>3</sub> [24]. . . . .	27
3.1.4.	Representación esquemática de la estructura del cermet anódico de Ni/YSZ, donde se muestra la red interpenetrante de poros y conductores (níquel para electrones, circonita estabilizada con itria para iones óxido). Los sitios activos de reacción están localizados en la TPB. Estos sitios son accesibles para el combustible gracias a la porosidad del material [24, 25]. . . . .	30
3.2.1.	Representación esquemática de una celda de combustible de óxido sólido de tipo carbón-aire (CA-SOFC) [10, 24]. . . . .	35
3.2.2.	Representación esquemática del mecanismo de transporte de oxígeno hacia los sitios de reacción electroquímica (ERSs) en un electrolito basado en hidróxido o carbonato fundido con carbón disperso como combustible [17, 24]. . . . .	37
3.2.3.	Representación esquemática de una celda de combustible de tipo carbón-aire basada en hidróxidos fundidos [17, 24]. . . . .	38
3.2.4.	Representación esquemática de una celda de combustible de tipo carbón-aire basada en carbonatos fundidos [17, 24]. . . . .	40

3.2.5.	Representación esquemática del transporte de combustible hacia los ERSs (TPB) en una celda de combustible de óxido sólido basada en gasificación de carbón, ya sea por gasificación por vapor o gasificación seca [17,24]. . . . .	42
3.2.6.	Representación esquemática de un sistema de lecho fluidizado acoplado a una celda de combustible de óxido sólido (FB+CA-SOFC) que utiliza CO <sub>2</sub> como gas de fluidización para potenciar un proceso de gasificación seca y la posterior oxidación electroquímica de CO [17,24]. . . . .	44
3.2.7.	Curva de polarización a 905 °C para un sistema de FB+CA-SOFC [135]. . . . .	44
3.2.8.	Representación esquemática de la celda de Gür, que utiliza un gasificador de Boudouard acoplado a una SOFC tubular de 24 cm <sup>2</sup> de área catódica activa [16]. . . . .	45
3.2.9.	Estabilidad del desempeño de una SOFC operando a 850 °C con alimentación del producto de gasificación de un carbón vegetal de Alaska. La densidad de corriente se mantuvo constante a 0,33 A cm <sup>-2</sup> [16]. . . . .	46
3.3.1.	Representación esquemática general de los perfiles de presión parcial de las especies involucradas en una SOFC cilíndrica. Se indican los ejes de referencia para la presión parcial ( $p_i$ ) de la especie $i$ en función de la posición anódica ( $x_{an}$ ) o catódica ( $x_{ca}$ ). Los valores de presión parcial no están indicados a escala. . . . .	57
3.3.2.	Conductividad eléctrica del CMO en atmósferas de aire: a) mediciones de conductividad de ceria pura y CMO con 5, 7 y 10 % p/p de Mo; b) ajuste lineal a las mediciones de conductividad para CMO con 5, 7 y 10 % p/p de Mo [24]. . . . .	60
3.3.3.	Conductividad eléctrica del CMO en atmósferas de hidrógeno: a) mediciones de conductividad de ceria pura y CMO con 5, 7 y 10 % p/p de Mo en atmósfera de 10 % H <sub>2</sub> / 90 % Ar; b) ajuste lineal a las mediciones de conductividad para CMO con 5, 7 y 10 % p/p de Mo [24]. . . . .	61
3.3.4.	Curvas de resistencia óhmica total y del electrolito (YSZ) ponderada por el área transversal de los electrodos en función de la temperatura para una SOFC alimentada con hidrógeno humidificado. . . . .	62
4.2.1.	Procedimiento experimental para la fabricación de pinturas de nanopartículas de: a) CMO/YSZ y b) CMO [24]. . . . .	65
4.2.2.	Representación esquemática de la geometría de la celda de combustible: a) dimensiones de la cara anódica, b) dimensiones de la cara catódica y c) esquema de la sección transversal de la celda de combustible [24]. . . . .	66
4.2.3.	Procedimiento experimental para la fabricación de las celdas de combustible [24].	66
4.2.4.	Fotografía de la celda de combustible de óxido sólido fabricada: a) cara catódica y b) cara anódica [24]. . . . .	67
5.1.1.	Voltaje de circuito abierto experimental y de equilibrio ajustado para la SOFC con combustible gas de síntesis en función de la temperatura. . . . .	73
5.1.2.	Curvas termodinámicas asociadas a cada reacción global competitiva para la SOFC con combustible gas de síntesis en estudio. a) Voltajes de equilibrio. b) Eficiencias termodinámicas. . . . .	74
5.2.1.	Rutina de optimización empleada para estimar la densidad de corriente de intercambio $j_{0,H_2}$ asociada al sobrepotencial de activación anódico y la resistencia óhmica total $R_{total}$ para la SOFC con combustible hidrógeno. . . . .	92

5.2.2.	Rutina de optimización empleada para estimar la densidad de corriente de intercambio $j_{0,CO}$ asociada al sobrepotencial de activación anódico para la oxidación de CO para la SOFC con combustible hidrógeno. Continuación de la figura 5.2.1. . . . .	93
6.1.1.	Curvas de polarización y de densidad de potencia ajustadas y experimentales para la SOFC alimentada con hidrógeno. a) Gráfico de comparación entre modelo y datos experimentales. b) Gráfico de residuos. . . . .	95
6.1.2.	Curvas cinéticas ajustadas para la SOFC con alimentación de hidrógeno. a) Sobrepotenciales de activación. b) Sobrepotenciales de concentración. . . . .	96
6.1.3.	Pérdidas óhmicas de voltaje asociadas al sistema en estudio obtenidas mediante ajuste de parámetros cinéticos del modelo cero dimensional. . . . .	98
6.1.4.	Curvas cinéticas para diferentes ánodos de una SOFC con combustible hidrógeno: CMO/YSZ y Ni/YSZ. a) Curva de polarización y de densidad de potencia de celda. b) Sobrepotenciales de activación. . . . .	100
6.1.5.	Curvas cinéticas para diferentes ánodos de una SOFC con combustible hidrógeno: CMO/YSZ y Ni/YSZ. a) Sobrepotenciales de concentración. b) Pérdidas óhmicas de voltaje. . . . .	101
6.2.1.	Curvas de polarización y de densidad de potencia ajustadas y experimentales para la SOFC alimentada con gas de síntesis. a) Gráfico de comparación entre modelo y datos experimentales. b) Gráfico de residuos. . . . .	103
6.2.2.	Curvas cinéticas ajustadas para la SOFC con alimentación de gas de síntesis. a) Sobrepotenciales de activación. b) Densidades de corriente específicas asociadas a cada combustible. . . . .	104
6.2.3.	Análisis de sensibilidad del ajuste con respecto a $p_{H_2}^*$ : densidad de corriente de intercambio ajustada a partir del modelo cero dimensional de la SOFC en estudio con combustible gas de síntesis. El valor constante de $j_{0,CO}$ señalado corresponde a la cota inferior del intervalo de confianza del ajuste original (véase tabla 6.1.2) usando el parámetro $p_{H_2}^*$ correspondiente a desorción de $H_2$ desde Ni en un ánodo de Ni/YSZ ( $p_{H_2}^* = 0,09$ atm). . . . .	108
6.2.4.	Resultados comparativos para una SOFC con ánodo de CMO/YSZ para diferentes combustibles: hidrógeno y gas de síntesis. a) Curva de polarización. b) Sobrepotenciales de activación. . . . .	109
C.2.1.	Conductividad de CMO estimada con respecto a la temperatura de operación de la SOFC con combustible hidrógeno. . . . .	143
C.3.1.	Diagrama de entrada y salida que representa la construcción de la reacción global que ocurre en la SOFC con combustible gas de síntesis utilizando la selectividad de la oxidación de hidrógeno ( $S_{H_2}$ ). . . . .	144
C.3.2.	Resultados de ajuste de parámetros de Arrhenius asociados a cada indicador de desempeño ( $S_{H_2}$ , $X_{H_2}$ y $X_{CO}$ ) de la SOFC con combustible gas de síntesis. a) Gráfico de Arrhenius. b) Gráfico de residuos. . . . .	147
C.3.3.	Resultados de ajuste del modelo del voltaje de equilibrio a los datos de OCV para la SOFC con combustible gas de síntesis: a) Gráfico de comparación entre modelo y datos experimentales. b) Gráfico de residuos. . . . .	148

# Capítulo 1

## Introducción

### 1.1. Escenario energético en Chile y el mundo

La electricidad es el principal vehículo transportador de la energía. Es ampliamente utilizada en el mundo por ser limpia y flexible, ya que permite ser convertida en diversas formas de energía, tales como energía mecánica o calor. Sin embargo, la electricidad es una fuente secundaria de energía, puesto que se obtiene a través de la transformación de fuentes primarias, tales como combustibles fósiles, energía solar, energía nuclear, energía eólica, etc. En la actualidad, los combustibles fósiles como el carbón, petróleo y gas natural, suministran más del 80 % del total de la energía utilizada por la humanidad y cerca del 60 % de la electricidad producida se obtiene a partir de ellos [1].

En 2017, según datos de la Agencia Internacional de Energía (AIE), de un total de 25.606 TWh de energía eléctrica producida a nivel global, un 38,5 % es generada a partir de carbón, como se muestra en la figura 1.1.1 a) [2]. Se pronostica que las reservas de carbón en el mundo durarán 130 años más si se mantiene el nivel de consumo registrado en 2018, mientras que, tanto las reservas de petróleo como las de gas natural, durarían sólo 48 años más [3].

Hasta la actualidad, la producción de energía eléctrica en el mundo ha sido llevada a cabo principalmente en plantas termoeléctricas. En dichas plantas, se queman combustibles fósiles en un horno para generar calor, que se utiliza para producir vapor de agua. Al expandirse este vapor en una turbina, se genera una diferencia de presión que hace rotar sus álabes, cuya energía mecánica asociada es convertida en energía eléctrica a través de un generador. Esta tecnología, al emplearse de forma óptima en ciclos combinados de generación de energía, alcanza una eficiencia de conversión de energía térmica en energía eléctrica cercana a un 45 %, dependiendo del tipo de combustible usado. Esta baja eficiencia conlleva, en parte, a estas plantas termoeléctricas a emitir grandes cantidades de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) a la atmósfera por unidad de energía producida, principal gas de efecto invernadero contribuyente al calentamiento global. Según datos de la AIE, en 2017 los combustibles fósiles han sido responsables de la generación de más de 30 Gton de  $\text{CO}_2$  anuales, como se muestra en la figura 1.1.1 b) [2]. Adicionalmente, en las plantas termoeléctricas se generan otros contaminantes, tales como óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ) y óxidos de azufre, que tienen severos efectos en los ecosistemas y en la salud de las personas [1].

En Chile, la capacidad instalada neta de generación eléctrica para diciembre de 2019 asciende a 24.029 MW, cuya categorización corresponde a un 52,2 % de producción termoeléctrica, 25,7 %

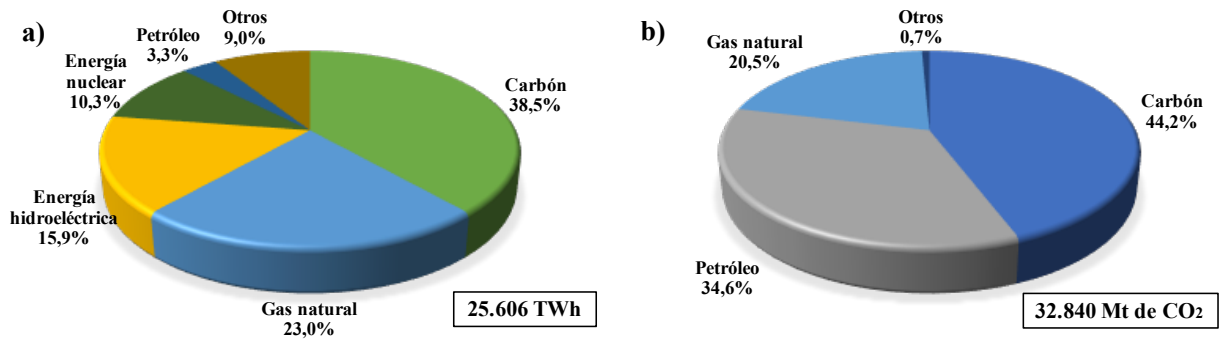


Figura 1.1.1: a) Producción mundial de electricidad por fuente en 2017. Otros incluye energía geotérmica, solar, eólica, mareomotriz, biocombustibles, desechos y calor. b) Emisiones totales de CO<sub>2</sub> por combustible en 2017. Otros incluye desechos industriales y municipales no renovables [2].

de producción hidroeléctrica convencional y un 22,2 % de energías renovables no convencionales<sup>1</sup> (ERNC) [4]. Para diciembre de 2019, la generación de electricidad en el Servicio Eléctrico Nacional (SEN) sigue siendo mayoritariamente a partir de carbón, representando un 38 % de ella, como se muestra en la figura 1.1.2 a), sin embargo, de los proyectos declarados por el SEN para ser construidos entre diciembre de 2019 y marzo de 2024, que ascienden a 104, el 69 % corresponde a ERNC, como se muestra en la figura 1.1.2 b). Lo anterior indica que las políticas nacionales en cuanto a la producción de energía se enfocan en promover la implementación de ERNC. Debido al alto potencial que posee Chile para desarrollar estas energías, es factible reducir el impacto ambiental y los efectos nocivos de la generación de electricidad en plantas termoeléctricas.

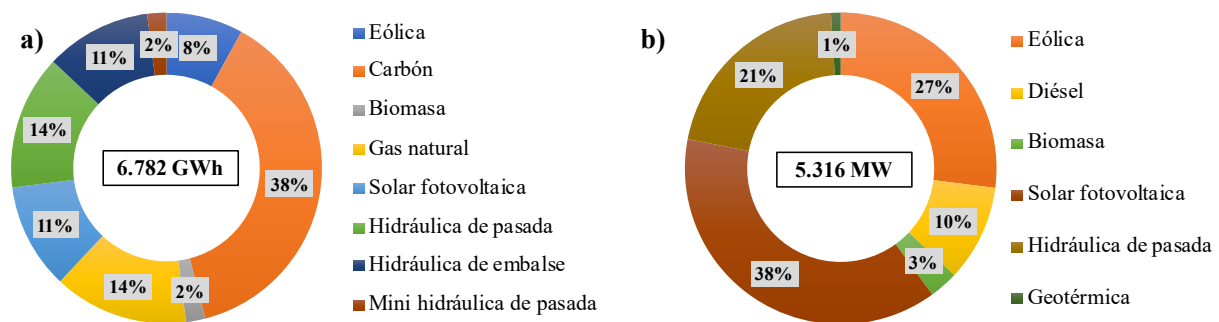


Figura 1.1.2: a) Generación de energía eléctrica en el SEN en Chile por fuente, en el mes de diciembre de 2019. b) Estimación total y distribución por tecnología de la potencia eléctrica que será añadida al SEN en Chile entre los años 2019 y 2024 [4].

Los economistas han establecido por convención el uso del costo nivelado de la energía (LCOE, *levelized cost of energy*) como un indicador para comparar los precios de las diferentes tecnologías de generación de electricidad. Este indicador se calcula a partir de la producción esperada de electricidad, teniendo en cuenta todos los costos en que se incurre durante la vida útil del activo, tales como construcción, operación y mantenimiento, además de considerar los costos de tratamiento de contaminantes emitidos. Según datos de noviembre de 2019 del Banco

<sup>1</sup>El término de energías renovables no convencionales (ERNC) se emplea para referirse a aquellas fuentes inagotables de energía. En Chile, aquellas con mayor potencial de ser desarrolladas son la energía solar fotovoltaica, eólica, biomasa y geotérmica.

de Inversiones Lazard de Nueva York, que se muestran en la figura 1.1.3, el carbón es la tercera fuente más económica para producir electricidad, seguida de la energía eólica (que corresponde a un tipo de ERNC) y las plantas de ciclo combinado de gas natural.

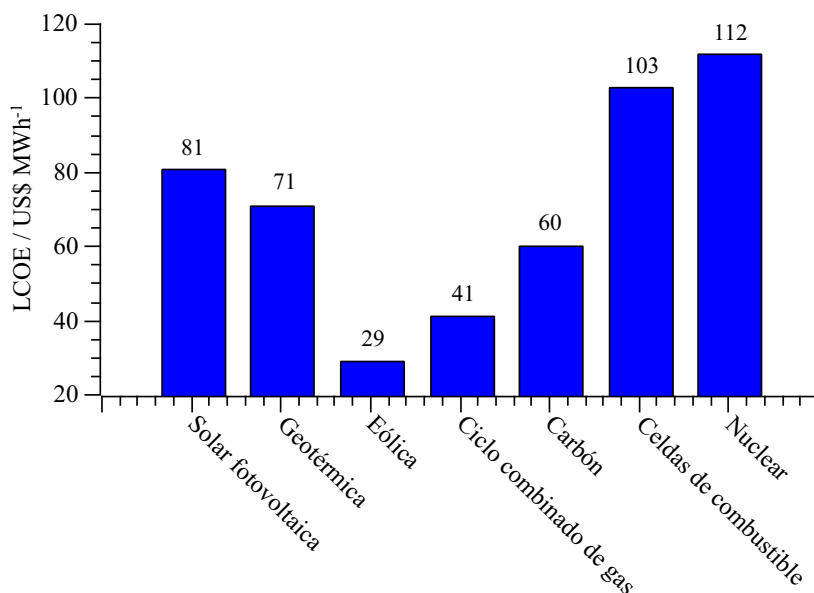


Figura 1.1.3: Valores de LCOE para diferentes tecnologías de generación de electricidad. El ítem celdas de combustible se refiere a generación de energía en celdas de combustible a partir de hidrógeno [5].

Según datos de la Administración de Información Energética (EIA, *Energy Information Administration*) de Estados Unidos que se muestran en la figura 1.1.4, la proporción de generación eléctrica de las plantas que utilizan carbón ha decaído en los años recientes, mientras que la baja en el precio del gas natural ha llevado a las plantas de ciclos combinados de gas natural a posicionarse económicamente como mejor alternativa que la utilización de carbón. Con respecto a las ERNC, gracias a las tecnologías en desarrollo, se espera que estas crezcan significativamente para el año 2050, alcanzando precios incluso menores que los de los combustibles fósiles y posicionándose como competitivas en el mercado.

Al analizar el escenario energético actual en que; las tecnologías de ERNC continúan en desarrollo y no se han vuelto competitivas aún en el mercado, y en que la generación energética basada en combustibles fósiles representa una de las alternativas más económicas, resulta importante el desarrollo de tecnologías para la conversión de gas natural o carbón, cuyas eficiencias de conversión sean mayores que las actuales y que permitan disminuir las emisiones de gases nocivos y de efecto invernadero. Las celdas de combustible de óxido sólido (SOFCs, *solid oxide fuel cells*) son una alternativa capaz de producir electricidad con altas eficiencias de conversión a partir de carbón o gas natural, mientras que una alternativa que permite reducir el impacto ambiental generado por los gases emitidos en la combustión de carbón (combustible fósil) o de biomasa (ERNC) es la gasificación. El carbón es actualmente, dentro de los combustibles fósiles, el recurso cuyas reservas son más abundantes en el planeta, mientras que la biomasa forma parte del grupo de las crecientes ERNC.



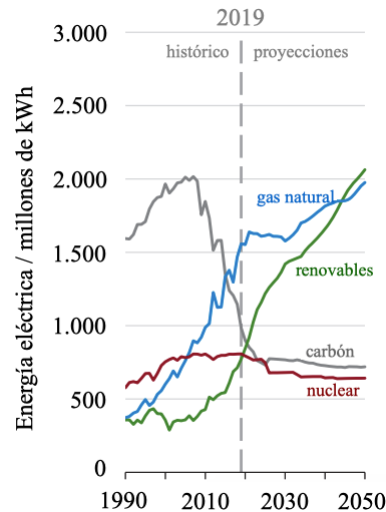


Figura 1.1.4: Generación de electricidad a partir de fuentes seleccionadas, registro histórico hasta 2019 y proyecciones hasta 2050 [6].

## 1.2. Tecnologías de gasificación

La gasificación consiste en la transformación termoquímica de cualquier sustrato carbonoso en un producto gaseoso con un útil poder calorífico. Los primeros procesos de gasificación que se desarrollaron durante el siglo XIX consisten en la producción de gas a partir de carbón mediante reacciones de desvolatilización y pirólisis. Posteriormente, desde el siglo XX, la gasificación se ha enfocado en procesos de oxidación parcial para generar gas de síntesis, cuyos principales componentes son el hidrógeno ( $H_2$ ) y el monóxido de carbono (CO) [7]. Sin embargo, en el producto gaseoso también pueden encontrarse otras especies como metano ( $CH_4$ ) y dióxido de carbono ( $CO_2$ ), en menores cantidades.

Según datos de 2013 del Consejo Global de Tecnologías de Gas de Síntesis (GSTC, *Global Syngas Technologies Council*) de Estados Unidos, existen más de 272 plantas de gasificación operando a nivel mundial y 74 plantas en estado de construcción. De acuerdo con las proyecciones reportadas por el GSTC, para el año 2018, el total de plantas de gasificación operando a nivel mundial aportaría una potencia energética de aproximadamente 250.000  $MW_t$  de gas de síntesis<sup>2</sup> [8]. Actualmente, China posee el número más alto de plantas de gasificación.

Como se muestra en la figura 1.2.1, el carbón es la materia prima predominante en las plantas de gasificación, y se espera que esta tendencia continúe en un futuro. Existen aún plantas de gasificación que operan con petróleo como materia prima, pero esta cantidad ha bajado considerablemente producto de las alzas en el precio de este combustible fósil. En tanto, la cantidad actual de plantas de gasificación a partir de biomasa es bastante baja, pero se espera que esta cantidad experimente un alza considerable en el futuro, dado el creciente desarrollo de las ERNC.

Dentro de los principales proveedores de equipos de gasificación se encuentran Shell y

<sup>2</sup>Los megawatts térmicos ( $MW_t$ ) de gas de síntesis indican la potencia térmica (MW) capaz de suministrar el gas de síntesis producido a partir de un proceso de gasificación.

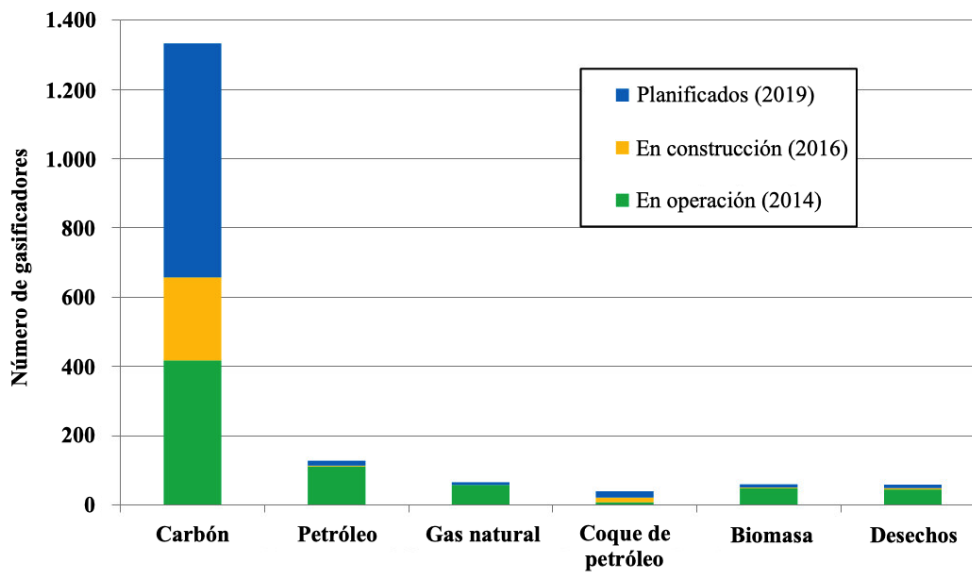


Figura 1.2.1: Número de gasificadores a nivel mundial según materia prima en 2014 [8].

Texaco, compañías que fabrican gasificadores de flujo arrastrado, donde las partículas de carbón pulverizado y los gases fluyen en co-corriente. Estos son los gasificadores más comúnmente usados en la industria para la gasificación de carbón y representan alrededor del 70 % de los gasificadores instalados en el año 2005. Dentro del resto de equipos de gasificación, les siguen los gasificadores de lecho fijo manufacturados por la empresa Lurgi, que son usados en una proporción igualmente importante [9].

La gasificación integrada en ciclos combinados (GICC), es un proceso en que el gas de síntesis generado se usa como combustible para el funcionamiento de turbinas en plantas de ciclo combinado. Esta tecnología ha despertado un creciente interés debido a que permite alcanzar eficiencias de conversión de aproximadamente un 60 % y presenta bajas tasas de emisiones atmosféricas de gases contaminantes. Se ha reportado que en las plantas de GICC, el flujo másico de  $\text{CO}_2$  emitido a la atmósfera por unidad de energía producida es aproximadamente la mitad de la que emiten las plantas termoeléctricas convencionales de carbón. Sin embargo, una alternativa que puede llegar a ser más eficiente que la generación de electricidad en plantas de GICC es utilizar el efluente de la gasificación del carbón o la biomasa como gas de alimentación a una celda de combustible de óxido sólido, puesto que estos dispositivos son capaces de alcanzar eficiencias de conversión incluso mayores al 60 % y al integrarse al proceso de gasificación son capaces de reducir en mayor medida las emisiones de gases contaminantes hacia la atmósfera.

### 1.3. Celdas de combustible de óxido sólido

Las celdas de combustible son dispositivos electroquímicos capaces de convertir energía química directamente en trabajo eléctrico mediante las reacciones de un combustible y un oxidante en la superficie de los electrodos. Estos dispositivos no están sujetos a la restricción de eficiencia impuesta por el ciclo de Carnot, como ocurre en los ciclos termodinámicos de las plantas termoeléctricas [10]. Lo anterior permite que las celdas de combustible puedan alcanzar eficiencias

de conversión del 60 % o incluso mayores. Adicionalmente, mientras se estén alimentando reactantes a los electrodos, una celda de combustible puede operar de forma continua en un régimen estacionario, sin requerimientos de recarga. La tabla 1.3.1 muestra un resumen de las principales características de diferentes celdas de combustible.

Tabla 1.3.1: Principales características de diferentes tipos de celdas de combustible [11].

Tipo de celda de combustible	Conductor iónico (electrolito)	Temperatura de operación	Eficiencia	Capacidad de generación
Membrana de intercambio protónico (PEMFC)	Membrana sólida polimérica	50 – 100 °C	40 – 50 %	0,03 – 250 kW
Alcalina (AFC)	Solución de KOH	50 – 200 °C	40 %	10 – 100 kW
Metanol directo (DMFC)	Membrana sólida polimérica	60 – 200 °C	40 %	0,001 – 100 kW
Ácido fosfórico (PAFC)	Ácido fosfórico	ca. 200 °C	40 %	100 – 1300 kW
Carbonato fundido (MCFC)	Eutéctico de carbonato de litio y potasio	ca. 650 °C	>50 %	155 – 2.000 kW
Óxido sólido (SOFC)	Circona estabilizada con itria	800 – 1.000 °C	>50 %	1 – 1.700 kW

En la tabla 1.3.1 es posible observar que, una de las ventajas de las celdas de combustible de membrana de intercambio protónico, alcalinas, de metanol directo y de ácido fosfórico es que operan a temperaturas bajas (hasta 200 °C), de manera que estos dispositivos son comúnmente autógenos, ya que las reacciones que ocurren en ellos son exotérmicas. Sin embargo, estas celdas no alcanzan eficiencias de conversión superiores al 50 % y su capacidad de generación también es baja en relación a otras celdas de combustible que operan a mayores temperaturas, tales como las de carbonato fundido o las de óxido sólido [11].

Las celdas de combustible de óxido sólido (SOFCs, *solid oxide fuel cells*) se han convertido en una tecnología emergente de alto potencial para generar electricidad a gran escala, debido a su alta eficiencia de conversión y capacidad de generación de energía [12]. Una SOFC consiste en un electrolito sólido de tipo cerámico, generalmente de ceria o circona estabilizada, que actúa como conductor iónico y barrera impermeable a gases. El electrolito posee un electrodo adherido a cada una de sus dos caras, cátodo y ánodo, donde cada uno de ellos es responsable de la conducción electrónica en el sistema. El cátodo es alimentado con aire seco, de manera que el oxígeno (agente oxidante) proveniente del aire se reduce a iones óxido ( $O^{2-}$ ), que viajan a través del electrolito hacia el ánodo, electrodo donde ocurre la oxidación del combustible que, en el caso de ser  $H_2$ , se oxida formando vapor de agua ( $H_2O$ ) y liberándose electrones. El flujo de electrones generado viaja hasta el cátodo, permitiendo que la reducción del oxígeno ocurra, generándose así un ciclo de oxidación-reducción. Las ecuaciones 1.3.1, 1.3.2 y 1.3.3 muestran las semirreacciones en el cátodo, en el ánodo, y la reacción global, respectivamente, para el caso de una SOFC en que se alimenta  $H_2$  como combustible. En la figura 1.3.1 se muestra una representación esquemática de esta SOFC. El  $H_2$  puede ser reemplazado por otros combustibles tales como, gas natural, hidrocarburos, monóxido

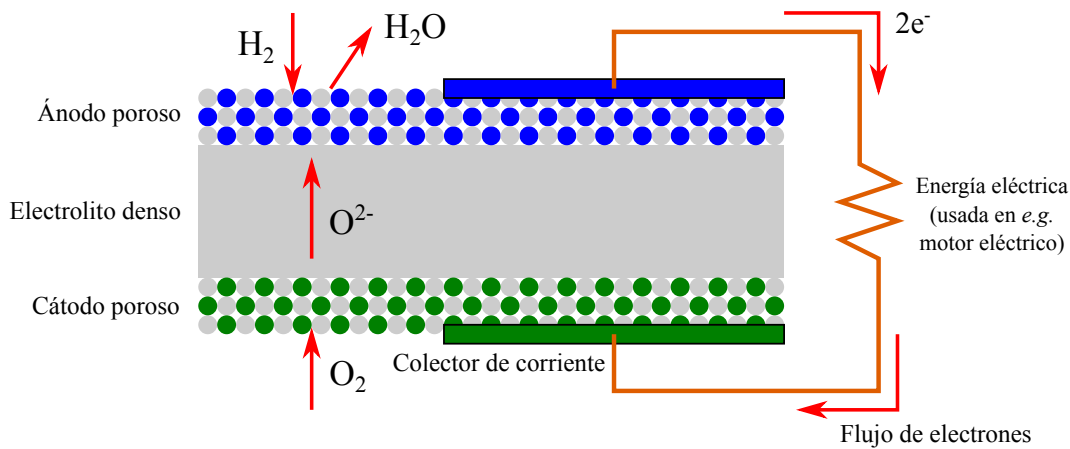
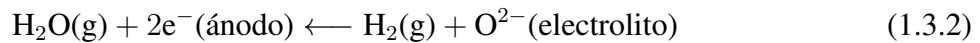
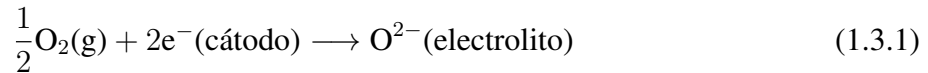


Figura 1.3.1: Representación esquemática de una celda de combustible de óxido sólido (SOFC).

de carbono (CO), o bien, mezclas de combustibles, como es el caso del gas efluente de los procesos de gasificación.



Existe una familia de SOFCs, llamadas celdas de combustible de óxido sólido de tipo carbón-aire (CA-SOFCs, *carbon-air solid oxide fuel cells*) en las que se alimenta carbón sólido (o biomasa) directamente al ánodo como combustible, para producir  $\text{CO}_2$ . De acuerdo con las propiedades termodinámicas de las especies participantes del sistema y tomando algunas consideraciones de diseño, en las CA-SOFCs se puede alcanzar una eficiencia total de celda de aproximadamente un 80 %, dependiendo de la densidad de corriente [13]. Al contrario de las plantas termoeléctricas convencionales, el combustible y el oxidante se alimentan en compartimientos separados, lo que permite obtener flujos concentrados de gas producido, ya que el carbón no se mezcla con el aire. Lo anterior permite que no se generen partículas nocivas y que el  $\text{CO}_2$  se obtenga en estado puro, facilitando su captura y almacenamiento. En consecuencia, las CA-SOFCs son capaces de reducir las emisiones de carbono a la atmósfera en un 50 % y reducir el volumen de gas emitido alrededor de 10 veces en relación a las plantas termoeléctricas de carbón [14].

La alta eficiencia de conversión que es capaz de alcanzar una CA-SOFC ideal es una de las principales ventajas que posee esta tecnología dentro de las SOFCs. Sin embargo, en estas CA-SOFCs, lograr un buen contacto físico entre el ánodo y el combustible, sin que además este electrodo pierda su actividad electrocatalítica para llevar a cabo la oxidación del combustible, es uno de los principales desafíos a los que se enfrenta esta tecnología. Una de las soluciones propuestas para mejorar este contacto físico entre el ánodo y el combustible es utilizar sales fundidas en dicho electrodo [10, 15]. Sin embargo, esto no resuelve la pérdida de actividad electrocatalítica, puesto que el carbón es capaz de arrastrar impurezas tales como sulfuros, haciendo que el electrodo sea más susceptible a sufrir contaminación por azufre o desactivación por deposición de carbón. Debido a las razones mencionadas, un diseño atractivo capaz de

solucionar estos problemas consiste en gasificar previamente el carbón y utilizar el gas de síntesis generado como combustible en una SOFC, en lugar de alimentar el carbón directamente al ánodo [16, 17], de manera que el electrodo quede menos expuesto a partículas que puedan contaminarlo o reducir su actividad electrocatalítica y se puedan alcanzar eficiencias de celda similares a las de una CA-SOFC ideal.

## **1.4. Objetivo general del Trabajo de Memoria de Título**

En el escenario energético actual, obtener electricidad a partir de combustibles fósiles representa una de las alternativas de menor costo económico, en tanto las ERNC se encuentran aún en crecimiento y desarrollo. La gasificación de materias primas como el carbón o la biomasa permite generar gases combustibles con potencial de ser convertido en electricidad, reduciendo las emisiones de contaminantes atmosféricos y alcanzando mayores eficiencias que las plantas termoeléctricas ampliamente utilizadas en la actualidad. Las celdas de combustible de óxido sólido (SOFCs) aparecen como una atractiva forma de convertir un gas de síntesis (mezcla de  $H_2$  y  $CO$ ) producto de la gasificación en energía eléctrica, sin afectar en gran medida la eficiencia del proceso global y manteniendo un bajo impacto ambiental.

Este trabajo de memoria propone desarrollar modelos matemáticos para una celda de combustible de óxido sólido, que permiten cuantificar la capacidad de generación de energía eléctrica de estos dispositivos al ser alimentados con hidrógeno puro o gas de síntesis en función de las condiciones de operación y parámetros de diseño del sistema.

# Capítulo 2

## Fundamentos de electroquímica

Una celda de combustible de óxido sólido (SOFC) es un dispositivo electroquímico capaz de convertir directamente la energía térmica química asociada a la reacción entre un combustible y un oxidante, alimentados a la celda, en electricidad y calor. Mediante el uso de la termodinámica, es posible calcular el trabajo reversible generado y el calor transferido al ambiente circundante como producto de la energía libre de Gibbs de la reacción electroquímica que tiene lugar en ella [18].

Durante la operación a alta temperatura de una celda de combustible, existen dos efectos que contribuyen a reducir la potencia eléctrica que este dispositivo es capaz de producir. Estos son: resistencias óhmicas que generan pérdidas por calor y mezcla irreversible de gases que causa que el voltaje decaiga progresivamente en conjunto con la utilización de combustible en la reacción. Lo anterior implica que una SOFC no es capaz de convertir completamente el combustible alimentado, resultando típicamente en la presencia de un 10 - 20 % del reactante sin consumir en la corriente de productos gaseosos [19, 20]. En aplicaciones reales de la ingeniería, se intercambia calor en una SOFC de varias maneras, tales como mediante procesamiento del combustible, precalentamiento del aire, enfriamiento del gas de salida, etc. [21, 22]. Generalmente, se requiere emplear aire en exceso para prevenir el sobrecalentamiento del sistema, mientras que combustibles como hidrocarburos o monóxido de carbono por lo general absorben calor [18].

Independiente del tipo de celda utilizada y los materiales escogidos para fabricar sus componentes, las celdas de combustible de alta temperatura operan bajo los mismos principios termodinámicos y cinéticos. Este capítulo presenta una revisión general de los fundamentos teóricos de termodinámica y cinética, que son necesarios para la comprensión de conceptos específicos de capítulos y secciones posteriores relacionados con celdas de combustible.

### 2.1. Principios termodinámicos

La descripción de una celda de combustible reversible se basa en la primera y la segunda ley de la termodinámica, donde esta última gobierna la reversibilidad de los procesos de conversión de energía. El combustible y el oxidante ingresan en compartimientos separados de la celda a una determinada temperatura y presión sin mezclarse entre ellos. Bajo el supuesto de operación reversible, los potenciales químicos de los fluidos en el ánodo y en el cátodo pueden ser convertidos en potenciales eléctricos para cualquier composición de dichos gases. La figura 2.1.1 muestra

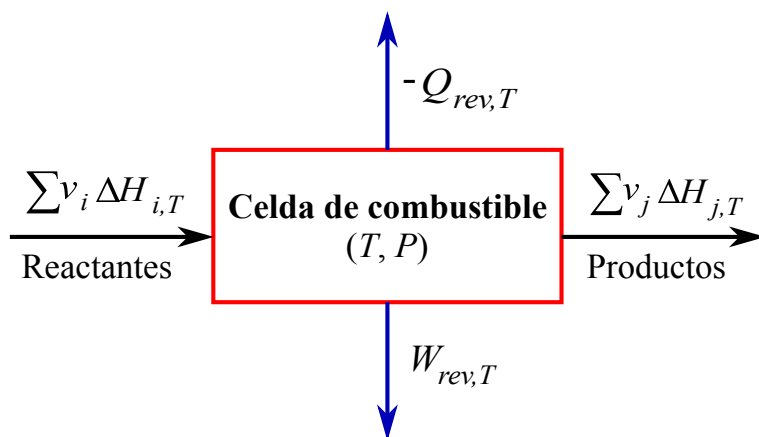


Figura 2.1.1: Balance de energía en una celda de combustible reversible.

una representación de la termodinámica general en una celda de combustible reversible. Los reactantes (combustible y oxidante) ingresan con una entalpía total igual a  $\sum_i \nu_i \Delta H_{i,T}$ , mientras que los productos salen de la celda con una entalpía total igual a  $\sum_j \nu_j \Delta H_{j,T}$ , donde  $\nu_i$  y  $\nu_j$  son el coeficiente estequiométrico del reactante  $i$  y del producto  $j$ , respectivamente, mientras que  $\Delta H_{i,T}$  y  $\Delta H_{j,T}$  es la entalpía del reactante  $i$  y del producto  $j$ , respectivamente, a una determinada temperatura  $T$ .

Tomando como base la primera ley de la termodinámica para un sistema abierto, la variación de energía interna ( $\Delta U_T$ ) es:

$$\Delta U_T = Q_{rev,T} - W_{rev,T} \quad (2.1.1)$$

Si el sistema es de volumen constante, como es el caso de una celda de combustible, se tiene que  $\Delta U_T = \Delta H_T - P\Delta V = \Delta H_T$ . Luego, se obtiene el siguiente balance de energía:

$$\Delta H_T = \sum_j \nu_j \Delta H_{j,T} - \sum_i \nu_i \Delta H_{i,T} = Q_{rev,T} - W_{rev,T} \quad (2.1.2)$$

El cambio total de entalpía ( $\Delta H_T$ ) representa la máxima energía que es capaz de obtenerse a partir de la oxidación completa del combustible y corresponde al calor transferido ( $Q_{rev,T}$ ) sumado al trabajo eléctrico generado, representado por el trabajo reversible ( $W_{rev,T}$ ). El signo negativo que acompaña al término  $W_{rev,T}$  en la ecuación 2.1.2 sigue la convención que indica que cualquier trabajo realizado por el sistema es positivo, que corresponde al caso de una celda convirtiendo energía química en energía eléctrica. Al aplicar la segunda ley de la termodinámica a este sistema reversible, se obtiene:

$$Q_{rev,T} = T\Delta S_T \quad (2.1.3)$$

Al reemplazar la ecuación 2.1.3 en la ecuación 2.1.2 es posible obtener una expresión que relaciona el cambio de entalpía con la temperatura, el cambio de entropía y el trabajo reversible asociado al sistema (trabajo eléctrico):

$$\Delta H_T = T\Delta S_T - W_{rev,T} \quad (2.1.4)$$

A partir de la ecuación 2.1.4 y la definición de energía libre de Gibbs (ecuación 2.1.5), se tiene una expresión para el trabajo eléctrico reversible ( $W_{elec,T}$ ) del sistema.

$$\Delta G_T = \Delta H_T - T\Delta S_T \quad (2.1.5)$$

$$\Delta G_T = -W_{rev,T} = -W_{elec,T} \quad (2.1.6)$$

Considerando que cada mol de combustible oxidado produce  $\nu_e$  moles de electrones, se tiene que un mol de combustible produce un total de  $\nu_e N_A$  electrones que circulan a través del circuito externo, donde  $N_A$  es el número de Avogadro. Si  $-e$  es la carga del electrón, se tiene que la carga eléctrica total que fluye por el circuito es:

$$-\nu_e N_A e = -\nu_e F \quad (2.1.7)$$

donde  $F = N_A e$  es la constante de Faraday, que corresponde a la carga que transporta un mol de electrones.

Sea  $\Delta E_{rev,T}$  el voltaje de la celda de combustible en condiciones en que el sistema es reversible, es decir, en condiciones en que no tiene pérdidas asociadas. El trabajo eléctrico realizado para mover la carga eléctrica total a través del circuito, corresponde a:

$$W_{elec,T} = \nu_e F \Delta E_{rev,T} \quad (2.1.8)$$

Bajo el supuesto que el sistema es reversible y opera a temperatura constante  $T$ , se tiene que  $W_{elec,T}$  es el trabajo eléctrico reversible, de manera que al sustituir la ecuación 2.1.6 en la ecuación 2.1.8, se obtiene:

$$-\Delta G_T = \nu_e F \Delta E_{rev,T} \quad (2.1.9)$$

$$\Delta E_{rev,T} = -\frac{\Delta G_T}{\nu_e F} \quad (2.1.10)$$

En las subsecciones siguientes, se presentan las expresiones matemáticas para el cálculo de las funciones termodinámicas necesarias para el estudio del desempeño de una celda de combustible.

### 2.1.1. Entalpía de reacción

La entalpía de reacción ( $\Delta H_T$ ) representa la energía total producida por las reacciones químicas que tienen lugar en la celda de combustible. El cambio de entalpía del sistema depende de la entalpía de cada especie  $i$  que participa de la reacción ( $\Delta H_{i,T}$ ), que se determina mediante la siguiente expresión:

$$\Delta H_{i,T} = \Delta H_{i,T^0} + \int_{T^0}^T C_{p,i}(T) dT \quad (2.1.11)$$

donde  $\Delta H_{i,T^0}$  es la entalpía de la especie  $i$  determinada a una temperatura de referencia  $T^0$  y  $C_{p,i}(T)$  es el calor específico de la especie  $i$  como función de la temperatura.



Si se desea obtener la entalpía de una especie  $i$  a una temperatura  $T$  ( $\Delta H_{i,T}$ ), pero esta especie pasa por dos fases al calentarse desde la temperatura de referencia  $T^0$  hasta la temperatura  $T$ , pasando por una temperatura de cambio de fase  $T_{cf,i}$  ( $T^0 < T_{cf,i} < T$ ), la expresión matemática de la ecuación 2.1.11 debe modificarse incluyendo la entalpía de cambio de fase  $\Delta H_{cf,i}$ , la temperatura de cambio de fase  $T_{cf,i}$  y los calores específicos de la primera fase  $C_{p,i(\text{fase 1})}(T)$  (antes del cambio de fase) y de la segunda fase  $C_{p,i(\text{fase 2})}(T)$  (después del cambio de fase) en función de la temperatura.

$$\Delta H_{i,T} = \Delta H_{i,T^0} + \int_{T^0}^{T_{cf,i}} C_{p,i(\text{fase 1})}(T) dT + \Delta H_{cf,i} + \int_{T_{cf,i}}^T C_{p,i(\text{fase 2})}(T) dT \quad (2.1.12)$$

### 2.1.2. Entropía de reacción

La entropía de reacción ( $\Delta S_T$ ) representa el calor producido por la celda de combustible cuando opera de forma reversible, como se muestra en la ecuación 2.1.3. El cambio de entropía del sistema se calcula de forma similar al cambio de entalpía y depende de la entropía de cada especie  $i$  que participa de la reacción ( $\Delta S_{i,T}$ ), que se determina mediante la siguiente expresión:

$$\Delta S_{i,T} = \Delta S_{i,T^0} + \int_{T^0}^T \frac{C_{p,i}(T)}{T} dT \quad (2.1.13)$$

donde  $\Delta S_{i,T^0}$  es la entropía de la especie  $i$  determinada a una temperatura de referencia  $T^0$ .

Si se desea obtener la entropía de una especie  $i$  a una temperatura  $T$  ( $\Delta S_{i,T}$ ), pero esta especie pasa por dos fases al calentarse desde la temperatura de referencia  $T^0$  hasta la temperatura  $T$ , pasando por una temperatura de cambio de fase  $T_{cf,i}$  ( $T^0 < T_{cf,i} < T$ ), la expresión matemática de la ecuación 2.1.13 debe modificarse de la siguiente forma:

$$\Delta S_{i,T} = \Delta S_{i,T^0} + \int_{T^0}^{T_{cf,i}} \frac{C_{p,i(\text{fase 1})}(T)}{T} dT + \frac{\Delta H_{cf,i}}{T_{cf,i}} + \int_{T_{cf,i}}^T \frac{C_{p,i(\text{fase 2})}(T)}{T} dT \quad (2.1.14)$$

### 2.1.3. Energía libre de Gibbs

El cambio en la energía libre de Gibbs ( $\Delta G_T$ ) representa el trabajo eléctrico producido por la celda de combustible, como se muestra en la ecuación 2.1.6. Para determinar el cambio de energía libre de Gibbs se requiere conocer los valores de  $\Delta H_T$  y  $\Delta S_T$ . En primer lugar, se deben determinar los valores de entalpía y entropía de cada especie  $i$  que participa de la reacción global de la celda de combustible. Una vez conocidos estos valores, los cambio de entalpía y de entropía necesarios para obtener el valor de  $\Delta G_T$  se pueden calcular mediante las siguientes ecuaciones:

$$\Delta H_T = \sum_j \nu_j \Delta H_{j,T} - \sum_i \nu_i \Delta H_{i,T} \quad (2.1.15)$$

$$\Delta S_T = \sum_j \nu_j \Delta S_{j,T} - \sum_i \nu_i \Delta S_{i,T} \quad (2.1.16)$$

donde los subíndices  $i$  y  $j$  están referidos a reactivos y productos de la reacción global de la celda de combustible, respectivamente.

#### 2.1.4. Eficiencia termodinámica

Considerando que no existe trabajo de expansión ( $\Delta V = 0$ ) en el sistema, el cambio total de entalpía ( $\Delta H_T$ ) representa la energía química total que se intercambia durante el proceso de oxidación-reducción, de manera que se corresponde con el cambio de energía interna del sistema ( $\Delta U_T = \Delta H_T$ ). Así, la eficiencia termodinámica teórica ( $\Phi_{elec}^{th}$ ) o máxima de la celda de combustible, que se define como la razón entre el trabajo eléctrico de salida y la energía química total de entrada, se puede expresar como:

$$\Phi_{elec}^{th} = -\frac{W_{elec,T}}{\Delta U_T} = \frac{\Delta G_T}{\Delta H_T} \quad (2.1.17)$$

#### 2.1.5. Voltaje de equilibrio o de circuito abierto (OCV)

La diferencia reversible de potenciales expresada en la ecuación 2.1.10 representa el voltaje del sistema cuando se encuentra en condiciones estándar respecto a las actividades de los reactivos y productos ( $a_i = 1, 0$  para toda especie  $i$ ) y depende intrínsecamente de la temperatura, puesto que el cambio de energía libre de Gibbs es dependiente de la temperatura, de acuerdo con la ecuación 2.1.5.

Cada una de las especies participantes de la reacción global del sistema en una celda de combustible tiene una actividad asociada  $a_i$ . Cuando dichas actividades difieren del estado estándar, como es el caso de una SOFC debido a su alta temperatura de operación, se requiere una corrección para el cálculo del voltaje reversible. Las actividades de los reactivos y de los productos modifican el valor del cambio de energía libre de Gibbs de la reacción. Teniendo esto en consideración, el valor corregido del cambio de energía libre de Gibbs ( $\Delta G_{T,P}$ ) puede obtenerse mediante la expresión:

$$\Delta G_{T,P} = \Delta G_T + RT \ln \left( \frac{\prod_j a_j^{\nu_j}}{\prod_i a_i^{\nu_i}} \right) \quad (2.1.18)$$

donde los subíndices  $j$  e  $i$  están referidos a productos y reactivos de la reacción global de la celda de combustible, respectivamente. Los términos  $\nu_j$  y  $\nu_i$  representan el coeficiente estequiométrico del producto  $j$  y del reactante  $i$ , respectivamente, involucrados en la reacción electroquímica global.

Al sustituir el valor de  $\Delta G_T$  obtenido desde la ecuación 2.1.18 en la ecuación 2.1.10, se obtiene la siguiente expresión para la diferencia de potencial eléctrico ( $\Delta E_{N,T}$ ):

$$\Delta E_{N,T} = \Delta E_{rev,T} + \frac{RT}{\nu_e F} \ln \left( \frac{\prod_i a_i^{\nu_i}}{\prod_j a_j^{\nu_j}} \right) \quad (2.1.19)$$

La ecuación 2.1.19 corresponde a la ecuación de Nernst y la diferencia de potencial  $\Delta E_{N,T}$  es conocida como voltaje de equilibrio o diferencia de potenciales de Nernst. Matemáticamente, esta diferencia de potenciales es igual a la diferencia de potenciales establecida en el sistema cuando no circula corriente eléctrica a través de él, valor conocido como voltaje de circuito abierto (OCV,

*open circuit voltage*).

Si se trabaja con especies gaseosas, la actividad  $a_i$  de cada especie  $i$  puede ser expresada en función de su fugacidad ( $f_i$ ), coeficiente de fugacidad ( $\phi_{f,i}$ ), fracción molar ( $x_i$ ), la presión total ( $P$ ) establecida en el seno del gas y la presión estándar termodinámica ( $P^0$ ), como se muestra a continuación:

$$a_i = \frac{f_i}{P^0} = \phi_{f,i} x_i \frac{P}{P^0} \quad (2.1.20)$$

Suponiendo comportamiento de gas ideal, la presión parcial en el seno del gas  $p_i^{bulk}$  de cada especie  $i$  es función de su fracción molar mediante la ley de Dalton de las presiones parciales:

$$p_i^{bulk} = x_i P \quad (2.1.21)$$

Sustituyendo la ecuación 2.1.21 en la ecuación 2.1.20, se obtiene que la actividad  $a_i$  de cada especie  $i$ , bajo comportamiento de gas ideal, es aproximadamente:

$$a_i \approx \phi_{f,i} \frac{p_i^{bulk}}{P^0} \quad (2.1.22)$$

Para gases ideales, también es razonable considerar que el coeficiente de fugacidad  $\phi_{f,i} \approx 1$ , de manera que:

$$a_i \approx \frac{p_i^{bulk}}{P^0} \quad (2.1.23)$$

Puesto que la presión estándar es  $P^0 = 1$  atm, numéricamente es posible expresar la actividad de la especie  $i$  como  $a_i = p_i^{bulk}$ , teniendo en cuenta que  $a_i$  es una cantidad adimensional. Con estas consideraciones, si todas las especies participantes de una reacción electroquímica global son gases ideales, la ecuación de Nernst (ecuación 2.1.19) puede escribirse en función de presiones parciales como:

$$\Delta E_{N,T} = \Delta E_{rev,T} + \frac{RT}{\nu_e F} \ln \left( \frac{\prod_i (p_i^{bulk})^{\nu_i}}{\prod_j (p_j^{bulk})^{\nu_j}} \right) \quad (2.1.24)$$

## 2.2. Principios cinéticos

Cuando se aplica una diferencia de potencial a una celda de combustible, un *flux* de electrones se transfiere desde el ánodo hasta el cátodo, produciéndose una densidad de corriente  $j$ . Este fenómeno se conoce con el nombre de polarización. La diferencia de potencial aplicado  $\Delta E_{cell}$  en una celda (correspondiente con una densidad de corriente  $j$ ) depende del potencial de equilibrio  $\Delta E_{N,T}$ , que depende de los aspectos termodinámicos, y de todas aquellas pérdidas de voltaje que puedan ocurrir en el sistema. Dichas pérdidas están asociadas a la cinética de los procesos eléctricos y químicos que tienen lugar en la celda cuando se encuentra operando. Con estas consideraciones, es posible definir el voltaje aplicado  $\Delta E_{cell}$ , en función de la densidad de corriente  $j$ , mediante la ecuación:

$$\Delta E_{cell} = \Delta E_{N,T} - |\eta_{ca}^{act}(j)| - \eta_{an}^{act}(j) - |\eta_{ca}^{conc}(j)| - \eta_{an}^{conc}(j) - \Delta \varphi_{total}^{IR}(j) \quad (2.2.1)$$

donde  $\eta_k^{act}$  y  $\eta_k^{conc}$  corresponden al sobrepotencial anódico o catódico ( $k = an, ca$ ) de activación y de concentración, respectivamente, y  $\Delta\varphi_{total}^{IR}$  son las pérdidas óhmicas de voltaje que incluyen las resistencias del electrolito, electrodos y colectores de corriente.

En las subsecciones siguientes, se da una breve descripción de las pérdidas de voltaje presentadas en la ecuación 2.2.1 y las expresiones matemáticas que describen dichos fenómenos. Finalmente, se da una descripción cualitativa y las ecuaciones matemáticas que rigen el consumo o utilización de combustible, la potencia eléctrica y el calor generado por una celda de combustible en función de los parámetros termodinámicos o cinéticos ya introducidos.

### 2.2.1. Sobrepotenciales de activación

El sobrepotencial de activación es una medida de la actividad de los electrodos y representa el voltaje adicional requerido para alcanzar la energía de activación asociado a las reacciones de transferencia de carga que ocurren en la interfase electrodo | electrolito. Sin embargo, los procesos que ocurren en los electrodos no están únicamente limitados a reacciones de transferencia de carga, sino también al transporte de masa entre la interfase electrodo | electrolito y el seno del gas. En el cátodo de una SOFC que opera con hidrógeno y oxígeno como combustible y oxidante, respectivamente, los procesos que tienen lugar en el cátodo corresponden a la adsorción de oxígeno en el sitio de reacción, transferencia de carga e incorporación de iones  $O^{2-}$  al electrolito, mientras que en el ánodo ocurre la adsorción de hidrógeno en el sitio de reacción, transferencia de carga y desorción de moléculas de vapor de agua.

Para una reacción elemental genérica de transferencia de carga en que, por cada mol de una especie reactante O que reacciona con  $\nu_e$  moles de electrones, se obtiene un mol de producto R, dada por la siguiente ecuación [23]:



en que además, el transporte de especies entre la interfase electrodo | electrolito y el seno del gas ocurre de forma suficientemente rápida tal que la transferencia de masa no limita ni es determinante en el proceso, existe una relación entre el sobrepotencial de activación  $\eta_k^{act}$  ( $k = an, ca$ ) y la densidad de corriente. Dicha relación es conocida como ecuación de Butler–Volmer y corresponde a:

$$j = j_{0,k} \left( \exp \left( \frac{\alpha_k \nu_e F \eta_k^{act}}{RT} \right) - \exp \left( - \frac{(1 - \alpha_k) \nu_e F \eta_k^{act}}{RT} \right) \right) \quad (2.2.3)$$

donde  $j_{0,k}$  es la densidad de corriente de intercambio,  $\alpha_k$  es el coeficiente de transferencia de carga y  $\nu_e$  es el número de electrones transferidos en la reacción elemental que controla la cinética, dada por la ecuación 2.2.2.

El coeficiente de transferencia de carga  $\alpha_k$  representa la proporción de energía eléctrica aplicada que es utilizada para modificar la velocidad con que ocurre una reacción electroquímica. Este valor es dependiente de la reacción involucrada y de los materiales del electrodo, y su valor debe estar comprendido entre 0 y 1,0. En otras versiones, la ecuación de Butler–Volmer puede expresarse en función de factores de simetría  $\beta_k^{ca}$  y  $\beta_k^{an}$ , que se asocian a la transferencia de

carga en la dirección catódica (directa) y anódica (inversa) de la reacción 2.2.2. Tomando como referencia la ecuación 2.2.3, se tiene por definición que  $\beta_k^{ca} = \nu_e \alpha_k$  y  $\beta_k^{an} = \nu_e (1 - \alpha_k)$ .

La densidad de corriente de intercambio  $j_{0,k}$  es una medida de la actividad electrocatalítica en la interfase reactante | electrodo | electrolito para una reacción electroquímica dada. Este parámetro depende de las propiedades electrocatalíticas del material del electrodo, su microestructura y las condiciones de operación. Es interpretado como una medida de la velocidad con que ocurre el proceso de transferencia de carga. Si  $j_{0,k}$  toma valores altos, quiere decir que las reacciones que tienen lugar en el electrodo son rápidas y se obtienen altas densidades de corriente con bajos sobrepotenciales de activación.

La densidad de corriente de intercambio  $j_{0,k}$  es un parámetro determinante en el desempeño de una celda de combustible, puesto que a valores altos de  $j_{0,k}$  se pueden obtener mayores valores de densidad de corriente, y por ende, de potencia eléctrica, a una menor penalización de voltaje. Es por ello que, la mayoría de los trabajos de investigación relacionados al estudio de SOFC se han enfocado en fabricar materiales óptimos cuya microestructura permita incrementar la cinética de transferencia de carga de las reacciones que ocurren en el electrodo. Algunas maneras de aumentar el valor de la densidad de corriente de intercambio son [24]:

- Aumentar la temperatura de operación: La densidad de corriente de intercambio es dependiente de la temperatura. La energía térmica facilita alcanzar el valor de la energía de activación de la reacción.
- Usar catalizadores más efectivos: Una buena actividad catalítica permite disminuir el valor de la energía de activación de la reacción.
- Aumentar la rugosidad de los electrodos: El aumento de área superficial activa por cada área nominal de electrodo permite aumentar el número de sitios de reacción, acelerando la cinética.
- Aumentar la concentración de reactantes y la presión de los gases: En el cátodo, alimentar oxígeno puro en lugar de aire consigue aumentar la presión parcial del oxidante en el seno del gas, incrementando así la ocupación de sitios activos del catalizador por el reactante.

### 2.2.2. Sobrepotenciales de concentración

Los sobrepotenciales de concentración en una celda de combustible se producen debido a la resistencia al transporte de las especies participantes de la reacción, ya sea para llegar al sitio de reacción en el caso de los reactivos, o para transportarse fuera de dicho sitio en el caso de los productos.

En una SOFC, el oxidante es el oxígeno, que es alimentado en forma de aire seco. Durante la operación de la celda, mientras el oxígeno es consumido en el cátodo producto de la reacción, es posible observar una disminución en la concentración de oxígeno en la zona de reacción del electrodo con respecto a la concentración en el seno del gas. Este gradiente de concentración produce una disminución en la presión parcial de oxígeno y su magnitud depende de varios factores tales como, la velocidad con que el oxígeno es consumido (cinética) y luego repuesto al sitio de reacción, y algunos factores físicos relacionados con cuán bien el aire alimentado puede

circular alrededor del cátodo.

En el ánodo de una SOFC, al alimentar hidrógeno como combustible, su presión parcial disminuye en la zona de reacción mientras es consumido para generar agua. En tanto, si se alimenta vapor de agua junto con el combustible, también se contribuye a la disminución de la presión parcial de hidrógeno, por cuanto se logra diluir la concentración de este gas, más aún cuando el hidrógeno es oxidado en la superficie del sitio de reacción. A su vez, a medida que el vapor de agua es generado en la zona de reacción, la presión parcial de esta especie aumenta debido al aumento en su concentración.

Tanto para el cátodo como para el ánodo, la reacción electroquímica que tiene lugar en el electrodo genera un gradiente de concentración para las especies entre el seno de la corriente gaseosa y la interfase electrodo | electrolito, dando lugar a una diferencia de potencial que se utiliza para el transporte de las especies. Esta diferencia de potencial corresponde al sobrepotencial de concentración, que puede ser calculado para cada una de las semirreacciones que ocurren en el cátodo y en el ánodo, según las ecuaciones 2.2.4 y 2.2.5, respectivamente [18].

- Cátodo:

$$|\eta_{ca}^{conc}| = \Delta E_{N,ca}^{bulk} - \Delta E_{N,ca}^{react} \quad (2.2.4)$$

- Ánodo:

$$\eta_{an}^{conc} = \Delta E_{N,an}^{bulk} - \Delta E_{N,an}^{react} \quad (2.2.5)$$

donde los superíndices *react* y *bulk* están referidos a la zona de reacción sobre el electrodo y al seno de la corriente gaseosa, respectivamente.  $\Delta E_{N,k}$  representa el potencial de Nernst asociado a la semirreacción que tiene lugar en cada electrodo ( $k = an, ca$ ), que se obtiene a partir de la ecuación de Nernst (ecuación 2.1.19). En consecuencia, el sobrepotencial de concentración  $\eta_k^{conc}$  en cada electrodo ( $k = an, ca$ ) se puede estimar a través de las presiones parciales localizadas en el sitio de reacción y en el seno del gas, mediante el uso de la ecuación de Nernst:

- Cátodo:

$$|\eta_{ca}^{conc}| = \frac{RT}{2F} \ln \left( \frac{p_{O_2}^{bulk^{1/2}}}{p_{O_2}^{react^{1/2}}} \right) \quad (2.2.6)$$

- Ánodo:

$$\eta_{an}^{conc} = \frac{RT}{2F} \ln \left( \frac{p_{H_2}^{bulk} p_{H_2O}^{react}}{p_{H_2}^{react} p_{H_2O}^{bulk}} \right) \quad (2.2.7)$$

La determinación de los sobrepotenciales de concentración a partir de las ecuaciones 2.2.6 y 2.2.7 es una difícil tarea, puesto que en la práctica es complicado medir la presión parcial de cualquier especie en la localidad de los sitios de reacción. Es por esto que, existe una formulación alternativa capaz de representar estos sobrepotenciales en función de una densidad de corriente límite [18, 25]. La densidad de corriente límite ( $j_{l,i}$ ) asociada a una especie *i* corresponde a la densidad de corriente a la cual la presión parcial de dicha especie tiende a cero en el sitio de reacción. A medida que el sistema se acerca al valor de una densidad de corriente límite, el sistema presentará control por transferencia de masa. El sobrepotencial de concentración en función de la densidad de corriente y de las densidades de corriente límite para el caso en estudio se expresa como sigue [26]:

- Cátodo:

$$|\eta_{ca}^{conc}| = \frac{RT}{2F} \ln \left( \frac{1}{1 - j/j_{l,O_2}} \right) \quad (2.2.8)$$

- Ánodo

$$\eta_{an}^{conc} = \frac{RT}{4F} \ln \left( \frac{1 + j/j_{l,H_2O}}{1 - j/j_{l,H_2}} \right) \quad (2.2.9)$$

donde las densidades de corriente límite para cada especie están determinadas por las ecuaciones:

- Oxígeno:

$$j_{l,O_2} = \frac{4F D_{O_2}^{eff} p_{O_2}^{bulk}}{RT \delta_{ca}} \quad (2.2.10)$$

- Hidrógeno:

$$j_{l,H_2} = \frac{2F D_{H_2}^{eff} p_{H_2}^{bulk}}{RT \delta_{an}} \quad (2.2.11)$$

- Vapor de agua:

$$j_{l,H_2O} = \frac{2F D_{H_2O}^{eff} p_{H_2O}^{bulk}}{RT \delta_{an}} \quad (2.2.12)$$

donde  $D_i^{eff}$  es el coeficiente de difusión efectivo de la especie  $i$ , y  $\delta_k$  ( $k = an, ca$ ) es el espesor de la capa correspondiente a cada electrodo  $k$ .

La magnitud de los sobrepotenciales de concentración en celdas de combustible, por lo general, suele ser baja con respecto a los otros sobrepotenciales, debido a que dependen fuertemente de parámetros de diseño tales como, las condiciones de operación, los flujos de alimentación y distribución de los gases reaccionantes, espesores de los electrodos y propiedades de la estructura de los materiales con que se fabrican los electrodos como su porosidad, tortuosidad y el diámetro medio de poros. Es por esto que, obtener altos sobrepotenciales de concentración indica un mal diseño de la celda de combustible o mala elección de sus materiales.

### 2.2.3. Pérdidas óhmicas de voltaje

Las pérdidas óhmicas de voltaje se producen debido a las resistencias eléctricas que ofrecen los componentes de una celda. Estos son: cátodo, ánodo, electrolito, colectores de corriente, interconectores, etc. Esta caída de voltaje  $\Delta\varphi_{total}^{IR}$  ocasionada producto de una resistencia total  $R_{cell}$  es directamente proporcional a la intensidad de corriente  $I$ , de acuerdo con la ley de Ohm:

$$\Delta\varphi_{total}^{IR} = I R_{cell} \quad (2.2.13)$$

El comportamiento lineal que existe entre las pérdidas óhmicas de voltaje y la intensidad de corriente puede ser reescrito en términos de la conductividad  $\sigma_i$  de cada componente  $i$  de la celda, espesor  $\delta_i$ , área de sección transversal  $A_i$ , densidad de corriente  $j$  y sección transversal para el área activa que define la densidad de corriente, que en el caso de una SOFC con electrodos simétricos

puede considerarse igual al área transversal de los electrodos ( $I = jA_{an} = jA_{ca}$ ). Así, la ecuación 2.2.13 queda como:

$$\Delta\varphi_{total}^{IR} = jA_{ca} \sum_i \frac{\delta_i}{A_i\sigma_i} \quad (2.2.14)$$

A partir de la ecuación 2.2.14 se deduce que una buena forma de disminuir las pérdidas óhmicas de voltaje es aumentar el área de sección transversal de los materiales, buscar materiales que posean una alta conductividad o disminuir la longitud recorrida por el flujo de electrones (espesor) haciendo los electrodos y el electrolito lo más delgados posible [27]. En la mayoría de las celdas de combustible, el electrolito es el componente que aporta mayor resistencia debido a su alto espesor y baja conductividad, aunque los electrodos, colectores de corriente e interconectores pueden ofrecer también resistencias importantes [27].

### 2.2.4. Densidad de potencia de celda

El voltaje de operación de una celda  $\Delta E_{cell}$  para cualquier densidad de corriente de operación  $j$  puede ser determinado al conocer todas las pérdidas de voltaje del sistema a partir de la ecuación 2.2.1. Al representar este voltaje o diferencia de potencial aplicado en la celda con respecto a su densidad de corriente se obtiene la curva de polarización del sistema, como se muestra en la figura 2.2.1 a), donde además se muestra la densidad de corriente límite que se obtiene a altos valores de densidad de corriente, en el caso de existir control por transferencia de masa.

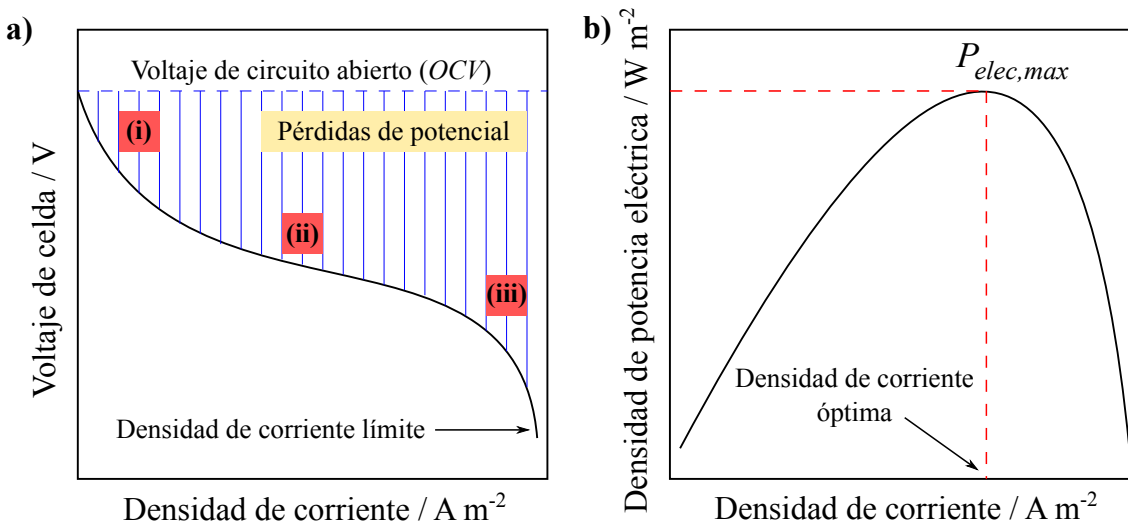


Figura 2.2.1: a) Curva de polarización y pérdidas de voltaje: (i) polarización por activación, (ii) pérdidas óhmicas y (iii) polarización por concentración; b) Curva de densidad de potencia eléctrica.

La densidad de potencia eléctrica  $P_{elec}$  producida por una celda de combustible, se puede calcular a partir del voltaje aplicado de operación  $\Delta E_{cell}$  y su densidad de corriente  $j$  mediante la ecuación:

$$P_{elec} = j\Delta E_{cell} \quad (2.2.15)$$

Al graficar la densidad de potencia eléctrica para distintos valores de densidad de corriente, es posible observar que, en estos sistemas se alcanza un valor máximo, como se muestra en la figura



2.2.1 b). A partir de este punto se obtiene la densidad de corriente óptima de operación.

### 2.2.5. Eficiencia de voltaje y generación de calor

Como se observa en la figura 2.2.1 a), a medida que la densidad de corriente aumenta, el voltaje de celda disminuye. Para cuantificar el peso de las pérdidas de voltaje se define la eficiencia de voltaje  $\Phi^V$ , que corresponde a la razón entre el voltaje de celda y la diferencia de potenciales de Nernst, para un valor dado de densidad de corriente.

$$\Phi^V = \frac{\Delta E_{cell}}{\Delta E_{N,T}} \quad (2.2.16)$$

El valor de  $\Phi^V$  es decreciente con respecto a la densidad de corriente debido a que aumenta el peso de las pérdidas irreversibles de voltaje. Estas pérdidas, en adición a las pérdidas por entropía asociadas a la reacción electroquímica, se traducen en un flujo de calor liberado hacia los alrededores. Para el caso de una SOFC, este flujo de calor se obtiene mediante la ecuación:

$$\dot{Q} = (\Delta E_{N,T} - \Delta E_{cell}) I + \frac{I}{2F} T \Delta S_{r,T} \quad (2.2.17)$$

donde  $\Delta S_{r,T}$  es la diferencia de entropía asociada a la reacción global 1.3.3 a la temperatura de operación  $T$ .

### 2.2.6. Utilización de combustible

La utilización de combustible en una celda es una medida de la conversión que alcanza el combustible en el dispositivo electroquímico puesto que, el combustible que es alimentado puede no ser consumido por completo debido a aspectos cinéticos de la reacción oxidativa o al transporte de especies. La utilización de combustible  $X_{fuel}$  representa la conversión de combustible que se alcanza en el dispositivo. Se define como la razón entre el flujo molar de combustible consumido en la celda y el alimentado. Mediante el planteamiento de un balance de masa estacionario sobre esta especie, esta conversión se puede escribir como:

$$X_{fuel} = \frac{\dot{n}_{fuel}^{in} - \dot{n}_{fuel}^{out}}{\dot{n}_{fuel}^{in}} \quad (2.2.18)$$

donde  $\dot{n}_{fuel}^{in}$  y  $\dot{n}_{fuel}^{out}$  corresponden al flujo molar de combustible en la entrada y en la salida de la celda, respectivamente.

### 2.2.7. Eficiencia de celda

En sistemas en que no existe reciclo de combustible, la energía química que transporta el combustible que sale de la celda representa una pérdida de eficiencia. Es por esto que, finalmente, la eficiencia global de una celda  $\Phi^{SOFC}$ , puede ser definida en términos de su eficiencia termodinámica  $\Phi_{elec}^{th}$ , eficiencia de voltaje  $\Phi^V$  y su utilización de combustible  $X_{fuel}$  mediante la expresión:

$$\Phi^{SOFC} = \Phi_{elec}^{th} \Phi^V X_{fuel} \quad (2.2.19)$$

# Capítulo 3

## Revisión bibliográfica

Como se estableció en el capítulo 1, en el escenario energético actual es necesario proponer soluciones en el corto plazo que permitan abastecer la demanda energética mundial, reemplazando la obtención de electricidad a partir de combustibles fósiles por alternativas más limpias y con menor impacto ambiental [12, 25, 27]. Mientras las ERNC continúan en desarrollo y aún no se posicionan como competitivas en el mercado, las celdas de combustible aparecen como una tecnología emergente, capaz de satisfacer estos requerimientos para producción de energía a baja y gran escala.

Las celdas de combustible son dispositivos electroquímicos capaces de convertir energía química de un combustible en electricidad alcanzando altas eficiencias con nulas o bajas emisiones de contaminantes. Esto debido a que los reactantes no son sometidos a combustión como ocurre en plantas termoeléctricas. El hidrógeno corresponde a uno de los gases más comúnmente utilizados en estas tecnologías, aunque hidrocarburos como el gas natural, alcoholes como el metanol, carbón o residuos carbonáceos pueden ser igualmente utilizados dependiendo del tipo de celda.

Dentro de las celdas de combustible, las de óxido sólido (SOFCs) son consideradas por muchos países desarrollados como una alternativa atractiva para producir energía a gran escala, puesto que sus altas temperaturas de operación favorecen la cinética de las reacciones que ocurren. Esto permite que la eficiencia alcanzada por el dispositivo sea alta en relación a otras celdas, sin embargo, estas altas temperaturas a su vez restringen el uso de materiales para su diseño a aquellos capaces de soportar dichas condiciones sin deteriorarse ni sufrir degradación producto de las reacciones electroquímicas, las que tienen lugar en los sitios interfaciales entre los componentes de la celda. Además, estos materiales deben poseer una buena estabilidad química y mecánica.

Dentro de los combustibles utilizados en una SOFC, se ha estudiado ampliamente la utilización de hidrógeno, ya que permite obtener vapor de agua puro como desecho y reducir las emisiones contaminantes a cero. No obstante, este combustible es raramente usado a gran escala debido a problemas de almacenamiento y transporte, y a su vez, debido a que su obtención es económicamente costosa [28]. Dentro de este escenario, se ha estudiado la utilización de fuentes alternativas de combustible, una de ellas es la conversión de gas de síntesis (mezcla de  $H_2$  y  $CO$ ) en energía eléctrica en una SOFC (CA-SOFCs). Esta es considerada una tecnología atractiva, puesto que el gas de síntesis puede ser obtenido a partir de gasificación de carbón, siendo este el combustible fósil con mayor cantidad de reservas en el mundo y uno de los más económicos. Además, el proceso de gasificación, al no involucrar la combustión del carbón, permite reducir la

emisión de gases de efecto invernadero y otros contaminantes nocivos con respecto a su uso en plantas termoeléctricas.

En este capítulo, se presenta una revisión bibliográfica acerca de los materiales utilizados en las SOFCs, junto con los principios de diseño, manufactura y operación a altas temperaturas, agregando las características y ventajas de las CA-SOFCs con respecto a las SOFCs convencionales. Finalmente, se presentan los principales modelos matemáticos desarrollados para caracterizar el desempeño de las SOFCs convencionales y de las CA-SOFCs, entregando los principales fundamentos termodinámicos y cinéticos y mostrando los fenómenos químicos, fisicoquímicos y de transporte a tener en consideración para la comprensión exhaustiva de estos sistemas, para el posterior desarrollo de un modelo matemático capaz de incluir todas estas variables de proceso para el estudio de la operación de una SOFC o de una CA-SOFC.

### **3.1. Materiales para celdas de combustible de óxido sólido**

Las celdas de combustible de óxido sólido se distinguen de otras celdas de combustible, debido a dos principales razones: su alta temperatura de operación y el hecho de que todos sus componentes están fabricados con materiales cerámicos. El nombre de las celdas de combustible de óxido sólido proviene de los tipos de materiales con que están fabricados los electrodos y el electrolito. Estos componentes están hechos de materiales como óxidos metálicos o compósitos de ellos, que son capaces de soportar las altas temperaturas de operación de estas celdas (800 °C - 1.000 °C).

Como se muestra en la figura 1.3.1, la configuración de una celda de combustible de óxido sólido es la de un electrolito sólido confinado entre dos electrodos (cátodo y ánodo). En estas celdas, se producen iones óxido ( $O^{2-}$ ) en el cátodo a partir de la reducción del  $O_2$ . Estos iones óxido viajan a través del electrolito y son transportados hasta la superficie del ánodo. En el ánodo, los iones óxido reaccionan con el combustible alimentado y se generan los productos de reacción y los electrones requeridos para el proceso de reducción en el cátodo.

Los materiales con que se fabrica una SOFC deben satisfacer una serie de requerimientos con respecto a su microestructura y estabilidad química. Además, todos los materiales deben presentar una alta resistencia a la fractura bajo las condiciones de operación de alta temperatura de la celda y deben tener similares coeficientes de expansión térmicos para evitar el rompimiento. Debido a estas razones, las SOFCs son una tecnología aún en desarrollo y cada año se presentan nuevas propuestas de materiales para su aplicación [12].

En esta sección se presenta una revisión bibliográfica acerca de diferentes materiales utilizados en SOFCs, describiendo sus propiedades, mecanismos de reacción y condiciones de operación utilizadas para optimizar el desempeño de estos dispositivos.

### 3.1.1. Materiales para el electrolito

El electrolito cumple la función de transportar iones óxido ( $O^{2-}$ ) desde el cátodo hacia el ánodo en una SOFC. El electrolito debe ser fabricado con un material que sea estable tanto química como estructuralmente, dado que está expuesto a ambientes extremadamente oxidantes o reductores en los electrodos [12, 25, 29]. Es por esto que, dicho material debe cumplir con las siguientes características:

- Alta conductividad iónica para los iones  $O^{2-}$  (*i.e.*  $> 0,1 \text{ S cm}^{-1}$ ) dentro de un amplio rango de presiones parciales de operación para el oxígeno.
- Baja conductividad electrónica, para prevenir la ocurrencia de cortocircuito.
- Alta densidad, baja porosidad e impermeabilidad al flujo de gases, de manera de impedir que el combustible se mezcle con el oxidante durante el proceso electroquímico.
- Bajo espesor. Debe ser lo más delgado posible para minimizar las pérdidas óhmicas asociadas al electrolito.
- Estabilidad química con respecto a los materiales de los electrodos y materiales sellantes. Debe ser químicamente inerte para evitar la degradación de sus componentes.
- Coeficiente de expansión térmica similar al de los otros componentes de la celda y alta resistencia al estrés térmico durante su operación y fabricación.

El transporte de iones a través del electrolito ocurre mediante el movimiento de iones óxido dentro de la red cristalina del material. La estructura cristalina del electrolito debe poseer una cantidad de sitios ocupados por iones óxido equivalente a la cantidad de sitios reticulares vacíos (vacancias de oxígeno). Esto permite que los iones óxido generados en el cátodo, que se encuentran térmicamente activados, puedan migrar y moverse por el electrolito mediante la ocupación sucesiva de las vacancias vecinas en la red cristalina, intercambiándose así sitios reticulares vacíos por sitios ocupados por estos iones, hasta que alcanzan la región del ánodo.

Para poder propiciar el proceso migratorio de iones óxido desde su sitio reticular hacia un sitio vacío contiguo, la energía requerida debe ser relativamente baja (*i.e.*  $< 1 \text{ eV}$ ). En primera instancia, esta baja barrera migratoria parecería difícil de conseguir dado que los iones óxido presentan un alto radio iónico (0,14 nm) con respecto a otros componentes de la red, sin embargo, existen determinadas estructuras cristalinas en las que los defectos de oxígeno son predominantes, de manera que los iones óxido son capaces de migrar al ser expuestos a un campo eléctrico. No obstante, estas estructuras también deben satisfacer todos los requerimientos mencionados anteriormente para ser considerados un buen electrolito. Así, sólo unos pocos de estos materiales han resultado ser viables para utilizarse en SOFCs. Estos materiales pueden ser estructuras cristalinas tipo fluorita basadas en óxidos de circonio ( $ZrO_2$ ) o en ceria ( $CeO_2$ ), o bien, perovskitas basadas en  $LaGaO_3$  [29].

Dentro de los materiales factibles de ser utilizados como electrolitos en una SOFC, las estructuras tipo fluorita basadas en circonio o ceria han resultado ser las más atractivas. Los materiales basados en ceria son viables de usarse en SOFCs que operan a bajas temperaturas (400 °C - 600 °C) o bien, utilizarse en capas intermedias del electrolito si la celda opera a

temperaturas intermedias (600 °C - 800 °C). De acuerdo con las investigaciones hasta la actualidad, los electrolitos basados en circona han demostrado ser los más favorables para aplicaciones en SOFCs a altas temperaturas (> 800 °C) [12, 29]. En esta subsección, se describen las principales características de algunos de los materiales más ampliamente usados como electrolito en SOFCs.

### 3.1.1.1. Circona estabilizada con itria (YSZ)

Los electrolitos basados en circona ( $\text{ZrO}_2$ ) son los más ampliamente utilizados para SOFCs que operan a temperaturas altas (800 °C - 1.000 °C) e intermedias (600 °C - 800 °C). Esto debido a su alta conductividad iónica, y a que presenta una contribución electrónica mínima a la conductividad total dentro de un amplio rango de presiones parciales de oxígeno ( $10^{-30}$  atm - 200 atm). La circona posee alta estabilidad mecánica y química, y alta compatibilidad con los otros componentes de la celda. Además, la circona es relativamente abundante y de bajo costo económico en relación a otras alternativas [30]. Estos electrolitos de circona, la mayoría de las veces se encuentran estabilizados con itria ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) o con escandia ( $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ).

La circona o dióxido de circonio ( $\text{ZrO}_2$ ) puede encontrarse en tres diferentes estructuras cristalinas: monoclinica, tetragonal y cúbica, como se muestra en la figura 3.1.1. La circona monoclinica, m- $\text{ZrO}_2$ , es estable a temperatura ambiente, la fase cúbica, c- $\text{ZrO}_2$ , es estable a altas temperaturas, mientras que la circona tetragonal, t- $\text{ZrO}_2$ , es un estado de transición entre la m- $\text{ZrO}_2$  y la c- $\text{ZrO}_2$ . Al aplicar calor, los cambios de fase m  $\rightarrow$  t- $\text{ZrO}_2$  y t  $\rightarrow$  c- $\text{ZrO}_2$  ocurren a 1.170 °C y a 2.370 °C, respectivamente [31]. Los cambios de fase de las estructuras tetragonal y monoclinica están acompañados de un gran cambio de volumen que conlleva a la desintegración del cuerpo cerámico durante el enfriamiento desde las altas temperaturas de sinterización hasta la temperatura ambiente. Es por esto que, dopantes como la itria ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) se agregan a la circona para permitir que las estructuras cúbica y tetragonal sean estables a bajas temperaturas, dando lugar a una solución sólida de  $\text{ZrO}_2$  llamada circona estabilizada con itria (YSZ, *yttria-stabilized zirconia*).

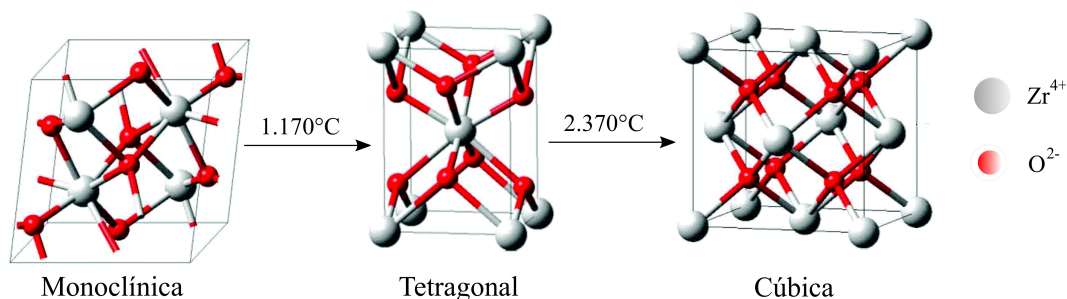
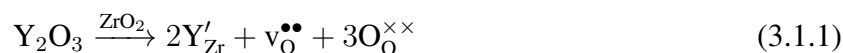


Figura 3.1.1: Diferentes fases en que puede encontrarse la circona ( $\text{ZrO}_2$ ) [24, 31].

Cuando los cationes  $\text{Y}^{3+}$  de la itria sustituyen las posiciones reticulares de los cationes  $\text{Zr}^{4+}$  de la circona, se crean vacancias de oxígeno ( $\text{v}_\text{O}^{\bullet\bullet}$ ), debido a que los cationes  $\text{Y}^{3+}$  tienen menor valencia

que el  $Zr^{4+}$ . Esta generación de vacancias se representa como sigue en notación de Kröger–Vink<sup>1</sup>:

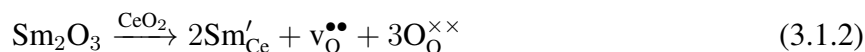


Puesto que la formación de vacancias de oxígeno aumenta la movilidad de los iones óxido en la red cristalina de YSZ, aumentar el contenido de itria debiese aumentar la conductividad iónica del material. No obstante, se ha reportado que existe un máximo para la conductividad del YSZ, y este ocurre a aproximadamente un 8 mol % de itria (8-YSZ). Esta concentración óptima existe debido a que con dicha cantidad de dopante, se genera un equilibrio electrostático entre las vacancias de oxígeno,  $v_{O}^{\bullet\bullet}$ , y los cationes dopantes sustituidos,  $Y'_{Zr}$ , reduciendo así la energía de activación que requieren los iones óxido para migrar desde un sitio reticular hasta la vacancia contigua en la red cristalina [24, 29, 30, 32–34].

### 3.1.1.2. Ceria dopada con samaria (SDC)

Las soluciones sólidas basadas en dióxido de cerio o ceria ( $CeO_2$ ) se consideran una alternativa atractiva para su uso en electrolitos en SOFCs, debido a que poseen una excelente conductividad de iones transportadores de oxígeno en comparación a la circona estabilizada con itria (YSZ), manteniendo una alta estabilidad mecánica y química [35–38]. En la ceria dopada, las altas temperaturas pueden facilitar el transporte de iones óxido mediante vacancias de oxígeno, al igual que en el YSZ. La concentración de vacancias de oxígeno en la ceria puede incrementarse mediante la adición de algún catión dopante de baja valencia. Una vez que se introduce este catión en la subred cristalina original de oxígeno contenida en la ceria, ocurre la formación de huecos electrónicos en varias de esas posiciones reticulares que permiten mantener el balance de carga en la estructura.

La principal ventaja que poseen los electrolitos basados en ceria con respecto a los basados en circona es que dentro del rango de temperaturas intermedias (600 °C - 800 °C), la conductividad de iones óxido en la ceria dopada ha demostrado ser órdenes de magnitud mayor que la de la circona estabilizada con itria (YSZ) [38], el electrolito sólido más ampliamente usado en SOFCs. Dentro de los materiales de ceria dopada, se ha reportado que la ceria dopada con samaria (SDC) exhibe la mayor conductividad de iones óxido [39–44]. Cuando se sustituyen cationes de samario  $Sm^{3+}$  provenientes del dióxido de samario o samaria ( $Sm_2O_3$ ) en las posiciones reticulares de los cationes  $Ce^{4+}$  de la ceria, ocurre la generación de vacancias de oxígeno ( $v_{O}^{\bullet\bullet}$ ), que se representa como sigue en notación de Kröger–Vink:



La mayoría de los experimentos llevados a cabo en SDC han reportado que una composición de 20 mol % de Sm exhibe la mayor conductividad de iones óxido [39–42, 44–46], mientras que otros estudios han reportado que un 15 mol % de Sm corresponde al contenido óptimo de Sm [47]. A pesar de las pequeñas discrepancias en la composición óptima de Sm que han predicho los experimentos, existe un consenso general con respecto a la tendencia global de la

<sup>1</sup>La notación de Kröger–Vink se utiliza para representar especies en posiciones reticulares de un cristal. El subíndice indica el sitio reticular que ocupa la especie. El superíndice indica la carga electrónica de la especie relativa al sitio que ocupa: “×” representa una carga neutra, “•” representa una carga positiva y “/” representa una carga negativa. Por ejemplo,  $Y'_{Zr}$  representa un ion de itrio ( $Y^{3+}$ ) ocupando el sitio reticular de un ion de circonio ( $Zr^{4+}$ ), con una carga electrónica negativa (-1) relativa a la carga del ion circonio, esto es, (+3) - (+4) = (-1).

conductividad iónica de  $O^{2-}$ . Se ha reportado que dicha conductividad aumenta conforme aumenta la concentración de dopante hasta un 15 - 20 mol % de Sm y luego comienza a disminuir [48]. No obstante, existe una serie de factores adicionales a tener en consideración para esta tendencia observada que aún no han sido estudiados en gran detalle. Existe un consenso general respecto a que el SDC presenta una mayor conductividad iónica que otros electrolitos de ceria dopados con lantánidos, debido a que el  $Sm^{3+}$  presenta el radio iónico más similar al catión  $Ce^{4+}$ , facilitando así la ocupación de estos iones en las posiciones reticulares del  $Ce^{4+}$ . Aún así, no existe claridad o consenso respecto a estudios a nivel atómico sobre el origen de este incremento de la conductividad iónica en el SDC y sobre los factores que gobiernan el proceso de difusión de vacancias de oxígeno en este material [49].

### 3.1.2. Materiales para el cátodo

El cátodo es el electrodo donde ocurre la reducción del oxígeno. Este electrodo debe tener una alta conductividad electrónica e iónica para los iones  $O^{2-}$ , un coeficiente de expansión térmica similar al del electrolito, alta estabilidad química ante las altas temperaturas de operación de la celda y ante las condiciones altamente oxidantes. El cátodo debe tener buena actividad catalítica para la reacción de reducción del oxidante. Además, el material debe tener suficiente porosidad y diámetro de poros, de modo de facilitar el transporte entre la superficie del electrodo y la interfase electrodo | electrolito, y a su vez proveer suficientes sitios de reacción. La reducción del oxígeno está descrita por la ecuación 1.3.1.

Se considera que la reacción de reducción electroquímica presentada en la ecuación 1.3.1 sólo tiene lugar en la frontera de triple fase (TPB, *triple phase boundary*). Se define la TPB como el grupo de sitios de reacción en que el conductor electrónico, el conductor iónico ( $O^{2-}$ ) y el gas están en contacto, como se muestra en la figura 3.1.2.

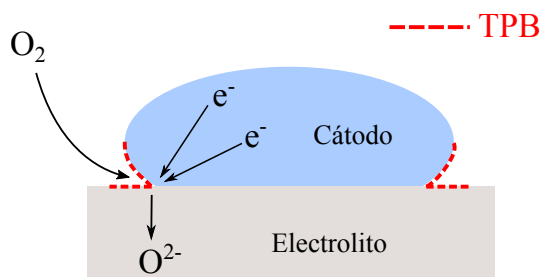


Figura 3.1.2: Representación esquemática de la frontera de triple fase (TPB) en el cátodo [24].

Con respecto a la elección de materiales para el cátodo, existen dos tipos de materiales que son capaces de ser químicamente estables bajo condiciones altamente oxidantes: metales nobles como el platino o el oro, y óxidos conductores mixtos. El uso de metales nobles como el platino no ha sido económicamente viable. Además, estos materiales exhiben altas pérdidas de voltaje debido a polarización por activación, lo que sugiere que no poseen buenas propiedades electrocatalíticas [25]. Es por esto que, los óxidos conductores mixtos resultan ser la mejor elección para ser utilizados como cátodos en SOFCs.

Dentro de los óxidos conductores mixtos, las perovskitas han despertado interés para aplicaciones en SOFCs. Estos materiales son por lo general óxidos de fórmula  $ABO_3$ , en donde A y B son cationes con una carga total +6. La figura 3.1.3 muestra la estructura cristalina que poseen las perovskitas de fórmula  $ABO_3$ .

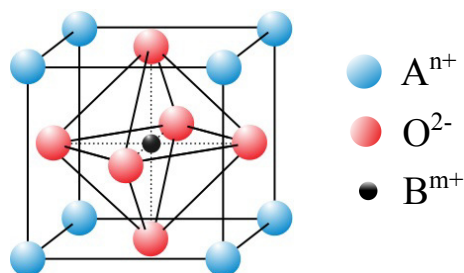
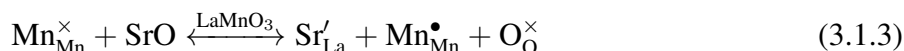


Figura 3.1.3: Celda unitaria de la estructura cristalina de una perovskita de fórmula  $ABO_3$  [24].

### 3.1.2.1. Manganita de lantano dopada con estroncio (LSM)

Dentro de las perovskitas, destaca la manganita de lantano ( $LaMnO_3$ ) para su uso en SOFCs. El dopante más comúnmente utilizado para la manganita de lantano es el estroncio debido a que su tamaño es similar al del lantano, lo que le permite sustituir fácilmente sus sitios reticulares en la estructura del  $LaMnO_3$ . Al dopar la manganita de lantano utilizando óxido de estroncio ( $SrO$ ), a diferencia de lo que ocurre en la mayoría de las perovskitas al ser dopadas, no se generan vacancias de oxígeno, sino que el ion manganeso se oxida como se muestra en la ecuación 3.1.3 en notación de Kröger-Vink [50,51]:



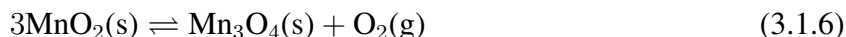
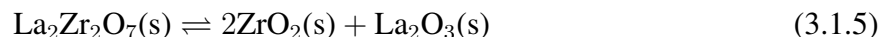
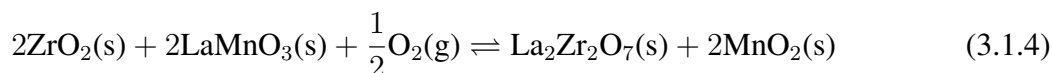
La reacción descrita en la ecuación 3.1.3 implica un incremento en la concentración de huecos electrónicos en la red cristalina, contribuyendo así a mejorar la conductividad electrónica del material. En cuanto a la conductividad electrónica, esta aumenta de forma aproximadamente lineal a medida que se aumenta la concentración de Sr, alcanzando su máximo cuando dicha concentración es aproximadamente 50 mol % [50].

Los óxidos basados en  $LaMnO_3$  presentan en su estructura cristalina excesos o defectos de oxígeno con respecto a su estequiometría. En el caso del  $LaMnO_3$  dopado, esto es denotado en la fórmula del compuesto como  $La_{1-x}A_xMnO_{3\pm\delta}$ , donde A es el catión divalente (dopante), como  $Sr^{2+}$  o  $Ca^{2+}$ ; “+” denota exceso de oxígeno y “-” denota déficit de oxígeno. El oxígeno en cantidades no estequiométricas tiene un efecto importante en las propiedades de transporte del material. La fórmula molecular de la manganita de lantano dopada con estroncio (LSM, *lanthanum strontium manganite*) es  $La_{1-x}Sr_xMnO_{3\pm\delta}$ , donde  $x \leq 0,5$ .

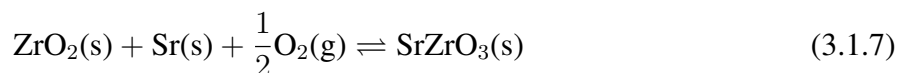
La manganita de lantano no posee una degradación química severa como otras alternativas, tales como la manganita de cobalto ( $LaCoO_3$ ), aun cuando existen algunas reacciones potenciales que pueden ocurrir con el electrolito de YSZ, sobre todo si la sinterización del material se realiza a altas temperaturas. A tales temperaturas, el  $LaMnO_3$  sufre una reacción en fase sólida con el YSZ, generándose circonato de lantano ( $La_2Zr_2O_7$ ), denotado como LZ (*lanthanum zirconate*), en la interfase electrodo | electrolito, descrita por la ecuación 3.1.4 [52–55]. Esta misma reacción es



capaz de desencadenar una serie de otras reacciones que se muestran en las ecuaciones 3.1.5 y 3.1.6.



Se ha reportado que, al agregar Sr al  $\text{LaMnO}_3$  en pequeñas concentraciones, se consigue disminuir la reactividad del material con el YSZ dada por las ecuaciones 3.1.4, 3.1.5 y 3.1.6. No obstante, cuando la concentración de Sr en el LSM supera un valor de 30 mol %, al alcanzar las altas temperaturas de sinterización se forma circonato de estroncio ( $\text{SrZrO}_3$ ), denotado como SZ (*strontium zirconate*) mediante la reacción descrita por la ecuación 3.1.7 [55, 56].

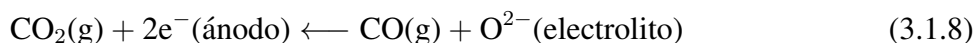


Las concentraciones relativas de LZ y SZ en el LSM dependen de la razón molar La/Sr en el material, y aumentan conforme aumenta el tiempo de reacción y la temperatura de sinterización [57–59]. El principal problema de la formación de estos circonatos es que sus conductividades eléctricas son dos o tres órdenes de magnitud menores que la del YSZ, situación que debe prevenirse para evitar altas pérdidas óhmicas en la operación de la SOFC. Es por esto que, un contenido de 30 mol % de Sr es considerada una concentración óptima para el LSM, que permite evitar la formación de fases no deseadas que contribuyen a un aislamiento electrónico [55].

Por lo general, las propiedades eléctricas de las perovskitas basadas en diferentes tipos de manganita, han demostrado no ser efectivas para ser utilizadas en celdas que operan a temperaturas por debajo de los 800 °C. Esto debido a que la ausencia de vacancias de oxígeno en el LSM limita la reducción del oxígeno gaseoso en la frontera de triple fase. Esta limitación es la principal razón por la cual el LSM no posee un desempeño aceptable a bajas temperaturas, sin embargo, las temperaturas de operación que se utilizan en SOFCs son suficientemente altas como para que este efecto no represente un mayor problema [51].

### 3.1.3. Materiales para el ánodo

En una SOFC, el ánodo es el electrodo encargado de promover la oxidación electroquímica del combustible. Si se alimenta  $\text{H}_2$  al ánodo, esta reacción está descrita por la ecuación 1.3.2, mientras que si se alimenta CO al ánodo, la oxidación de este combustible se representa mediante la ecuación 3.1.8. De manera análoga a lo que sucede en el cátodo, se considera que las reacciones de oxidación electroquímica de los combustibles en el ánodo, sólo tienen lugar en la frontera de triple fase (TPB) [29].



Los requerimientos generales que debe satisfacer el ánodo en una SOFC son buena estabilidad térmica durante la fabricación y operación de esta, alta conductividad electrónica bajo las

condiciones de operación, debe poseer una excelente actividad catalítica para promover la oxidación de los combustibles, debe tener un coeficiente de expansión térmico similar (o de diferencias manejables) a los componentes adyacentes de la celda, suficiente estabilidad mecánica, flexibilidad, y una buena facilidad de fabricación de las microestructuras deseadas (por ejemplo, con suficiente porosidad o área superficial) que a la vez implique un bajo costo [29,60,61]. Además, es deseable una alta conductividad iónica para promover el transporte de iones óxido desde la TPB hasta la superficie del ánodo, de manera que estos iones puedan oxidar al combustible. Otras propiedades que son deseables para el ánodo, pero que aún no han sido logradas con los materiales actuales son: tolerancia a la deposición de carbón, al envenenamiento por azufre y a la reoxidación. Estas propiedades son un punto clave para lograr la utilización directa de los principales combustibles renovables disponibles para la generación de electricidad.

En las primeras etapas de investigación de materiales para ánodos de SOFCs se han estudiado como alternativas el grafito, el platino, el hierro, el cobalto y el níquel. Debido al bajo costo económico, a la buena estabilidad química y a la excelente actividad catalítica que posee el Ni frente a la oxidación y frente al reformado de combustibles hidrocarbonados, se ha escogido tradicionalmente este metal como material para fabricar ánodos de SOFCs. El ánodo más ampliamente usado para estos propósitos consiste en un compuesto de Ni con YSZ. A pesar de que este material ha demostrado ser eficiente en SOFCs alimentadas con hidrógeno, cuando se alimentan combustibles carbonáceos (por ejemplo,  $\text{CH}_4$  o  $\text{CO}$ ), aparecen complicaciones tales como envenenamiento por azufre y desactivación del material por deposición de carbón. En las siguientes subsecciones se da una breve descripción del Ni/YSZ (*nickel-yttria-stabilized zirconia*) como material para el ánodo y algunas posibles alternativas para ser utilizadas en SOFCs alimentadas con combustibles carbonáceos.

### 3.1.3.1. Níquel con circona estabilizada con itria (Ni/YSZ)

El níquel en estado puro tiene un coeficiente de expansión térmica de  $13,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  y conductividades electrónicas de aproximadamente  $138 \cdot 10^4 \text{ S cm}^{-1}$  y  $2 \cdot 10^4 \text{ S cm}^{-1}$  a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  y a  $1.000 \text{ }^\circ\text{C}$ , respectivamente. El coeficiente de expansión térmica del Ni es mayor que el del YSZ, ya que el del YSZ es de aproximadamente  $10,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Al añadir YSZ al Ni sólido formando un compuesto de Ni/YSZ, se consigue disminuir significativamente la expansión térmica del material permitiendo que el electrodo sea térmicamente compatible con el electrolito [62, 63]. En una SOFC, el ánodo está expuesto a ambientes tanto oxidantes (combustible) como reductores (iones óxido), lo que produce que el electrodo sufra ciclos consecutivos de oxidación y reducción. Estos procesos de oxidación y reducción en Ni/NiO están acompañados de grandes cambios volumétricos, ya que la densidad teórica del Ni puro es  $8,9 \text{ g cm}^{-3}$  y la del NiO es  $6,96 \text{ g cm}^{-3}$ . Esto puede causar cierta inestabilidad en la microestructura del compuesto de Ni/YSZ.

Es aceptado generalmente que la actividad electroquímica de los ánodos basados en Ni para la oxidación del  $\text{H}_2$  depende fuertemente de la extensión de la frontera de triple fase [64–66]. De Boer *et al.* [67] observaron que la presencia de YSZ juega un rol importante en la actividad electrocatalítica del ánodo, puesto que permite crear sitios de reacción adicionales en el electrodo, extendiendo la zona de reacción bidimensional a una zona de reacción tridimensional, como se muestra en la figura 3.1.4 [68–70]. Es por esto que, ha sido ampliamente aceptado que para fabricar ánodos de SOFCs se utilice algún metal mezclado con un sólido cerámico (cermet). En la actualidad, el cermet de  $\text{Ni/Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  (Ni/YSZ) continúa siendo el material más comúnmente

empleado en ánodos de SOFCs.

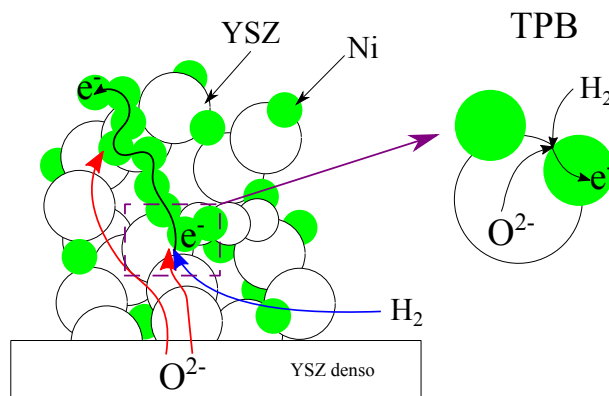
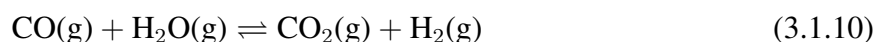


Figura 3.1.4: Representación esquemática de la estructura del cermet anódico de Ni/YSZ, donde se muestra la red interpenetrante de poros y conductores (níquel para electrones, circonita estabilizada con itria para iones óxido). Los sitios activos de reacción están localizados en la TPB. Estos sitios son accesibles para el combustible gracias a la porosidad del material [24, 25].

A pesar de las excelentes propiedades electrocatalíticas de los cermet de Ni/YSZ para celdas que operan con H<sub>2</sub> como combustible, los ánodos basados en Ni/YSZ sufren una serie de inconvenientes en sistemas donde se usa gas natural como combustible u otro combustible carbonáceo como el monóxido de carbono o el metano. Estos inconvenientes corresponden principalmente al envenenamiento por azufre, que puede provenir de algún proceso anterior de descomposición de una fuente de energía primaria (por ejemplo, gasificación de carbón), y a la deposición de carbón, que es causada por el craqueo de los combustibles carbonáceos. Se ha reportado que los metales como el hierro, el níquel, el cobalto y las aleaciones basadas en ellos pueden sufrir corrosión bajo ambientes con alta actividad de carbón, a través de un proceso conocido como *metal dusting*. Este proceso consiste en la desintegración del metal o aleación en pequeñas partículas metálicas. Esto ocurre a temperaturas altas e intermedias (300 - 850 °C) bajo ambientes sobresaturados de carbón. Este proceso de corrosión del Ni depende fuertemente de la composición del gas y suele aumentar con la temperatura [71]. El desempeño de los ánodos convencionales de Ni/YSZ tampoco ha resultado satisfactorio para operación a temperaturas entre los 500 - 600 °C, debido a la baja conductividad iónica que presenta la fase de YSZ en el cermet [72, 73].

Las principales razones para el desarrollo de ánodos alternativos se condicen con la necesidad de reemplazar los ánodos basados en Ni/YSZ por materiales capaces de llevar a cabo la oxidación directa de combustibles carbonáceos, como el metano o el monóxido de carbono. Las celdas de combustible a las que se alimentan directamente combustibles hidrocarbonados como el gas natural, sin pasar por algún proceso de reformado previo con vapor para convertirlo a hidrógeno, tienen una gran ventaja por sobre otras celdas de combustible convencionales basadas en hidrógeno, puesto que eliminar la necesidad de suministrar hidrógeno a la celda o incluir un sistema de reformado, disminuye enormemente la complejidad, tamaño y costo del sistema electroquímico [74]. Cuando el gas natural, cuyo componente principal es el metano (CH<sub>4</sub>), es alimentado directamente a una SOFC cuyo ánodo consiste en un cermet de Ni/YSZ, tienen lugar las siguientes reacciones de

reformado interno:



La reacción 3.1.9 se conoce con el nombre de reformado de metano con vapor, mientras que la reacción 3.1.10 se denomina reacción de *water-gas shift*.

El reformado interno de combustibles hidrocarbonados comúnmente conlleva a la deposición de carbón en el catalizador anódico. El carbón depositado cubre los sitios activos del ánodo, resultando en una pérdida importante de eficiencia en la SOFC [75, 76]. En los reformadores convencionales de metano con vapor (reformado externo), se suelen utilizar altas razones vapor/combustible (*S/C*, *steam/carbon*) en la alimentación (por ejemplo, mayores a 3) para prevenir la deposición de carbón en el ánodo de la celda. Sin embargo, suministrar una mezcla de gases con una alta razón *S/C* al ánodo de una SOFC resulta desventajoso, ya que la dilución del combustible ocasiona pérdidas de eficiencia eléctrica. Para el caso de reformado interno en una SOFC, la naturaleza endotérmica de las reacciones de reformado de metano con vapor (ecuaciones 3.1.9 y 3.1.10) pueden ocasionar un alto enfriamiento local y diferencias extremas de gradientes térmicos, que son fenómenos potencialmente capaces de dañar mecánicamente el dispositivo [77]. No obstante, el impacto de la naturaleza endotérmica del proceso de reformado en la celda, se puede reducir mediante la combinación de reformado tanto externo como interno [78].

En los años recientes, se han reportado numerosos estudios de materiales alternativos para la fabricación de ánodos en SOFCs. Las principales áreas de interés comprenden materiales anódicos tolerantes a la deposición de carbón y al envenenamiento por azufre.

### 3.1.3.2. Ánodos tolerantes a la deposición de carbón

Para la reacción de reformado interno de metano (ecuación 3.1.9) en ánodos de SOFCs, se ha estudiado la posibilidad de modificar los catalizadores del cermet convencional de Ni/YSZ. Este proceso de reformado interno en el ánodo es fundamental, ya que convierte el metano en especies más electroquímicamente activas, como el  $\text{H}_2$  o el  $\text{CO}$ .

Finnerty *et al.* [79] determinaron que la cantidad de carbón depositado en el ánodo durante el reformado interno de metano está fuertemente influenciada por la temperatura de operación y por la razón metano/vapor. No obstante, la adición de bajas cantidades de molibdeno al ánodo (1 % de  $\text{MoO}_3$  y 99 % de Ni/YSZ) conlleva a una reducción significativa en la cantidad de carbón depositado. Takeguchi *et al.* [80] estudiaron la deposición de carbón en el proceso de reformado de metano con vapor sobre ánodos de Ni/YSZ modificados con óxidos metálicos, tales como  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SrO}$  y  $\text{CeO}_2$ . Takeguchi *et al.* determinaron que la adición de  $\text{CaO}$ ,  $\text{SrO}$  y  $\text{CeO}_2$  consigue disminuir la cantidad de carbón depositado, aunque un alto contenido de  $\text{SrO}_2$  (aproximadamente 2 % p/p) o de  $\text{CeO}_2$  en el cermet de Ni/YSZ también reduce significativamente la actividad de la reacción de reformado. La adición de  $\text{MgO}$  al ánodo resulta desventajosa, ya que incrementa la velocidad de deposición de carbón, y a su vez disminuye la actividad de la reacción de reformado. Estudios posteriores [81, 82] han demostrado que la adición de Ru y Pt consigue promover la

actividad del reformado y a su vez disminuir la deposición de carbón.

Se ha demostrado que, en general, el cobre es relativamente inerte a la formación de depósitos de carbón durante la oxidación electroquímica de combustibles carbonáceos. No obstante, la actividad electrocatalítica del Cu es inferior a la del Ni, y la baja temperatura de fusión que tienen los óxidos de cobre ( $\text{CuO}_x$ ) impide la factibilidad de fabricar ánodos puramente basados en cobre. Un enfoque práctico para resolver esto es combinar la buena actividad electrocatalítica de algún material anódico (*e.g.* ánodos basados en Ni) e incorporar a este pequeñas cantidades de Cu [83].

Kim *et al.* [84] estudiaron la deposición de carbón durante la oxidación del metano sobre metales cerámicos fabricados con aleaciones de Ni-Cu mezcladas con YSZ. Tras la oxidación del metano, se observó que la cantidad de depósitos de carbón en la superficie de la aleación de Ni-Cu disminuye conforme se reduce el contenido de Ni, tal es el caso del  $\text{Ni}_{0,2}\text{Cu}_{0,8}/\text{YSZ}$ .

Wang *et al.* [83] estudiaron la deposición de carbón durante la oxidación de metano en SOFCs con ánodos de Cu-Ni soportados en ceria dopada con samaria (SDC). Se observó que durante la preparación del material, las nanopartículas de Cu se adhieren y se distribuyen uniformemente en la superficie de la matriz de Ni/SDC. Para la operación de la celda con el ánodo resultante de Cu-Ni/SDC, se observó una densidad de potencia máxima de  $3.170 \text{ W m}^{-2}$  a  $600^\circ\text{C}$ . Esta densidad de potencia de celda mostró sólo alrededor de un 2% de pérdidas eléctricas tras 12 horas de operación. Los resultados demostraron que el ánodo de Cu-Ni/SDC efectivamente consigue suprimir la deposición de carbón, gracias a la disminución del área superficial de Ni disponible y al nivel de desproporción de monóxido de carbono. La combinación de estos efectos consigue que la pérdida global de potencia de celda sea muy mínima durante el tiempo de operación de esta.

### 3.1.3.3. Ánodos tolerantes al envenenamiento por azufre

Con respecto al envenenamiento por azufre en SOFCs, aunque este fenómeno se ha conocido desde hace tiempo, cabe destacar que los estudios más recientes al respecto se han enfocado en la utilización de combustibles que contienen cantidades significativas de  $\text{H}_2\text{S}$  (por lo general a nivel porcentual). Tan sólo recientemente se han reportado en bibliografía estudios en combustibles con bajo contenido de azufre, como es el caso de gases producidos a partir de gasificación de fuentes primarias como el carbón. Al respecto, el número de estudios es bastante acotado. Más aún, los materiales que han sido estudiados por diferentes grupos muestran resultados contradictorios. Tomando como ejemplo el titanato de lantano dopado con estroncio (LST), algunos investigadores han reportado envenenamiento por azufre para concentraciones de  $\text{H}_2\text{S}$  dentro del rango de 26 a 1.000 ppm [85,86], mientras que otros investigadores han reportado que no ocurre envenenamiento a concentraciones de 1.000 ppm de  $\text{H}_2\text{S}$ , y que este efecto recién cobra importancia a los 5.000 ppm de  $\text{H}_2\text{S}$  [87]. Debido a los problemas mencionados anteriormente, sólo es posible realizar una evaluación acotada del potencial que tienen los materiales actualmente en estudio.

Dentro de los estudios realizados, se ha reportado que los sulfuros metálicos son materiales funcionales para ánodos de celdas en que los combustibles utilizados presentan altas concentraciones de  $\text{H}_2\text{S}$  (cercasas al 100%) [88–92]. No obstante, basado en consideraciones termodinámicas, estos materiales tienen un potencial limitado, por cuanto tienden a descomponerse

nuevamente en su fase metálica en presencia de combustibles que contienen sulfuros en concentraciones a nivel de ppm [93]. Adicionalmente, materiales como el  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{VO}_3$  (LSV) y el  $\text{Gd}_2\text{Ti}_{1,4}\text{Mo}_{0,6}\text{O}_7$  (GTMO), aunque han demostrado ser tolerantes al envenenamiento por azufre, existen otras consideraciones que limitan o eliminan sus aplicaciones prácticas. Por ejemplo, se ha demostrado que el LSV tiene una conductividad eléctrica cuyo valor es tan sólo 1/10 o 1/200 de la conductividad eléctrica del Ni; al estar hecho de  $\text{V}_2\text{O}_5$ , es altamente tóxico; puede oxidarse convirtiéndose en  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{VO}_4$ , lo que conlleva a una gran expansión volumétrica y a la pérdida de sus propiedades; y es difícil elaborar SOFCs con ánodos de este material utilizando los procedimientos convencionales actuales de fabricación.

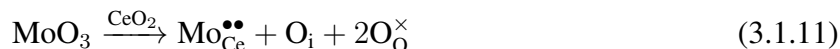
Los estudios enfocados en nuevos materiales siguen siendo de alta importancia científica, puesto que podrían sentar las bases hacia futuras direcciones para el estudio de ánodos para SOFCs. Por ejemplo, Choi *et al.* [94] demostraron recientemente, utilizando combustibles con concentraciones de 100 ppm de  $\text{H}_2\text{S}$ , que la tolerancia al envenenamiento por azufre se puede conseguir agregando óxido de niobio ( $\text{NbO}_2$ ) a ánodos de Ni/YSZ, debido a que la superficie metálica de  $\text{NbO}_2$  se convierte en sulfuros de niobio. Aunque el desempeño de la celda aún es bajo, este estudio en conjunto con los estudios de Smith y McEvoy [95], y los estudios de Kurokawa *et al.* [96] podrían contribuir a establecer directrices hacia la aplicación de ánodos modificados de Ni/YSZ capaces de lograr una mejor tolerancia al envenenamiento por azufre.

#### 3.1.3.4. Ceria dopada con molibdeno (CMO)

El dióxido de cerio o ceria ( $\text{CeO}_2$ ) ha demostrado poseer una excelente actividad electrocatalítica para llevar a cabo la oxidación de combustibles carbonáceos, debido a la transición  $\text{CeO}_2\text{-Ce}_2\text{O}_3$  que tiene lugar durante este proceso [97]. La ceria no sufre deposición de carbón durante el proceso electrocatalítico [98] y además posee la propiedad de ser un conductor mixto electrónico e iónico (MIEC, *mixed ionic-electronic conductor*) a altas temperaturas (por sobre *ca.* 700 °C) y a bajas presiones parciales de oxígeno [99, 100]. Además, los óxidos de molibdeno ( $\text{MoO}_2$  y  $\text{MoO}_3$ ) exhiben buena actividad catalítica para la oxidación de combustibles carbonáceos sin que ocurra desactivación del catalizador debido a la coquificación (deposición de carbón coque). El  $\text{MoO}_2$  exhibe una donación selectiva de oxígeno en su red cristalina desde el óxido metálico hacia los combustibles [101] y presenta una alta conductividad electrónica debido a su relativamente alta densidad de estados en su banda de valencia [102, 103]. Adicionalmente, el  $\text{MoO}_3$  ha sido recientemente investigado debido a la actividad catalítica que presenta en el proceso oxidativo del metanol [104] y en la deshidrogenación oxidativa del metano. Dentro de las propiedades eléctricas del  $\text{MoO}_3$ , destaca su buena capacidad semiconductor y su alta conductividad eléctrica [105–107].

En los sistemas basados en ceria se puede incrementar la concentración de vacancias de oxígeno en la red cristalina mediante el dopaje de esta, utilizando cationes de menor valencia, sin embargo, al añadir cationes dopantes de mayor valencia, la conductividad electrónica de la ceria también puede aumentarse. Al tener esto último en consideración, la ceria dopada con molibdeno ( $\text{Ce}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{2+\delta}$ ) o CMO (*molybdenum-doped ceria*) presenta una mayor conductividad electrónica que la ceria pura y es estable bajo atmósferas de hidrógeno y metano [100, 108]. La sustitución de iones  $\text{Ce}^{4+}$  por iones  $\text{Mo}^{6+}$  dentro de la estructura cristalina de la ceria puede

expresarse mediante la siguiente ecuación en notación de Kröger–Vink:



donde  $\text{Mo}_{\text{Ce}}$ ,  $\text{O}_i$  y  $\text{O}_\text{O}^\times$  representan un ion molibdeno hexavalente ( $\text{Mo}^{6+}$ ) ocupando un sitio reticular del ion  $\text{Ce}^{4+}$ , un ion  $\text{O}^{2-}$  ocupando un sitio intersticial, y un ion  $\text{O}^{2-}$  ubicado en un sitio reticular regular del ion  $\text{O}^{2-}$ , respectivamente [108]. El aumento en la conductividad electrónica que se produce gracias al dopaje se relaciona con la presencia de iones óxido en los sitios intersticiales [100].

La síntesis de ceria dopada con molibdeno para aplicaciones en SOFCs se lleva a cabo mediante una reacción en estado sólido [100, 108]. El material que se obtiene corresponde a  $\text{Ce}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{2-\delta}$ , donde se ha reportado que  $x$  toma valores de 0,05, 0,07 o 0,1 de fracción en peso. El material sintetizado suele contener algunas impurezas a nivel traza y una conductividad eléctrica que aumenta conforme aumenta el contenido de molibdeno. La mayor conductividad eléctrica que se ha reportado para  $\text{Ce}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{2-\delta}$  es de  $5,08 \cdot 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$  a una temperatura de 550 °C bajo atmósferas de hidrógeno humidificado. Esta conductividad puede mejorarse mediante la eliminación de las impurezas remanentes que provienen de la reacción en estado sólido.

Díaz-Aburto *et al.* [109] estudiaron la actividad catalítica del CMO para la gasificación de carbón por vapor en un reactor de lecho fluidizado. En estos estudios se encontró que, bajo atmósferas de hidrógeno, la máxima conductividad eléctrica del CMO a 800 °C se obtiene con un 10 % p/p de Mo, alcanzando un valor de  $9,37 \cdot 10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$ . Finalmente, se reportó que el CMO con un 10 % p/p de Mo exhibe una buena actividad electrocatalítica para la gasificación de carbón, lo que sugiere que este material es una buena alternativa para ser empleado en un sistema de gasificación de carbón en lecho fluidizado acoplado a una SOFC.

## 3.2. Celdas de combustible de tipo carbón-aire

La generación de electricidad a partir de carbón se ha basado principalmente en la combustión de este en presencia de aire en plantas termoeléctricas. Estas plantas operan dentro de ciertos límites de presión y temperatura establecidos por su máxima eficiencia (eficiencia de Carnot). Una alternativa a este proceso, consiste en gasificar el combustible utilizando vapor de agua. En este proceso, la mezcla irreversible de reactantes y productos es sometida a una serie de etapas individuales que permiten generar electricidad, aunque a bajas eficiencias. Al contrario de lo que sucede en plantas termoeléctricas, la oxidación electroquímica de un combustible carbonáceo en una celda de combustible de tipo carbón-aire ocurre de forma isotérmica e isobárica, y las corrientes de combustible y oxidante se alimentan en compartimientos separados. Esto permite eliminar pérdidas entrópicas que se generan por el mezclado de reactivos, y así aumentar la eficiencia del proceso.

### 3.2.1. Celdas de combustible de óxido sólido de tipo carbón-aire (CA-SOFC)

Un ejemplo de CA-SOFC ideal, que se esquematiza en la figura 3.2.1, contiene un material conductor iónico, que a su vez es un aislante electrónico. Este puede ser un sólido, un líquido o un electrolito fundido (o membrana). A este sistema se alimenta un combustible en estado sólido

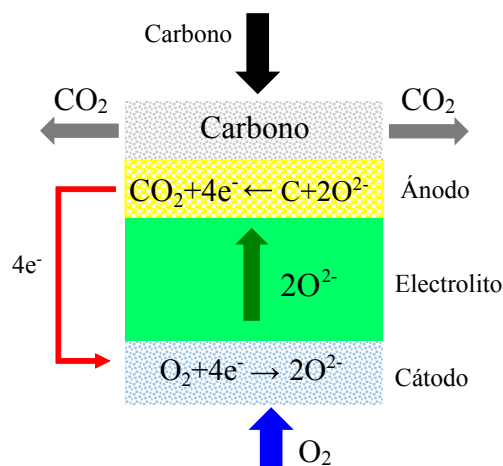
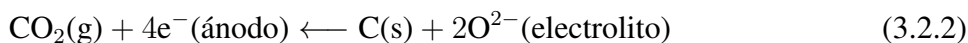


Figura 3.2.1: Representación esquemática de una celda de combustible de óxido sólido de tipo carbón-aire (CA-SOFC) [10, 24].

(por ejemplo, carbón), y se aloja dentro del compartimiento anódico, donde ocurre el proceso oxidativo. En términos generales y no rigurosos, se puede considerar que este proceso oxidativo consiste en la reacción de carbón sólido con iones óxido, que se suministran a través del electrolito.

La semirreacción catódica y la semirreacción anódica idealizada que tienen lugar en esta CA-SOFC son, respectivamente:



Cabe notar que la semirreacción descrita en la ecuación 3.2.2, no tiene lugar en la práctica, sino que el carbón es primero convertido a un gas carbonáceo dentro del mismo ánodo, y posteriormente tiene lugar la electrooxidación de dicho gas. La reacción global neta es:



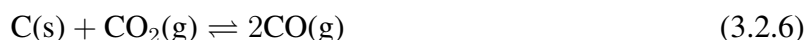
Los valores para el cambio de energía libre de Gibbs asociado a la reacción presentada en la ecuación 3.2.2 son  $-394,4 \text{ kJ mol}^{-1}$  a 300 K (27 °C) y  $-396,1 \text{ kJ mol}^{-1}$  a 1.200 K (927 °C). Los valores para el cambio de entropía, son relativamente bajos (por ejemplo,  $2,88 \text{ J K}^{-1}$  a 300 K y  $0,58 \text{ J K}^{-1}$  a 1.200 K), aún a las altas temperaturas de operación de la celda. Considerando la ecuación 2.1.5 y los valores de energía libre de Gibbs y entropía reportados, es posible afirmar que la eficiencia termodinámica ( $\Phi_{elec}^{th}$ ) y la diferencia de potencial reversible ( $\Delta E_{rev,T}$ ) pueden considerarse valores prácticamente independientes de la temperatura. Adicionalmente, los bajos valores de cambio de entropía producen que los valores de energía libre de Gibbs y entalpía sean lo suficientemente similares como para considerar que la eficiencia termodinámica es prácticamente equivalente a la unidad (es decir, 100 %) [10], como se puede constatar con la ecuación 2.1.17. Esta alta cota superior de un 100 % de eficiencia teórica disponible aún a las altas temperaturas de operación provee una gran ventaja para la conversión electroquímica del carbón, aunque es muy difícil lograr de manera directa dicha conversión.



Las definiciones de eficiencia de voltaje ( $\Phi^V$ ) y eficiencia de celda ( $\Phi^{\text{SOFC}}$ ) que se dieron en las subsecciones 2.2.5 y 2.2.7, respectivamente, a través de las ecuaciones 2.2.16 y 2.2.19, respectivamente, son válidas en las condiciones en que la actividad (*i.e.* la concentración o la presión parcial) del combustible varía con la extensión de la reacción. Sin embargo, en las CA-SOFCs ideales, la actividad del carbono sólido corresponde a la unidad y se mantiene constante durante el proceso oxidativo que se lleva a cabo en el ánodo, independiente de la extensión de la reacción. Es por esto que, para estas CA-SOFC ( $\Phi^{\text{CA-SOFC}}$ ), se requiere una definición general de eficiencia de celda [110], que está dada por:

$$\Phi^{\text{CA-SOFC}} = \frac{P_{out}^{\text{CA-SOFC}}}{\dot{m}_{char}^{cons} \cdot \text{HHV}_{char}} \quad (3.2.4)$$

donde  $P_{out}^{\text{CA-SOFC}}$  es la potencia de salida de la celda,  $\dot{m}_{char}^{cons}$  es la velocidad másica de consumo del carbón, y  $\text{HHV}_{char}$  es el poder calorífico superior del carbón. No obstante, es preciso notar que no es posible determinar experimentalmente de manera precisa la velocidad másica de consumo de carbón. Esto es especialmente cierto en CA-SOFCs que emplean un medio fundido en su estructura, ya sea un ánodo de metal fundido o un electrolito fundido, lo que hace difícil separar el combustible sólido de la fase líquida y determinar así su tasa de consumo másico. Más aún, la conversión completa del carbono contenido en el carbón hacia  $\text{CO}_2$  puede no siempre ser alcanzada. Esto debido a que pueden existir reacciones secundarias en la celda, como la conversión de carbono a monóxido de carbono y la reacción de Boudouard, que se muestran en las ecuaciones 3.2.5 y 3.2.6, respectivamente.



La existencia de las reacciones secundarias indeseadas presentadas en las ecuaciones 3.2.5 y 3.2.6 ocasiona que los productos gaseosos del ánodo por lo general no sólo contengan  $\text{CO}_2$ , sino también monóxido de carbono (CO), dependiendo del diseño de la CA-SOFC y sus condiciones de operación. Naturalmente, para alcanzar altas eficiencias de celda, se desea que el producto gaseoso en el ánodo sea principalmente  $\text{CO}_2$ . Alexander *et al.* [111] propusieron una expresión general para la eficiencia eléctrica de una celda (ecuación 3.2.7), teniendo en consideración la distribución de producto en la salida anódica. En esta expresión, la velocidad másica de consumo del carbón es expresada en términos de la corriente eléctrica total ( $I$ ) que circula a través de la celda, que es una cantidad experimentalmente medible y accesible, y las fracciones molares respectivas de los gases producidos en el ánodo.

$$\left( \frac{x_C^{char} \cdot \dot{m}_{char}^{cons}}{M_C} \right) \cdot \frac{2(x_{\text{CO}} + 2x_{\text{CO}_2})}{4(x_{\text{CO}} + x_{\text{CO}_2})} = \frac{I}{2F} \quad (3.2.7)$$

La ecuación 3.2.7 permite la determinación de la velocidad másica de consumo del carbón. En esta ecuación,  $x_C^{char}$  denota la fracción molar de carbono en el carbón,  $M_C$  es la masa molar del carbono,  $x_{\text{CO}}$  y  $x_{\text{CO}_2}$  son las fracciones molares de CO y  $\text{CO}_2$  en los gases producidos en el ánodo, respectivamente.

En estos sistemas electroquímicos, los sitios en que tiene lugar la reacción electroquímica, están restringidos a la interfase electrodo | electrolito. Esto supone un desafío cuando se desea

convertir especies sólidas, ya que generalmente, los sitios de reacción electroquímica (ERSs, *electrochemical reaction sites*) no tienen una extensión muy amplia, como para que las partículas sólidas de carbono o las moléculas de oxígeno puedan acceder a ellos. Es por ello que, todas las celdas de combustible a las que se alimenta carbono sólido tienen como objetivo superar las barreras físicas de la conversión electroquímica, proporcionando mecanismos efectivos de transporte que sean capaces de entregar ya sea el oxígeno o el carbono sólido de forma conjunta a los ERSs [17, 112]. En las siguientes subsecciones, se describen los diferentes mecanismos de transporte de oxígeno y carbono sólido en diferentes vehículos químicos y los tipos de celdas de combustible que se basan en ellos.

### 3.2.2. Celdas de combustible de tipo carbón-aire basadas en electrolitos fundidos

El uso de electrolitos fundidos para llevar a cabo la conversión de carbono en celdas de combustible de tipo carbón-aire tiene como objetivo asegurar un contacto íntimo entre el carbono y el oxígeno. En las celdas de combustible de tipo carbón-aire que utilizan electrolitos fundidos, el oxígeno del aire es reducido en el cátodo y convertido en un ion transportador de oxígeno, como el ion carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), el ion hidroxilo ( $\text{OH}^-$ ), o el ion óxido ( $\text{O}^{2-}$ ). Este ion transportador de oxígeno debe ser compatible con el tipo de electrolito fundido utilizado, para que luego de viajar a través de este, pueda ser suministrado a los ERSs, de manera que reaccione con el carbono, manteniendo adecuadamente la conectividad eléctrica todo el tiempo. La figura 3.2.2 ilustra esquemáticamente este proceso. De esta manera, es posible alcanzar una correcta conversión de carbono, en la medida que los sitios interfaciales (ERSs) sean constante y simultáneamente accesibles para los electrones, partículas de carbono, y para el electrolito. Esto se consigue a través de una adecuada conectividad y una correcta distribución de líquido en los ERSs.

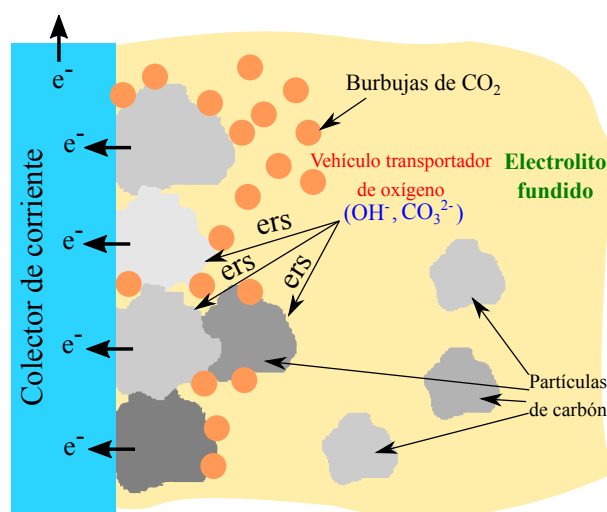


Figura 3.2.2: Representación esquemática del mecanismo de transporte de oxígeno hacia los sitios de reacción electroquímica (ERSs) en un electrolito basado en hidróxido o carbonato fundido con carbón disperso como combustible [17, 24].

### 3.2.2.1. Celdas de combustible de tipo carbón-aire basadas en hidróxidos fundidos

Los electrolitos de hidróxidos fundidos ofrecen varias ventajas para la conversión del carbono. En general, los eutécticos de hidróxidos funden a temperaturas mucho más bajas que los eutécticos de carbonatos, consiguiendo que el régimen factible de operación de estas celdas de combustible pueda expandirse hasta temperaturas más bajas. La mezcla eutéctica NaOH – KOH es uno de los electrolitos que se utilizan en estos dispositivos. Este eutéctico funde a aproximadamente 170 °C, mientras que los hidróxidos individuales funden por sí mismos a temperaturas mucho más altas, 318 °C y 360 °C, respectivamente. El oxígeno es altamente soluble en hidróxidos fundidos y se halla en forma de iones peróxido ( $O_2^{2-}$ ) y iones óxido ( $O^{2-}$ ), los que también participan en el proceso de conversión del carbono. También, la alta conductividad iónica de los hidróxidos fundidos (aproximadamente  $300 \text{ S m}^{-1}$ ) [10] permite a dichas celdas operar a temperaturas en el rango de 500 - 600 °C, donde la conversión completa a  $CO_2$  se encuentra termodinámicamente más favorecida que la conversión parcial hacia CO.

En la figura 3.2.3, se muestra una representación esquemática de una celda de combustible de tipo carbón-aire basada en electrolitos de hidróxidos fundidos. La semirreacción catódica ideal asociada a esta celda y la semirreacción anódica se muestran en las ecuaciones 3.2.8 y 3.2.9, respectivamente.

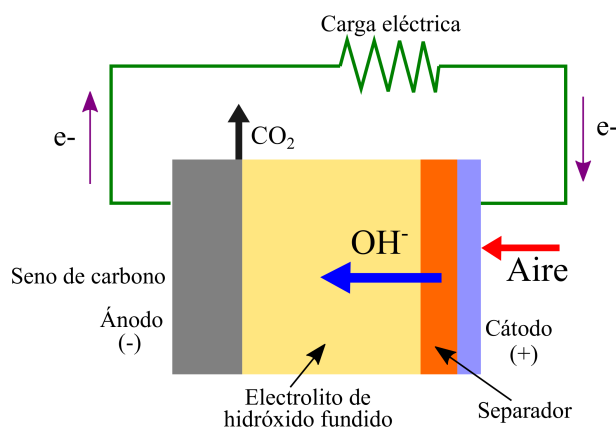
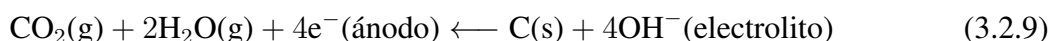
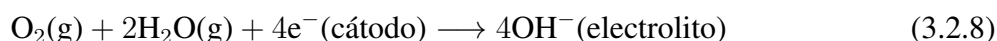


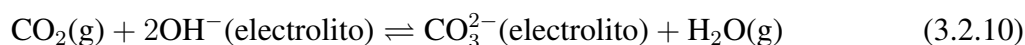
Figura 3.2.3: Representación esquemática de una celda de combustible de tipo carbón-aire basada en hidróxidos fundidos [17, 24].



Zecevic *et al.* [113] estudiaron una de estas celdas basadas en hidróxidos fundidos con un ánodo consumible constituido por barras cilíndricas de grafito inmersas en un electrolito de NaOH, y reportaron una exitosa conversión de carbono. En este experimento, los voltajes de circuito abierto medidos abarcaron rangos entre los 0,7 y los 0,85 V, que son significativamente más bajos que los 1,02 V teóricos que establece la termodinámica si el carbono efectivamente se oxidara. Zecevic *et al.* también reportaron que al emplear cátodos de espuma de Ni a 630 °C, se alcanzó una densidad de corriente máxima de  $2.500 \text{ A m}^{-2}$  a alrededor de 0,15 V (o  $370 \text{ W m}^{-2}$ ), mientras que

al usar cátodos de acero con bajo contenido de carbono (*mild steel*), dopados con un 2 % p/p de Ti ( $\text{Fe}_2\text{Ti}$ ), se alcanzaron conversiones de un 60 % a  $500 \text{ A m}^{-2}$ . Las pérdidas de voltaje asociadas a fenómenos en el cátodo fueron altas, debido tanto a limitaciones de transporte de masa como a pérdidas óhmicas, y a la generación de un burbujeo constante en el medio fundido. Respecto a este estudio, se concluyó que los efectos de turbulencia en el medio contribuyen a reducir la polarización en el cátodo, pero el burbujeo del gas incrementa la resistencia óhmica del electrolito, de manera que ambos fenómenos contribuyen de manera compromisoria y compensatoria a la polarización de la celda.

En estos tipos de celda, una de las mayores preocupaciones es la estabilidad del hidróxido fundido ante la carbonatación. Este fenómeno está dado por la reacción:



Debido a que el límite de solubilidad del ion  $\text{CO}_3^{2-}$  es sobrepasado durante la operación de la celda, esta especie precipita en la forma del carbonato del metal alcalino correspondiente al que está presente dentro del medio fundido. Esta reacción parasitaria es indeseable, ya que consume los iones hidroxilo y produce desgaste del electrolito, y además el precipitado sólido también puede obstruir la celda y sus componentes. Debido a esto, el desempeño de esta celda de combustible se ve reducido rápidamente durante el tiempo de operación. Hackett *et al.* [114], en base a los estudios reportados por Zecevic *et al.* [113], demostraron que se puede mejorar la eficiencia de una celda de electrolito de NaOH fundido si se prehumidifica a  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  el aire que se suministra al compartimiento catódico, cuando la celda opera a temperaturas entre  $600 - 700 \text{ }^\circ\text{C}$ . Bajo estas condiciones, los valores de voltaje de circuito abierto para el grafito se encontraron entre los  $0,705 \text{ V}$  y los  $0,788 \text{ V}$ , que son menores a los esperados si se llevase a cabo una real oxidación del carbón, mientras que la densidad de potencia máxima alcanzada fue de  $840 \text{ W m}^{-2}$ .

Para aplicaciones prácticas de celdas de combustible basadas en hidróxidos fundidos, existe la necesidad de abordar los problemas de estabilidad generados a partir de la alta naturaleza reactiva de estos componentes.

### 3.2.2.2. Celdas de combustible de tipo carbón-aire basadas en carbonatos fundidos

Al reemplazar los electrolitos de celdas basadas en hidróxidos fundidos por carbonatos fundidos, es posible prevenir la formación de carbonatos sólidos en el electrolito. En estas celdas de combustible, los tipos de carbonato fundido más utilizados son mezclas eutécticas binarias o ternarias de  $\text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{CO}_3$ . Estas celdas contienen típicamente un cátodo poroso de óxido de níquel ( $\text{NiO}$ ) y un ánodo de Ni-Cr. Sin embargo, el óxido de níquel no es estable en presencia de carbonatos fundidos debido a que ocurre la disolución de  $\text{NiO}$  en  $\text{Ni}^{2+}$ , particularmente en  $\text{K}_2\text{CO}_3$  [115]. Es por ello que, es preferible utilizar carbonatos fundidos de Li-Na por sobre eutécticos fundidos de  $\text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{CO}_3$ .

En la figura 3.2.4, se muestra una representación esquemática de una celda de combustible de carbonato fundido. La semirreacción anódica ideal se muestra en la ecuación 3.2.12. Para que tenga lugar esta semirreacción de electrooxidación, el ion carbonato se encarga de proporcionar el oxígeno requerido. Estos iones carbonato se forman producto de la reducción de oxígeno en el cátodo, de acuerdo a la semirreacción que se muestra en la ecuación 3.2.11. En estas celdas,

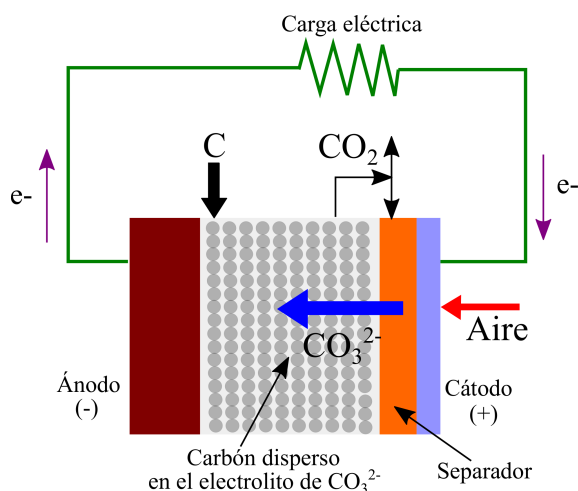
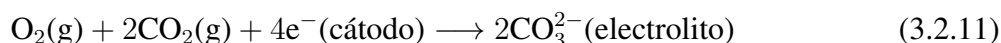
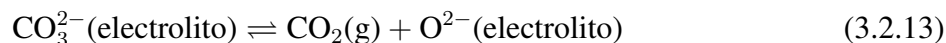


Figura 3.2.4: Representación esquemática de una celda de combustible de tipo carbón-aire basada en carbonatos fundidos [17, 24].

existen múltiples especies involucradas en el proceso electroquímico, tanto en forma iónica (por ejemplo,  $\text{CO}_3^{2-}$  y  $\text{O}^{2-}$ ) como en forma disuelta ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$  y  $\text{CO}$ ). Es por esto que los detalles de los mecanismos elementales de la reacción electroquímica no están aún completamente esclarecidos o comprendidos.



Para el compartimiento anódico de estas celdas, se deben tomar en cuenta otras reacciones que pueden ocurrir. Peelen *et al.* [116] sugirieron la presencia de la reacción:



La conversión de carbono en celdas de combustible de carbonato fundido presenta una serie de ventajas. Al contrario de lo que ocurre en celdas de combustible con electrolitos de hidróxidos fundidos, el carbono se mantiene químicamente estable. Al seleccionar carbonatos alcalinos binarios o ternarios adecuados, se puede ajustar la temperatura eutéctica deseada de los electrolitos fundidos, y por consiguiente ajustar la temperatura de operación de la celda de combustible. Los electrolitos de carbonato fundido, al encontrarse en estado líquido, son capaces de proporcionar una amplia extensión de interfase sólido | líquido, y en consecuencia, una alta población de sitios activos de reacción (ERSs). Los iones de metales alcalinos en carbonatos fundidos también contribuyen a promover la gasificación del carbón sólido [117]. Sin embargo, las celdas de combustible de carbonato fundido requieren un sistema complejo de manejo de concentraciones de  $\text{CO}_2$  y de materiales catódicos que no son tolerantes al ataque de carbonatos, lo que supone un problema desafiante a sortear, sobre todo a las altas temperaturas de operación de estas celdas.

Vutetakis *et al.* [118], basándose en estudios previos sobre conversión de carbono por vía electroquímica en celdas de combustible acuosas [119, 120] y de carbonato fundido [121], estudiaron la conversión por vía electroquímica de varios combustibles sólidos dispersos en una celda de carbonato fundido. Esta celda estaba conformada por un eutéctico fundido de 32,1 % p/p

$\text{Li}_2\text{CO}_3$  – 34,4 % p/p  $\text{K}_2\text{CO}_3$  – 33,4 % p/p  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y operaba a temperaturas entre los 500 °C y los 800 °C. A 700 °C, se reportaron eficiencias de conversión de carbono de un 13 %. Vutetakis *et al.* reportaron a partir de lo anterior, que un 87 % del carbono suministrado fue convertido químicamente a monóxido de carbono mediante la reacción de Boudouard (ecuación 3.2.6).

Cooper *et al.*, utilizando varias formas de carbón pirolítico [13,122–126], reportaron densidades de potencia de celda entre los 400  $\text{W m}^{-2}$  y los 800  $\text{W m}^{-2}$  a 0,8 V y 800 °C. Dentro de este estudio, aquellos tipos de carbón en que el carbono presentaba un alto grado de desorden reticular, demostraron aportar densidades de potencia de celda relativamente más altas que los demás tipos de carbón. Dentro de sus estudios, Cooper [122] estimó que a 800 °C, para un sistema de celda de combustible de carbonato fundido, es posible alcanzar una eficiencia de conversión eléctrica de un 78 - 80 % para densidades de potencia de hasta 1.000  $\text{W m}^{-2}$ . Esta eficiencia excepcionalmente alta se condice con la eficiencia teórica estimada por Hemmes *et al.* [127] de un 78 % para el mismo sistema a 800 °C. Al contrario de estas altas estimaciones, mediciones experimentales [128] indican que existe una alta dificultad de alcanzar estos valores de eficiencia de conversión debido a los roles significativos que juegan las reacciones de Boudouard en las celdas de combustible de carbonato fundido, en concordancia con resultados similares reportados [118]. Lo anterior permite concluir que las pérdidas químicas asociadas al consumo de especies producto de la reacción de Boudouard afectan dramáticamente la eficiencia de conversión de carbono en celdas de combustible de carbonato fundido.

### 3.2.3. Celdas de combustible de óxido sólido de tipo carbón-aire (CA-SOFC) basadas en gasificación de carbón

En el contexto de SOFCs, los sitios de reacción electroquímica (ERSs) y la frontera de triple fase (TPB) se usan como sinónimos, y representan los sitios en que las reacciones de transferencia de carga tienen lugar. En la práctica, la accesibilidad a los ERSs es inevitablemente limitada, incluso para partículas ultrafinas de carbono de tamaño menor a 1  $\mu\text{m}$ . Las celdas de combustible de óxido sólido de tipo carbón-aire basadas en gasificación de carbón emplean una estrategia que consiste en convertir las partículas de carbono sólido para transportarlas en un vehículo químico conveniente. Este vehículo consiste en combustibles gaseosos que pueden ser suministrados a los ERSs mediante difusión. Una representación esquemática de este tipo de SOFCs se ilustra en la figura 3.2.5. La ventaja de este enfoque es que permite evitar la dependencia de cinéticas lentas asociadas a la conversión electroquímica del carbono sólido, evitando a su vez que existan restricciones de flujo de electrones entre los sitios con TPB en la interfase ánodo | electrolito y las partículas de combustible. Este enfoque es la estrategia más común empleada en CA-SOFCs en las que si existiera un contacto sólido-sólido en los sitios con TPB, este sería inevitablemente deficiente. Esta estrategia se logra típicamente mediante un proceso previo de gasificación del combustible sólido, ya sea con dióxido de carbono o con vapor de agua (o ambos), para producir un gas que puede ser posteriormente limpiado antes de ingresar a la celda, para remover contaminantes de ser necesario.

La gasificación por vapor o gasificación húmeda es empleada para generar  $\text{H}_2$  y  $\text{CO}$ , o gas de síntesis, mediante la reacción que se muestra en la ecuación 3.2.14 y se lleva a cabo en un

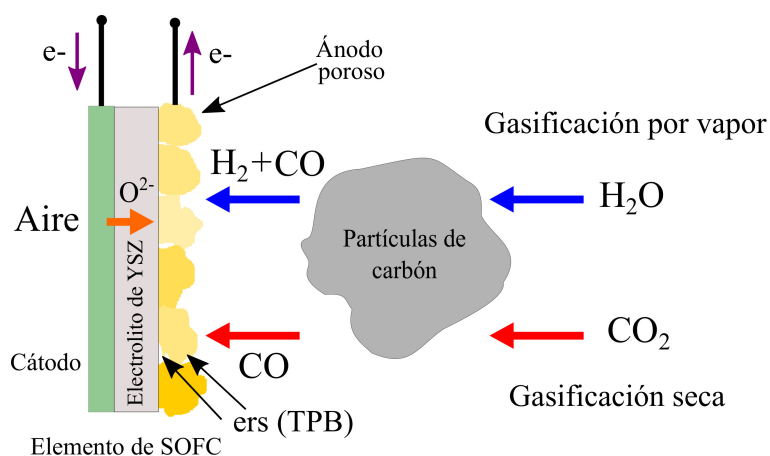
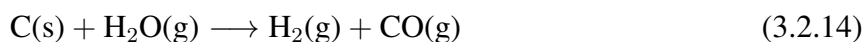


Figura 3.2.5: Representación esquemática del transporte de combustible hacia los ERSs (TPB) en una celda de combustible de óxido sólido basada en gasificación de carbón, ya sea por gasificación por vapor o gasificación seca [17,24].

gasificador externo a la celda de combustible.



Por lo general, si el combustible que se desea suministrar a la celda es hidrógeno, el gas de síntesis puede además someterse a un proceso catalítico en que ocurre la reacción de *water-gas shift* (ecuación 3.1.10), para poder convertir el monóxido de carbono en hidrógeno. Contaminantes como el azufre pueden ser removidos del gas de síntesis producido, de manera que una vez purificado, difunda hacia la microestructura anódica y sea sometido a la oxidación electroquímica en la TPB para producir  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ . Alternativamente, el gas de síntesis purificado puede ser sometido a la reacción de *water-gas shift* para producir hidrógeno adicional, que puede ser también oxidado electroquímicamente en el ánodo.

La reacción de *water-gas shift* (ecuación 3.1.10) es una reacción endotérmica, que tiene asociado un cambio global de entalpía igual a  $+102 \text{ kJ mol}^{-1}$  a  $1.100 \text{ K}$  ( $827 \text{ }^\circ\text{C}$ ). La reacción de gasificación de carbono por vapor (ecuación 3.2.14) es un proceso endotérmico, que tiene asociado un cambio de entalpía igual a  $+136 \text{ kJ mol}^{-1}$  a  $1.100 \text{ K}$  ( $827 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Es por esto que, usualmente se inyecta oxígeno (en forma de aire seco) al gasificador en conjunto con el vapor de agua, con el objetivo de combustionar parte del carbono contenido en el carbón, y así suministrar el calor necesario para llevar a cabo la reacción endotérmica de gasificación. La reacción catalítica de *water-gas shift* que sufre el gas de síntesis es lograda mediante una nueva adición posterior de vapor de agua para producir una mezcla con mayor contenido de  $\text{H}_2$ , que luego se alimenta a la celda de combustible. La reacción global neta para la gasificación de carbón tras las etapas de reacción de gasificación y reacción de *water-gas shift* corresponde a:

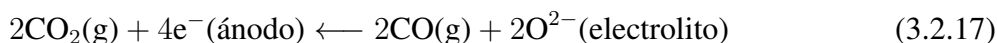
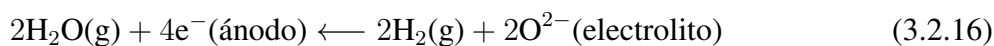


Alternativamente, Gür *et al.* han propuesto la posibilidad de realizar gasificación de carbón en ausencia de vapor de agua, a través de la reacción de Boudouard (ecuación 3.2.6), proceso conocido como gasificación seca [129]. Gür y sus compañeros de trabajo [16, 130–132] han empleado satisfactoriamente  $\text{CO}_2$  para gasificar carbón [17, 112, 133–135], diferentes tipos de carbón [16, 133] y biomasa [110, 133, 136] para producir  $\text{CO}$ , que es luego suministrado a

los ERSs en el ánodo de la celda de combustible, donde se lleva a cabo la oxidación electroquímica.

El cambio de entalpía asociado a la reacción de Boudouard (ecuación 3.2.6) es ligeramente más endotérmico que para la reacción global de gasificación (ecuación 3.2.14), con un valor de  $+169 \text{ kJ mol}^{-1}$  a  $1.000 \text{ K}$  ( $727 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Además, el cambio de energía libre de Gibbs indica que la reacción de Boudouard se encuentra termodinámicamente favorecida por encima de los  $1.000 \text{ K}$  ( $727 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Lo anterior indica que, en términos teóricos termodinámicos, es favorable realizar gasificación seca al carbón a elevadas temperaturas (por sobre los  $1.000 \text{ K}$ ) para alcanzar rápidamente el equilibrio de reacción y lograr la máxima conversión de carbón a monóxido de carbono, para luego utilizar este combustible gaseoso en el ánodo de la celda.

En estos tipos de CA-SOFCs, los combustibles  $\text{H}_2$  y/o  $\text{CO}$ , dependiendo del tipo de gasificación empleada, son oxidados en la TPB del ánodo de acuerdo con las reacciones:



La termodinámica de las reacciones de oxidación de  $\text{H}_2$  y  $\text{CO}$  (ecuaciones 3.2.16 y 3.2.16, respectivamente) indica que el cambio de entalpía para la reacción de oxidación del  $\text{CO}$  ( $-562 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) es significativamente más exotérmico que el cambio de entalpía asociado a la oxidación del  $\text{H}_2$  ( $-495 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Considerando los cambios de entalpía asociados a la reacción global de gasificación, a la reacción de Boudouard, y a la electrooxidación de  $\text{H}_2$  y  $\text{CO}$ , es posible determinar que no existe una diferencia energética significativa entre la utilización de gasificación seca y gasificación por vapor en términos termodinámicos. Incluso, las reacciones 3.2.16 y 3.2.17 presentan valores similares de cambio de energía libre de Gibbs estándar ( $-185 \text{ kJ mol}^{-1}$  y  $-186 \text{ kJ mol}^{-1}$ , respectivamente a  $850^\circ\text{C}$ ), lo que indica que los potenciales de trabajo eléctrico que ofrecen ambos combustibles son casi idénticos. Aunque ambos tipos de gasificación son energéticamente similares, la gasificación por vapor requiere grandes flujos de agua, haciendo que la gasificación seca sea una opción atractiva para instalaciones en que los recursos hídricos son escasos.

### 3.2.3.1. Celda de combustible de Gür de óxido sólido de tipo carbón-aire

La posibilidad de convertir combustibles carbonáceos sólidos en electricidad en SOFCs con lechos fluidizados fue propuesta por primera vez por Gür y Huggins [130, 137] dos décadas atrás. Más recientemente, las celdas de combustible de óxido sólido de tipo carbón-aire con lecho fluidizado (FB+CA-SOFC) [131] fueron investigadas por Gür y sus colaboradores utilizando coque, diferentes tipos de carbón y biomasa. El sistema FB+CA-SOFC emplea una celda de combustible de óxido sólido que se encuentra física y térmicamente integrada con un gasificador seco [131]. El  $\text{CO}_2$  como producto de reacción anódico es recirculado al lecho de carbón, mientras las partículas de carbón son mínimamente fluidizadas, a la vez que se produce monóxido de carbono mediante la reacción de Boudouard (ecuación 3.2.6). Mientras el  $\text{CO}$  emerge a través del lecho de carbón, su interacción con el carbón sólido es despreciable. De hecho, en experimentos termogravimétricos llevados a cabo entre  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  y  $1.100 \text{ }^\circ\text{C}$ , no se reportaron interacciones



significativas entre el CO y el carbono sólido [138].

La celda de combustible está compuesta de un electrolito de YSZ con un cermet anódico catalítico de Ni/YSZ y un cátodo conductor mixto de LSM/YSZ. El oxígeno se suministra en forma de aire, y este es reducido a iones óxido en la TPB del ánodo. El proceso llevado a cabo en el sistema FB+CA-SOFC está representado esquemáticamente en la figura 3.2.6, que ilustra además las etapas individuales de reacción. La cámara reactiva que aloja la celda de combustible y el gasificador de Boudouard opera típicamente a temperaturas entre los 800 °C y los 900 °C.

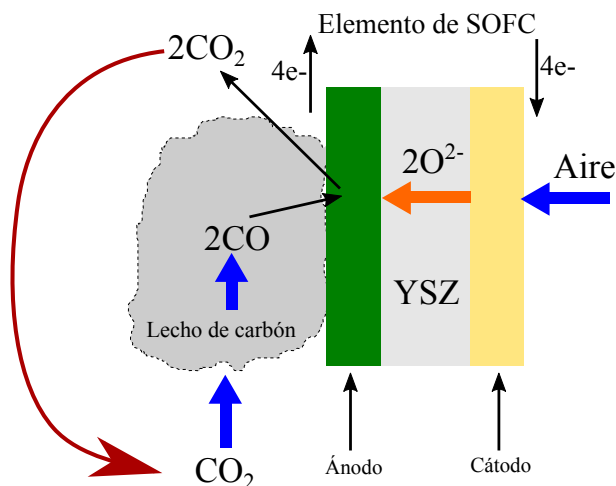


Figura 3.2.6: Representación esquemática de un sistema de lecho fluidizado acoplado a una celda de combustible de óxido sólido (FB+CA-SOFC) que utiliza  $\text{CO}_2$  como gas de fluidización para potenciar un proceso de gasificación seca y la posterior oxidación electroquímica de CO [17, 24].

Lee *et al.* [135] probaron un diseño de FB+CA-SOFC con un área catódica activa de  $5 \text{ cm}^2$ . En este diseño se alcanzó una densidad de potencia máxima de  $2.200 \text{ W m}^{-2}$  a  $0,68 \text{ V}$ , utilizando carbón activado a  $905 \text{ °C}$ , como se muestra en la figura 3.2.7.

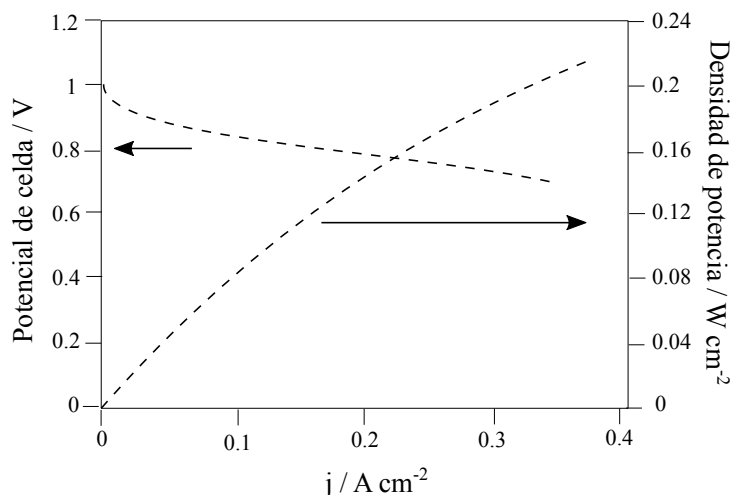


Figura 3.2.7: Curva de polarización a  $905 \text{ °C}$  para un sistema de FB+CA-SOFC [135].

Un arreglo similar de FB+CA-SOFC con área catódica activa de  $24 \text{ cm}^2$  fue estudiada por Gür *et al.* en 2010 [16]. Los resultados mostraron una atractiva densidad de potencia de  $4.500 \text{ W m}^{-2}$  para una potencia de  $11 \text{ W}$  a un voltaje de operación de celda de  $0,64 \text{ V}$  a  $850 \text{ °C}$ . El carbón utilizado en el gasificador seco de este sistema FB+CA-SOFC corresponde a un carbón de Alaska sin pretratar (*Waterfall Seam Kenai-Cook Inlet County, AK*). La celda de combustible tiene geometría tubular y se encuentra localizada por encima de un gasificador de Boudouard (gasificación seca) semibatch, como se puede apreciar en el esquema de la figura 3.2.8.

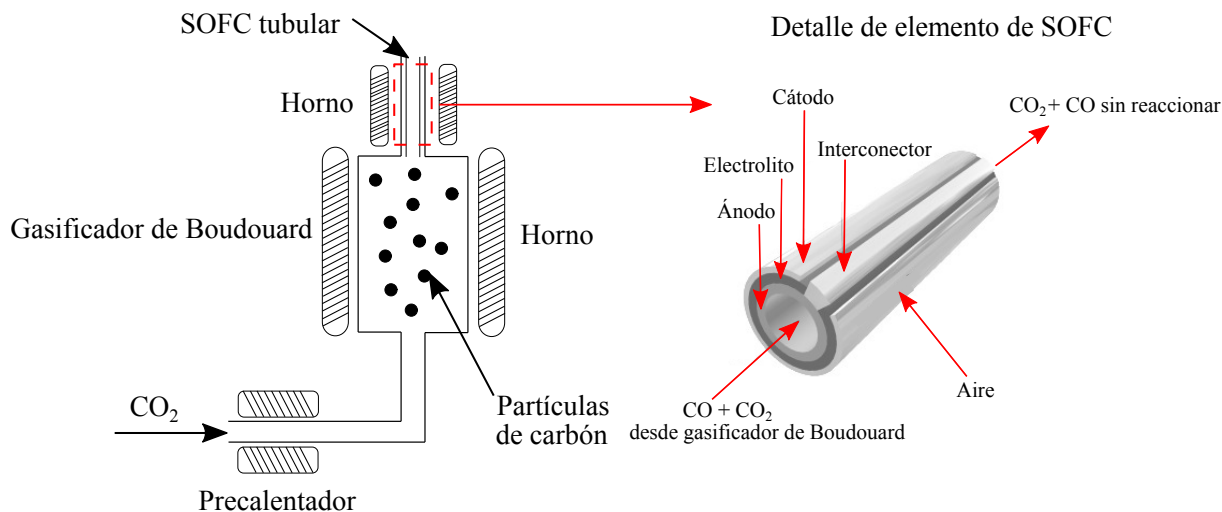


Figura 3.2.8: Representación esquemática de la celda de Gür, que utiliza un gasificador de Boudouard acoplado a una SOFC tubular de  $24 \text{ cm}^2$  de área catódica activa [16].

En el sistema FB+CA-SOFC estudiado por Gür *et al.* [16], las eficiencias eléctricas de conversión medidas experimentalmente fueron de aproximadamente  $50\%$ , un tanto más bajas que las que potencialmente ofrecen las celdas de combustible basadas en hidróxidos o carbonatos fundidos. Un resultado interesante de este experimento es que durante un periodo de 30 horas de operación, el voltaje de la celda decayó gradualmente desde  $0,8 \text{ V}$  hasta *ca.*  $0,71 \text{ V}$ . La velocidad inicial de degradación fue de alrededor de  $1,3 \text{ mV h}^{-1}$ . Hacia el final de la prueba experimental, la tasa de degradación fue mayor y el voltaje también presentó significativas fluctuaciones (véase figura 3.2.9). Mediante estimaciones del contenido de carbón en el lecho fluidizado, se concluyó que esta disminución en el desempeño de la celda y las fluctuaciones reportadas se asocian al consumo de combustible. Durante las 36 horas de operación que duró el experimento, se consumió aproximadamente un  $45\%$  del carbón que se cargó inicialmente al gasificador semibatch. Adicionalmente, debido a la composición del gas suministrado a la celda, se espera que durante las horas iniciales del experimento ocurra envenenamiento por azufre. Por otra parte, tras los experimentos de desempeño de la celda, se examinaron visualmente los ánodos de la SOFC y no se observaron señales de deposición de carbón o coquificación, sin embargo, se observó deposición de carbón al someter a la celda a condiciones de circuito abierto.

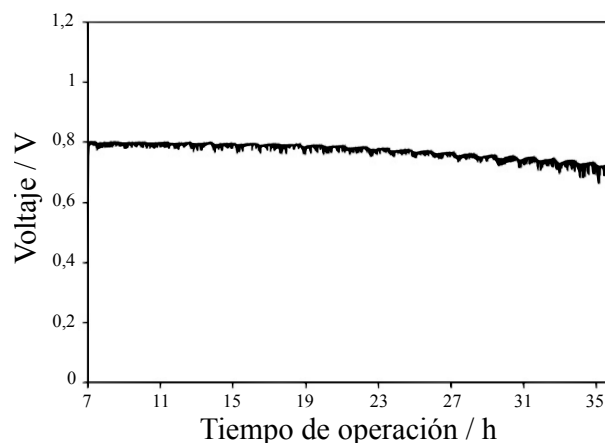


Figura 3.2.9: Estabilidad del desempeño de una SOFC operando a 850 °C con alimentación del producto de gasificación de un carbón vegetal de Alaska. La densidad de corriente se mantuvo constante a  $0,33 \text{ A cm}^{-2}$  [16].

### 3.3. Modelo cero dimensional de una celda de combustible

En las secciones previas se han reportado diferentes alternativas de diseño y uso de materiales para sistemas de conversión de energía química en energía eléctrica mediante SOFCs. Ya sea que una SOFC utilice un ánodo con reformado interno con catalizadores basados en metales de transición, o bien un ánodo donde ocurra oxidación directa con catalizadores basados en ceria, o utilice un diseño diferente e innovador, como en el caso de las CA-SOFCs basadas en gasificación de carbón, uno de los problemas más desafiantes continúa siendo optimizar el sistema para que opere eficientemente ante la presencia de combustibles carbonáceos y/o hidrocarbonados, debido a las complejas interacciones fisicoquímicas de los procesos involucrados [139].

Aunque el presente estado del arte referido a los procesos físicos y químicos involucrados durante la operación de una SOFC está aún incompleto, hoy en día se conoce suficiente como para elaborar modelos matemáticos capaces de incorporar datos experimentales a partir de diversas fuentes, y con ello, realizar útiles predicciones en el contexto de la ingeniería [139].

Uno de los modelos que describe de mejor manera la fenomenología de los procesos que tienen lugar en una celda de combustible con bastante precisión y simplicidad, es el modelo cero dimensional. En este modelo, el voltaje aplicado a una celda de combustible se puede determinar mediante la ecuación 2.2.1. En las subsecciones siguientes, se presenta una revisión bibliográfica de los principales modelos matemáticos que se han desarrollado y reportado para los diferentes términos que involucra la ecuación 2.2.1, y que han logrado una correcta validación experimental.

#### 3.3.1. Voltaje de equilibrio o de circuito abierto (OCV)

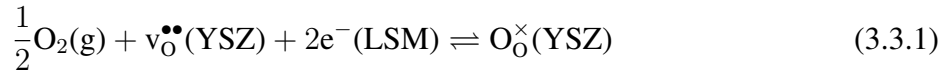
Como puede observarse en la ecuación 2.2.1,  $\Delta E_{N,T}$  representa el máximo voltaje teórico termodinámico que es capaz de aportar la celda de combustible a las condiciones de operación de esta. Este voltaje es conocido teóricamente como voltaje de equilibrio o diferencia de potenciales de Nernst, y se puede determinar a partir de la ecuación 2.1.19 tras tomar una serie de supuestos y aproximaciones expuestos en la subsección 2.1.5. Además, este voltaje puede determinarse

experimentalmente en una celda de combustible al generar condiciones de circuito abierto, de manera que no exista circulación de corriente, en cuyo caso se denomina voltaje de circuito abierto (OCV). Bajo condiciones ideales en que todos los supuestos y aproximaciones que dan lugar a la ecuación 2.1.19, el voltaje de equilibrio teórico coincide matemáticamente con el valor experimental de OCV.

### 3.3.2. Sobrepotenciales de activación

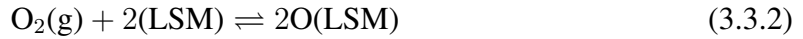
#### 3.3.2.1. Reducción electroquímica de oxígeno sobre LSM/YSZ

Como se explicó en la subsección 3.1.2, el cátodo es el electrodo encargado de llevar a cabo la reducción del agente oxidante. Para una típica SOFC, los materiales más ampliamente utilizados para el cátodo y para el electrolito corresponden a un compuesto de LSM mezclado con YSZ (LSM-YSZ) y YSZ puro, respectivamente. El oxidante más ampliamente utilizado corresponde a oxígeno, que suele suministrarse en forma de aire seco. Para el caso descrito anteriormente, Zhu *et al.* [139] reportaron que la reacción global de reducción de O<sub>2</sub> en el cátodo, sumada a la incorporación de iones O<sup>2-</sup> reducidos al electrolito está descrita mediante la siguiente ecuación en notación de Kröger–Vink:

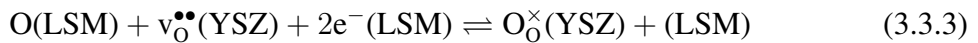


Esta reacción global es el resultado del siguiente mecanismo electrooxidativo planteado por Zhu *et al.* [139]:

1. Adsorción/desorción de O<sub>2</sub>:



2. Transferencia de carga y subsecuente incorporación de iones O<sup>2-</sup> al electrolito de YSZ:



En la superficie del cátodo, O(LSM) representa un átomo de oxígeno adsorbido sobre la superficie de LSM, (LSM) representa un sitio activo superficial de LSM vacío y e<sup>-</sup>(LSM) representa un electrón localizado en el cátodo de LSM. Dentro del electrolito de YSZ, O<sub>O</sub><sup>×</sup>(YSZ) es un oxígeno reticular y v<sub>O</sub><sup>••</sup>(YSZ) es una vacancia de oxígeno. Suponiendo que la reacción 3.3.3 de transferencia de carga es el paso limitante, Zhu *et al.* [139] determinaron una expresión de tipo Butler–Volmer para la cinética de reducción electroquímica de oxígeno. Esta expresión se muestra en la ecuación 3.3.4.

$$j = j_{0,\text{O}_2} \left( \exp \left( \frac{\beta_{\text{ca}}^{\text{an}} F \eta_{\text{ca}}^{\text{act}}}{RT} \right) - \exp \left( -\frac{\beta_{\text{ca}}^{\text{ca}} F \eta_{\text{ca}}^{\text{act}}}{RT} \right) \right) \quad (3.3.4)$$

En la ecuación 3.3.4, la densidad de corriente de intercambio catódica asociada a la reducción de oxígeno ( $j_{0,\text{O}_2}$ ) está representada por:

$$j_{0,\text{O}_2} = j_{\text{O}_2}^* \frac{(p_{\text{O}_2}^{\text{bulk}}/p_{\text{O}_2}^*)^{\beta_{\text{ca}}^{\text{an}}/2}}{1 + (p_{\text{O}_2}^{\text{bulk}}/p_{\text{O}_2}^*)^{1/2}} \quad (3.3.5)$$

donde  $j_{O_2}^*$  es un parámetro de densidad de corriente asociado al oxígeno y  $p_{O_2}^*$  es un parámetro de presión parcial de oxígeno que representa el equilibrio de desorción de la reacción 3.3.2, y que se determina a partir del balance entre la adsorción y la desorción del oxígeno sobre el cátodo. En el apéndice B.1 se encuentra la derivación en detalle de este modelo de Butler–Volmer reportado por Zhu *et al.* [139] para la reducción electroquímica de oxígeno.

El parámetro  $j_{O_2}^*$  es ajustable y dependiente de la temperatura de acuerdo con la siguiente relación de tipo Arrhenius:

$$j_{O_2}^* = A_{O_2} \exp\left(-\frac{E_{O_2}}{RT}\right) \quad (3.3.6)$$

donde  $A_{O_2}$  es el factor preexponencial asociado al oxígeno y  $E_{O_2}$  es la energía de activación asociada al oxígeno. Estos corresponden a parámetros cinéticos de ajuste a cada SOFC en particular, ya que sus valores no son reproducibles en la práctica [140].

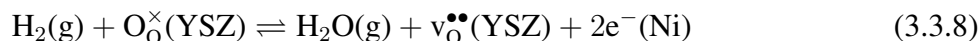
Para una interfase conformada por LSM/YSZ, Matsuzaki y Yasuda [141] reportaron que el parámetro  $p_{O_2}^*$  sigue una relación de tipo Arrhenius, cuya expresión es:

$$p_{O_2}^* = A_{O_2}^{des} \exp\left(-\frac{E_{O_2}^{des}}{RT}\right) \quad (3.3.7)$$

donde  $A_{O_2}^{des}$  es el factor preexponencial asociado a la desorción de oxígeno y  $E_{O_2}^{des}$  es la energía de activación asociada a la desorción de oxígeno, cuyos valores al utilizar LSM/YSZ son  $4,9 \cdot 10^8$  atm y  $200.000 \text{ J mol}^{-1}$ , respectivamente [139].

### 3.3.2.2. Oxidación electroquímica de hidrógeno sobre Ni/YSZ

Como se estableció en la subsección 3.1.3, el ánodo es el electrodo encargado de llevar a cabo la oxidación del combustible. Para una típica SOFC que funciona con hidrógeno como combustible, el ánodo más ampliamente utilizado está fabricado de Ni/YSZ. Para el caso descrito anteriormente, Zhu *et al.* [139] reportaron que la reacción global de oxidación de hidrógeno está descrita mediante la siguiente ecuación en notación de Kröger–Vink:

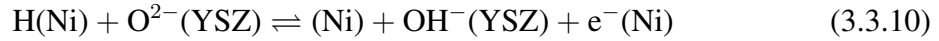


La reacción 3.3.8 involucra la fase gaseosa, la fase del electrolito y la fase del metal anódico (Ni). Existe un debate considerable acerca de las etapas elementales del mecanismo que describe el proceso global y acerca de su etapa limitante [65, 70, 142–149]. Zhu *et al.* [139] reportan un mecanismo que incluye cinco reacciones elementales que tienen lugar en la frontera de triple fase en el ánodo de Ni/YSZ. El mecanismo es similar a un mecanismo planteado por De Boer [142, 143, 150], y dicho mecanismo sirve de base para aquel planteado por Zhu *et al.* [139]. Las reacciones elementales planteadas por Zhu *et al.* [139] para el mecanismo que describe el proceso global de la reacción 3.3.8 son:

1. Adsorción/desorción de  $H_2$  en la superficie de Ni:



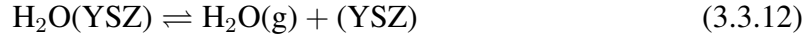
2. Transferencia de carga en la frontera de triple fase:



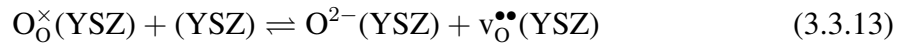
3. Transferencia de carga en la frontera de triple fase:



4. Desorción/adsorción de  $\text{H}_2\text{O}$  en la superficie de YSZ:



5. Transferencia de iones  $\text{O}^{2-}$  entre el seno y la superficie de YSZ:



En la superficie de Ni,  $\text{H}(\text{Ni})$  representa un hidrógeno atómico adsorbido,  $(\text{Ni})$  es un sitio superficial vacío y  $\text{e}^{-}(\text{Ni})$  representa un electrón localizado en el ánodo de Ni. Dentro del electrolito de YSZ,  $\text{O}_\text{O}^\times(\text{YSZ})$  es un oxígeno reticular y  $\text{v}_\text{O}^{\bullet\bullet}(\text{YSZ})$  es una vacancia de oxígeno. En la superficie de YSZ, pueden existir tres especies:  $\text{O}^{2-}(\text{YSZ})$ ,  $\text{OH}^{-}(\text{YSZ})$ ,  $\text{H}_2\text{O}(\text{YSZ})$  y sitios vacíos  $(\text{YSZ})$ .

De las reacciones elementales reportadas en el mecanismo, Zhu *et al.* [139] proponen que la reacción 3.3.11 corresponde a la etapa limitante. En consecuencia, es razonable suponer que las demás reacciones elementales se encuentran en equilibrio bajo operación estacionaria. Por consiguiente, la superficie del electrolito está prácticamente cubierta en su totalidad por  $\text{O}^{2-}(\text{YSZ})$ . Al utilizar estos supuestos, la densidad de corriente de operación de la SOFC puede expresarse mediante la siguiente relación de Butler–Volmer:

$$j = j_{0,\text{H}_2} \left( \exp \left( \frac{(\beta_{an}^{an} + 1)F\eta_{an}^{act}}{RT} \right) - \exp \left( -\frac{\beta_{an}^{ca}F\eta_{an}^{act}}{RT} \right) \right) \quad (3.3.14)$$

Es pertinente notar que en la ecuación 3.3.14 el factor de simetría aparente relacionado con la dirección anódica es  $(\beta_{an}^{an} + 1)$  y no  $\beta_{an}^{an}$  (véase apéndice B.2 para más detalles). Esta asimetría que se produce entre los factores asociados a la dirección anódica y catódica ocurre debido a la existencia de múltiples pasos elementales de transferencia de carga, donde sólo uno de ellos es limitante de la velocidad [151]. En la ecuación 3.3.14, la densidad de corriente de intercambio anódica asociada a la oxidación de hidrógeno ( $j_{0,\text{H}_2}$ ) está representada por:

$$j_{0,\text{H}_2} = j_{\text{H}_2}^* \frac{(p_{\text{H}_2}^{bulk}/p_{\text{H}_2}^*)^{\beta_{an}^{ca}/2} (p_{\text{H}_2\text{O}}^{bulk})^{1-\beta_{an}^{ca}/2}}{1 + (p_{\text{H}_2}^{bulk}/p_{\text{H}_2}^*)^{1/2}} \quad (3.3.15)$$

donde  $j_{\text{H}_2}^*$  es un parámetro de densidad de corriente asociado al hidrógeno y  $p_{\text{H}_2}^*$  es un parámetro de presión parcial de hidrógeno que representa el equilibrio de desorción de la reacción 3.3.9, y que se determina a partir del balance entre la adsorción y desorción de hidrógeno sobre el ánodo. Cabe notar que los órdenes de reacción que se obtienen para la densidad de corriente de intercambio son relativamente más complejos que para el caso en que existe una única reacción elemental de transferencia de carga. En el apéndice B.2 se encuentra la derivación en detalle de este modelo de

Butler–Volmer reportado por Zhu *et al.* [139] para la oxidación electroquímica de hidrógeno.

El parámetro  $j_{\text{H}_2}^*$  es ajustable y dependiente de la temperatura de acuerdo con la siguiente relación de tipo Arrhenius:

$$j_{\text{H}_2}^* = A_{\text{H}_2} \exp\left(-\frac{E_{\text{H}_2}}{RT}\right) \quad (3.3.16)$$

donde  $A_{\text{H}_2}$  es el factor preexponencial asociado al hidrógeno y  $E_{\text{H}_2}$  es la energía de activación asociada al hidrógeno. Estos corresponden a parámetros cinéticos de ajuste a cada SOFC en particular, ya que sus valores no son reproducibles en la práctica.

Las velocidades directa e inversa para la reacción de adsorción/desorción de hidrógeno sobre Ni (ecuación 3.3.9) no están aún establecidas claramente, y dependen de variables como la estructura de la superficie del cristal que se encuentra en contacto con el gas y los defectos superficiales que existan. Zhu *et al.* [139], basándose en resultados reportados por Lapujoulade y Neil [152], reportaron que la velocidad de adsorción disociativa del hidrógeno puede escribirse de manera simplificada en términos de una probabilidad de adherencia ( $\gamma_0$ ), mientras que la velocidad de desorción de hidrógeno ( $r_{\text{H}_2}^{des}$ ) puede escribirse como:

$$r_{\text{H}_2}^{des} = k_{\text{H}_2}^{des} [\text{H}]^2 = A_{\text{H}_2}^{des} \exp\left(-\frac{E_{\text{H}_2}^{des}}{RT}\right) \Gamma^2 \theta_{\text{H}}^2 \quad (3.3.17)$$

donde  $\Gamma$  es la densidad de sitios superficiales, cuyo valor para el Ni es  $2,6 \cdot 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2}$ .  $A_{\text{H}_2}^{des}$  es el factor preexponencial asociado a la desorción de hidrógeno y  $E_{\text{H}_2}^{des}$  es la energía de activación asociada a la desorción de hidrógeno, cuyos valores al utilizar Ni/YSZ son  $3,88 \cdot 10^9 \text{ atm K}^{-1/2}$  y  $88.120 \text{ J mol}^{-1}$ , respectivamente [139, 153]. En estado estacionario, la fracción de cobertura de hidrógeno ( $\theta_{\text{H}}$ ) que resulta del balance entre el proceso de adsorción y de desorción (véase apéndice B.2) puede expresarse como:

$$\theta_{\text{H}} = \frac{(p_{\text{H}_2}^{bulk}/p_{\text{H}_2}^*)^{1/2}}{1 + (p_{\text{H}_2}^{bulk}/p_{\text{H}_2}^*)^{1/2}} \quad (3.3.18)$$

De acuerdo con los estudios de Zhu *et al.* [139], basándose en resultados reportados por Lapujoulade y Neil [152], el parámetro  $p_{\text{H}_2}^*$  depende de la temperatura y la probabilidad de adherencia de hidrógeno ( $\gamma_0$ ) según la ecuación:

$$p_{\text{H}_2}^* = \frac{A_{\text{H}_2}^{des} \Gamma^2 \sqrt{2\pi RT M_{\text{H}_2}}}{\gamma_0} \exp\left(-\frac{E_{\text{H}_2}^{des}}{RT}\right) \quad (3.3.19)$$

donde  $\gamma_0$  es el coeficiente de adherencia, cuyo valor para  $\text{H}_2$  sobre Ni es de 0,01, y  $M_{\text{H}_2}$  es la masa molar del gas  $\text{H}_2$  [139, 153].

### 3.3.2.3. Oxidación electroquímica de hidrógeno sobre Cu/SDC

Los cermet de ceria dopados con cobre han sido ampliamente investigados como materiales para ánodos de SOFCs que operan con combustibles carbonáceos, debido a que han demostrado una buena tolerancia a la deposición de carbón, como se indicó en la subsección 3.1.3. No obstante, los procesos electroquímicos de reacción que se llevan a cabo en ánodos basados en ceria dopada

no son claramente conocidos en la actualidad, especialmente aquellos que tienen lugar sobre la frontera de triple fase formada por ceria | Cu | gas. Zheng *et al.* [154] investigaron las cinéticas de reacción para la electrooxidación de H<sub>2</sub> y CO en ánodos de cobre con ceria dopada con samaria (Cu/SDC). Esta reacción se lleva a cabo en la frontera de triple fase formada por SDC | Cu | gas.

Zheng *et al.* [154] reportaron que la oxidación electroquímica del H<sub>2</sub> bajo atmósferas de mezcla de H<sub>2</sub>(g) con H<sub>2</sub>O(g), está determinada por la siguiente reacción global en notación de Kröger–Vink:



El mecanismo de reacción propuesto por Zheng *et al.* [154] para el proceso electroquímico descrito en la ecuación 3.3.20 se basa en estudios previos reportados por Zhang *et al.* [155] y Feng *et al.* [156]. Este mecanismo está compuesto de cinco etapas de reacción elementales. Estas son:

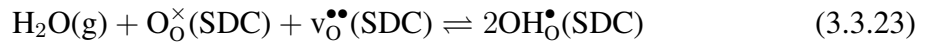
1. Adsorción/desorción de H<sub>2</sub> en la superficie de Cu:



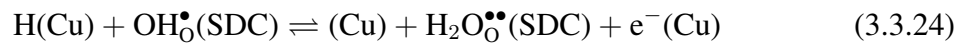
2. Disociación y migración de H<sub>2</sub> hacia la frontera de triple fase:



3. Disociación de H<sub>2</sub>O en la frontera de triple fase:



4. Transferencia de carga en la frontera de triple fase:



5. Desorción/adsorción de H<sub>2</sub>O en la superficie de SDC:



En la superficie de Cu, H(Cu) representa un hidrógeno atómico adsorbido, (Cu) es un sitio superficial vacío y e<sup>-</sup>(Cu) representa un electrón localizado sobre el Cu. Como la ceria dopada con samario (SDC) es un conductor mixto electrónico e iónico (MIEC), este material permite transportar iones, extendiendo así la TPB. En la superficie de SDC, O<sub>O</sub><sup>×</sup>(SDC) es un oxígeno reticular, OH<sub>O</sub><sup>•</sup>(SDC) es un ion OH<sup>-</sup> localizado en la posición del oxígeno, H<sub>2</sub>O<sub>O</sub><sup>••</sup>(SDC) es una molécula de agua ocupando un sitio de oxígeno, v<sub>O</sub><sup>••</sup>(SDC) es una vacancia de oxígeno, y (SDC) es un sitio superficial vacío.

De las reacciones elementales reportadas en el mecanismo, Zheng *et al.* [154] proponen que la reacción de disociación de H<sub>2</sub>O (ecuación 3.3.23) es la etapa limitante, mediante un estudio de resistencia a la polarización de las especies en la interfase a través de análisis de impedancia, sin embargo, las condiciones en que se realizaron los experimentos reportados por Zheng *et al.* no corresponden a las condiciones de operación de una SOFC.



Feng *et al.* [156] realizaron estudios sobre el mecanismo de reacción de oxidación de hidrógeno, y llevaron a cabo experimentos sobre una SOFC en operación con ánodos basados en SDC, determinando experimentalmente una curva de polarización, es decir, una relación entre densidad de corriente y voltaje de celda. Dentro de sus observaciones experimentales, Feng *et al.* [156] reportan que la superficie de vacancias de oxígeno se encuentra completamente saturada de iones  $\text{OH}^-$  y que el sobrepotencial asociado al transporte de especies alcanza valores despreciables. Lo anterior descarta que la adsorción o migración de hidrógeno sea la etapa limitante, y también descarta que la disociación de  $\text{H}_2\text{O}$  lo sea. Finalmente, en base a las características de la curva de polarización obtenida y a la ausencia de un comportamiento regido por una densidad de corriente límite, tanto en la rama anódica como catódica, se sugiere que la etapa limitante de la velocidad debe ser una reacción de tipo electroquímica, por lo tanto, lo más probable es que la reacción de transferencia de carga (ecuación 3.3.24) sea la etapa limitante del mecanismo.

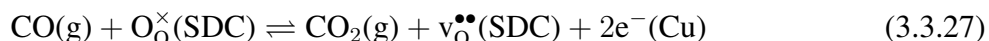
Al suponer que la etapa limitante del mecanismo es la reacción 3.3.24, el modelo cinético que describe la densidad de corriente del sistema en función del sobrepotencial de activación anódico obedece a una ecuación de tipo Butler–Volmer, esta es:

$$j = j_{0,\text{H}_2} \left( \exp \left( \frac{\beta_{an} F \eta_{an}^{act}}{RT} \right) - \exp \left( -\frac{\beta_{ca} F \eta_{an}^{act}}{RT} \right) \right) \quad (3.3.26)$$

donde  $j_{0,\text{H}_2}$  es la densidad de corriente de intercambio asociada a la oxidación de hidrógeno sobre el ánodo de Cu/SDC.

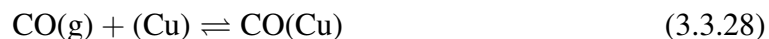
#### 3.3.2.4. Oxidación electroquímica de monóxido de carbono sobre Cu/SDC

Zheng *et al.* [154] estudiaron el mecanismo de reacción mediante el cual ocurre la oxidación del monóxido de carbono (CO) sobre ánodos de Cu/SDC. De acuerdo con sus estudios, la oxidación electroquímica de CO está determinada por la siguiente reacción global en notación de Kröger–Vink:

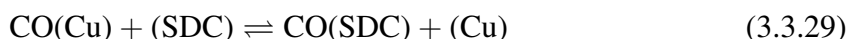


El mecanismo de reacción propuesto por Zheng *et al.* [154] para el proceso electroquímico descrito en la ecuación 3.3.27 se basa en estudios previos reportados por Yu *et al.* [157] y Feng *et al.* [158]. Este mecanismo está compuesto de cinco etapas de reacción elementales. Estas son:

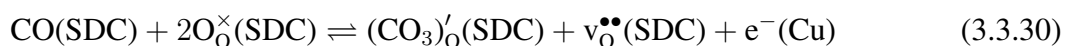
1. Adsorción/desorción de CO en la superficie de Cu:



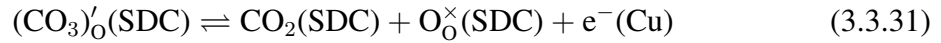
2. Migración de CO hacia la frontera de triple fase:



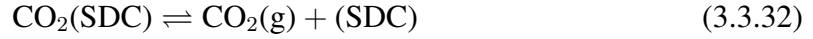
3. Transferencia de carga en la frontera de triple fase:



4. Transferencia de carga en la frontera de triple fase:



5. Desorción/adsorción de  $\text{CO}_2$  en la superficie de SDC:



En la superficie de Cu,  $\text{CO}(\text{Cu})$  representa una molécula de monóxido de carbono adsorbida,  $(\text{Cu})$  es un sitio superficial vacío y  $e^-(\text{Cu})$  es un electrón ubicado sobre el Cu. En la superficie de SDC,  $\text{O}_\text{O}^\times(\text{SDC})$  es un oxígeno reticular,  $(\text{CO}_3)_\text{O}'(\text{SDC})$  es un ion  $\text{CO}_3^{2-}$  localizado en la posición del oxígeno,  $\text{CO}(\text{SDC})$  es una molécula de CO ubicada sobre SDC,  $\text{CO}_2(\text{SDC})$  es una molécula de  $\text{CO}_2$  localizada sobre SDC,  $v_\text{O}^\bullet(\text{SDC})$  es una vacancia de oxígeno, y  $(\text{SDC})$  es un sitio superficial vacío.

Zheng *et al.* [154] proponen que, de las reacciones elementales reportadas, la reacción de transferencia de carga correspondiente a la ecuación 3.3.30 es la etapa limitante del mecanismo.

Al suponer que la etapa limitante del mecanismo es la reacción 3.3.30, la cinética de oxidación de hidrógeno sobre Cu/SDC obedece a una ecuación de tipo Butler–Volmer, esta es:

$$j_{\text{CO}} = j_{0,\text{CO}} \left( \exp \left( \frac{\beta_{\text{an}}^{\text{an}} F \eta_{\text{an}}^{\text{act}}}{RT} \right) - \exp \left( - \frac{(\beta_{\text{an}}^{\text{ca}} + 1) F \eta_{\text{an}}^{\text{act}}}{RT} \right) \right) \quad (3.3.33)$$

donde  $j_{0,\text{CO}}$  es la densidad de corriente de intercambio asociada a la oxidación de monóxido de carbono sobre un ánodo de Cu/SDC.

### 3.3.3. Sobrepotenciales de concentración

En la subsección 2.2.2 se definió el sobrepotencial de concentración, para el caso de electrodos sólidos compuestos por algún cermet y reactivos y productos gaseosos, como la diferencia entre el voltaje de equilibrio establecido en el sitio de reacción o frontera de triple fase (TPB) y el voltaje de equilibrio en el seno del gas. Considerando lo anterior, para el caso de una SOFC en la que se alimenta  $\text{H}_2$  humidificado como combustible y  $\text{O}_2$  en forma de aire seco como oxidante, los sobrepotenciales de concentración catódico y anódico satisfacen las relaciones dadas por las ecuaciones 2.2.6 y 2.2.7, respectivamente.

Por lo general, las presiones parciales de las especies en su sitio de reacción no son determinables experimentalmente, pero pueden estimarse a partir de modelos de difusión. Una manera sencilla de resolver este problema es mediante el modelo de difusión de Fick. En este modelo, se establece en primer lugar que mientras las semirreacciones de cada electrodo ocurren en la interfase electrodo | electrolito, la masa de cada especie  $i$  involucrada en el proceso electroquímico se conserva en estado estacionario, lo que puede representarse a partir del siguiente balance de masa, conocido como ecuación de continuidad [159]:

$$\nabla \cdot N_i = 0 \quad (3.3.34)$$

donde  $N_i$  es la velocidad de transferencia de masa por unidad de área (*flux*) de la especie  $i$ . Esta hipótesis es válida siempre y cuando las actividades de las especies participantes de la reacción permanezcan constantes en el seno del gas que está en contacto con los electrodos.

El transporte másico de especies que ocurre a lo largo de la extensión de un electrodo es debido principalmente a la difusión proporcionada por un gradiente de presión [160–162]. Para el caso de sistemas de componentes binarios, esto puede ser representado mediante la ecuación de Fick (ecuación 3.3.35) [163].

$$N_i = -\frac{D_i^{eff}}{RT} \frac{\partial p_i}{\partial x} \quad (3.3.35)$$

donde  $D_i^{eff}$  es el coeficiente de difusión efectivo de la especie  $i$  y  $p_i$  es la presión parcial de la especie  $i$ .

### 3.3.3.1. Sobrepotencial de concentración catódico

Al considerar la alimentación de aire seco hacia un cátodo de una SOFC, es razonable suponer que la composición de esta mezcla corresponde a 21 %v/v de  $O_2$  y 79 %v/v de  $N_2$ . Luego, al considerar a estos gases como ideales, se tiene que la composición volumétrica del aire seco es idéntica a la composición molar. Al considerar una geometría unidireccional y sustituir la ecuación 3.3.35 en la ecuación 3.3.34, se obtiene la siguiente ecuación para la difusión de oxígeno:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left( -D_{O_2}^{eff} \frac{\partial p_{O_2}}{\partial x} \right) = 0 \quad (3.3.36)$$

donde  $x$  representa la dirección transversal de la celda de combustible. En estado estacionario, la velocidad de difusión de oxígeno es igual a la velocidad de consumo de oxígeno en la interfase cátodo | electrolito ( $x = \delta_{ca}$ ). Así, la velocidad de transferencia de masa para el oxígeno puede ser expresada mediante la ley de Faraday:

$$N_{O_2} = \frac{1}{2} \frac{j}{\nu_e F} \quad (3.3.37)$$

Al sustituir la ecuación 3.3.37 en la ecuación 3.3.35, se puede obtener la siguiente condición de borde de Neumann:

$$\left. \frac{\partial p_{O_2}}{\partial x} \right|_{x=\delta_{ca}} = -\frac{RT}{D_{O_2}^{eff}} \frac{j}{2\nu_e F} \quad (3.3.38)$$

donde  $\delta_{ca}$  corresponde al espesor del cátodo. En la figura 3.3.1 se muestra una representación esquemática de la localización de dicho espesor y del perfil de presión parcial de oxígeno del lado del cátodo en una SOFC con geometría cilíndrica. Adicionalmente, en la superficie del cátodo ( $x = 0$ ), es razonable suponer que la presión parcial del oxígeno corresponde a la presión parcial de dicha especie en el seno del gas. Luego, aplica la siguiente condición de borde de Dirichlet:

$$p_{O_2}|_{x=0} = p_{O_2}^{bulk} \quad (3.3.39)$$

Al resolver la ecuación 3.3.36 con las condiciones de borde 3.3.38 y 3.3.39, es posible obtener la presión parcial de oxígeno en la interfase cátodo | electrolito (zona de reacción), mediante la

ecuación:

$$p_{O_2}^{react} = p_{O_2}^{bulk} - \frac{RT}{D_{O_2}^{eff}} \frac{j}{2\nu_e F} \delta_{ca} \quad (3.3.40)$$

Finalmente, sustituyendo la ecuación 3.3.40 en la ecuación para el sobrepotencial de concentración catódico planteada en la subsección 2.2.2 (ecuación 2.2.6), se obtiene:

$$|\eta_{ca}^{conc}| = -\frac{RT}{2\nu_e F} \ln \left( 1 - \frac{j}{j_{l,O_2}} \right) \quad (3.3.41)$$

donde  $j_{l,O_2}$  es la densidad de corriente límite del oxígeno y está determinada por la ecuación:

$$j_{l,O_2} = \frac{2\nu_e F p_{O_2}^{bulk} D_{O_2}^{eff}}{RT \delta_{ca}} \quad (3.3.42)$$

La ecuación 3.3.42 expresa el valor de densidad de corriente que hace tender a infinito el valor de sobrepotencial de concentración de oxígeno.

La difusión en un electrodo poroso está principalmente basada en dos mecanismos, ellos son la difusión molecular y la difusión Knudsen. La difusión molecular es el mecanismo dominante si la longitud del poro es mucho mayor que la trayectoria promedio a recorrer por las especies moleculares. En este caso, la interacción molécula-molécula domina el fenómeno difusivo. Por otro lado, si la longitud del poro es mucho menor que la trayectoria promedio a recorrer por las especies, la interacción entre la molécula y la boca del poro domina sobre la interacción molécula-molécula, y la difusión Knudsen se convierte en un mecanismo importante. En la mayoría de las estructuras porosas, ambos mecanismos son significativos. Para integrar ambos fenómenos, el coeficiente de difusión efectivo del oxígeno puede expresarse mediante la fórmula de Bosanquet [164]:

$$\frac{1}{D_{O_2}^{eff}} = \frac{\tau_{ca}}{\epsilon_{ca}} \left( \frac{1}{D_{O_2-N_2}} + \frac{1}{D_{O_2,k}} \right) \quad (3.3.43)$$

donde  $\tau_{ca}/\epsilon_{ca}$  es la razón entre la tortuosidad y la porosidad del cátodo,  $\tau_{ca}/(\epsilon_{ca} D_{O_2-N_2})$  es el recíproco del coeficiente de difusión molecular efectivo en un sistema binario de  $O_2 - N_2$ , y  $\tau_{ca}/(\epsilon_{ca} D_{O_2,k})$  es el recíproco del coeficiente de difusión de Knudsen efectivo del oxígeno.

El coeficiente de difusión molecular  $D_{O_2-N_2}$  puede determinarse utilizando la ecuación [164]:

$$D_{O_2-N_2} = \frac{10^{-3} T^{1,75} (1/M_{O_2} + 1/M_{N_2})^{1/2}}{P (V_{O_2}^{1/3} + V_{N_2}^{1/3})^2} \quad (3.3.44)$$

donde  $V_{O_2}$  y  $V_{N_2}$  son los volúmenes moleculares de difusión reportados por Fuller *et al.* [165] para  $O_2$  y  $N_2$ , respectivamente, y  $M_{O_2}$ , y  $M_{N_2}$  son las masas molares de  $O_2$  y  $N_2$ , respectivamente.

El coeficiente de difusión de Knudsen  $D_{O_2,k}$  puede obtenerse a partir de la ecuación [164]:

$$D_{O_2,k} = \frac{d_{p,ca}}{3} \left( \frac{8.000 RT}{\pi M_{O_2}} \right)^{1/2} \quad (3.3.45)$$

donde  $d_{p,ca}$  es el diámetro medio de poros del material catódico.

### 3.3.3.2. Sobrepotencial de concentración anódico

Considerando el caso en que se alimenta hidrógeno humidificado al ánodo de una SOFC, con determinadas composiciones molares de  $H_2$  y  $H_2O$ . Considerando una geometría unidireccional, al sustituir la ecuación 3.3.35 en la ecuación 3.3.34, considerando como especies al hidrógeno y al vapor de agua, se obtienen la siguientes ecuaciones respectivas para la difusión de hidrógeno y de vapor de agua:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left( -D_{H_2}^{eff} \frac{\partial p_{H_2}}{\partial x} \right) = 0 \quad (3.3.46)$$

$$\frac{\partial}{\partial x} \left( -D_{H_2O}^{eff} \frac{\partial p_{H_2O}}{\partial x} \right) = 0 \quad (3.3.47)$$

donde  $x$  representa la dirección transversal de la celda de combustible. En estado estacionario, la velocidad de difusión de hidrógeno es igual a la velocidad de consumo de hidrógeno en la interfase ánodo | electrolito ( $x = \delta_{an}$ ). Así, la velocidad de transferencia de masa, tanto para el hidrógeno como para el vapor de agua, puede ser expresada respectivamente mediante la ley de Faraday:

$$N_{H_2} = \frac{j}{\nu_e F} \quad (3.3.48)$$

$$N_{H_2O} = -\frac{j}{\nu_e F} \quad (3.3.49)$$

Al sustituir la ecuación 3.3.48 en la ecuación 3.3.46 para el hidrógeno, y la ecuación 3.3.49 en la ecuación 3.3.47 para el vapor de agua, se pueden obtener las siguientes condiciones de borde de Neumann respectivas:

$$\left. \frac{\partial p_{H_2}}{\partial x} \right|_{x=\delta_{an}} = -\frac{RT}{D_{H_2}^{eff}} \frac{j}{\nu_e F} \quad (3.3.50)$$

$$\left. \frac{\partial p_{H_2O}}{\partial x} \right|_{x=\delta_{an}} = \frac{RT}{D_{H_2O}^{eff}} \frac{j}{\nu_e F} \quad (3.3.51)$$

donde  $\delta_{an}$  corresponde al espesor del ánodo. En la figura 3.3.1 se muestra una representación esquemática de la localización de dicho espesor y de los perfiles de presión parcial de hidrógeno y de vapor de agua del lado del ánodo en una SOFC con geometría cilíndrica.

Adicionalmente, en la superficie del cátodo ( $x = 0$ ) es razonable suponer que aplican la siguientes condiciones de borde de Dirichlet para hidrógeno y vapor de agua, respectivamente:

$$p_{H_2}|_{x=0} = p_{H_2}^{bulk} \quad (3.3.52)$$

$$p_{H_2O}|_{x=0} = p_{H_2O}^{bulk} \quad (3.3.53)$$

Al resolver la ecuación 3.3.46 con las condiciones de borde 3.3.50 y 3.3.52 para el hidrógeno, y la ecuación 3.3.47 con las condiciones de borde 3.3.51 y 3.3.53 para el vapor de agua, es posible

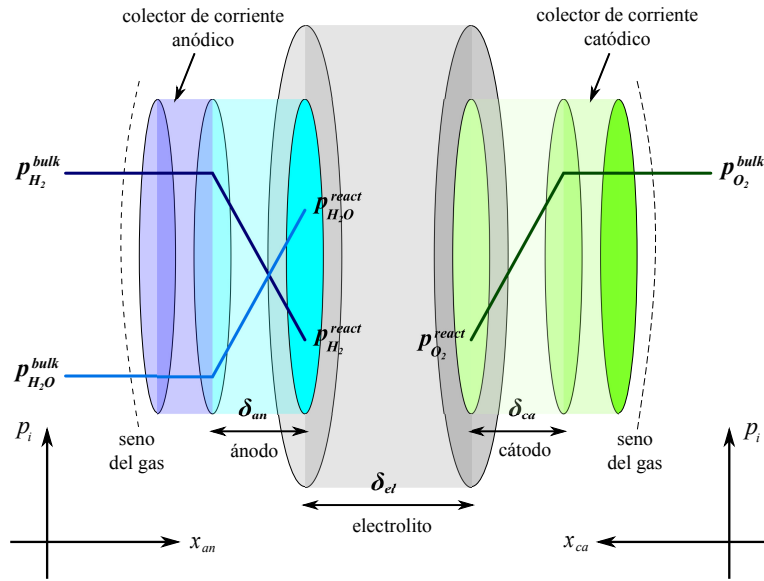


Figura 3.3.1: Representación esquemática general de los perfiles de presión parcial de las especies involucradas en una SOFC cilíndrica. Se indican los ejes de referencia para la presión parcial ( $p_i$ ) de la especie  $i$  en función de la posición anódica ( $x_{an}$ ) o catódica ( $x_{ca}$ ). Los valores de presión parcial no están indicados a escala.

obtener la presión parcial de hidrógeno y de vapor de agua en la interfase ánodo | electrolito (zona de reacción), mediante las respectivas ecuaciones:

$$p_{\text{H}_2}^{\text{react}} = p_{\text{H}_2}^{\text{bulk}} - \frac{RT}{D_{\text{H}_2}^{\text{eff}}} \frac{j}{\nu_e F} \delta_{an} \quad (3.3.54)$$

$$p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{react}} = p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{bulk}} + \frac{RT}{D_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{eff}}} \frac{j}{\nu_e F} \delta_{an} \quad (3.3.55)$$

Finalmente, sustituyendo las ecuaciones 3.3.54 y 3.3.55 en la ecuación para el sobrepotencial de concentración anódico planteada en la subsección 2.2.2 (ecuación 2.2.7), se obtiene:

$$\eta_{an}^{\text{conc}} = \frac{RT}{\nu_e F} \ln \left( \frac{1 + j/j_{l,\text{H}_2\text{O}}}{1 - j/j_{l,\text{H}_2}} \right) \quad (3.3.56)$$

donde  $j_{l,\text{H}_2}$  y  $j_{l,\text{H}_2\text{O}}$  son las densidades de corriente límite del hidrógeno y del vapor de agua, respectivamente, y están determinadas por las ecuaciones:

$$j_{l,\text{H}_2} = \frac{\nu_e F p_{\text{H}_2}^{\text{bulk}} D_{\text{H}_2}^{\text{eff}}}{RT \delta_{an}} \quad (3.3.57)$$

$$j_{l,\text{H}_2\text{O}} = \frac{\nu_e F p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{bulk}} D_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{eff}}}{RT \delta_{an}} \quad (3.3.58)$$

La ecuación 3.3.57 representa el valor de densidad de corriente que indefiniría el término logarítmico de la ecuación 3.3.56. Cabe notar que la menor de las densidades de corriente límite asociadas a oxígeno e hidrógeno (ecuaciones 3.3.42 y 3.3.57, respectivamente) corresponde a la densidad de corriente que limita el proceso global de óxido-reducción en la celda ( $j_{l,\text{O}_2}$  o  $j_{l,\text{H}_2}$ ).

Al igual que el fenómeno difusivo en el cátodo, tanto el mecanismo de difusión molecular como el mecanismo de difusión de Knudsen son significativos. Así, los coeficientes de difusión efectivos del hidrógeno y del vapor de agua pueden ambos expresarse mediante la fórmula de Bosanquet [164]:

$$\frac{1}{D_{\text{H}_2}^{eff}} = \frac{\tau_{an}}{\epsilon_{an}} \left( \frac{1}{D_{\text{H}_2-\text{H}_2\text{O}}} + \frac{1}{D_{\text{H}_2,k}} \right) \quad (3.3.59)$$

$$\frac{1}{D_{\text{H}_2\text{O}}^{eff}} = \frac{\tau_{an}}{\epsilon_{an}} \left( \frac{1}{D_{\text{H}_2-\text{H}_2\text{O}}} + \frac{1}{D_{\text{H}_2\text{O},k}} \right) \quad (3.3.60)$$

donde  $\tau_{an}/\epsilon_{an}$  es la razón entre la tortuosidad y la porosidad del ánodo,  $\tau_{an}/(\epsilon_{an}D_{\text{H}_2-\text{H}_2\text{O}})$  es el recíproco del coeficiente de difusión molecular efectivo en un sistema binario de  $\text{H}_2-\text{H}_2\text{O}$ ,  $\tau_{an}/(\epsilon_{an}D_{\text{H}_2,k})$  es el recíproco del coeficiente de difusión de Knudsen efectivo del hidrógeno y  $\tau_{an}/(\epsilon_{an}D_{\text{H}_2\text{O},k})$  es el recíproco del coeficiente de difusión de Knudsen efectivo del vapor de agua.

El coeficiente de difusión molecular  $D_{\text{H}_2-\text{H}_2\text{O}}$  puede determinarse utilizando la ecuación [164]:

$$D_{\text{H}_2-\text{H}_2\text{O}} = \frac{10^{-3}T^{1,75} (1/M_{\text{H}_2} + 1/M_{\text{H}_2\text{O}})^{1/2}}{P \left( V_{\text{H}_2}^{1/3} + V_{\text{H}_2\text{O}}^{1/3} \right)^2} \quad (3.3.61)$$

donde  $V_{\text{H}_2}$  y  $V_{\text{H}_2\text{O}}$  son los volúmenes moleculares de difusión reportados por Fuller *et al.* [165] para  $\text{H}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ , respectivamente, y  $M_{\text{H}_2}$  y  $M_{\text{H}_2\text{O}}$  son las masas molares de  $\text{H}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ , respectivamente.

Los coeficientes de difusión de Knudsen  $D_{\text{H}_2,k}$  y  $D_{\text{H}_2\text{O},k}$  pueden obtenerse a partir de la ecuaciones [164]:

$$D_{\text{H}_2,k} = \frac{d_{p,an}}{3} \left( \frac{8.000RT}{\pi M_{\text{H}_2}} \right)^{1/2} \quad (3.3.62)$$

$$D_{\text{H}_2\text{O},k} = \frac{d_{p,an}}{3} \left( \frac{8.000RT}{\pi M_{\text{H}_2\text{O}}} \right)^{1/2} \quad (3.3.63)$$

donde  $d_{p,an}$  es el diámetro medio de poros del material anódico.

### 3.3.4. Pérdidas óhmicas de voltaje

Las pérdidas óhmicas totales en una celda de combustible se pueden determinar utilizando la ecuación 2.2.13. Para los materiales YSZ, LSM/YSZ y Ni/YSZ, Campanari e Iora [166] determinaron la resistividad específica de dichos componentes al ser utilizados en una SOFC como electrolito, cátodo y ánodo, respectivamente. Campanari e Iora [166] reportaron que la resistividad específica ( $\rho$ ) de los tres materiales siguen una correlación con la temperatura de tipo Arrhenius:

$$\rho = \frac{1}{A} \exp \left( \frac{E_a}{RT} \right) \quad (3.3.64)$$

Considerando que la conductividad eléctrica es el recíproco de la resistividad específica ( $\sigma = 1/\rho$ ), la ecuación 3.3.64 puede reescribirse como sigue en términos de la conductividad eléctrica del material:

$$\sigma = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (3.3.65)$$

donde  $A$  es el factor preexponencial de Arrhenius y  $E_a$  la energía de activación del material.

De acuerdo con datos reportados por Campanari e Iora [166], la conductividad eléctrica tanto del LSM/YSZ como del YSZ en una SOFC en operación obedecen a una relación de Arrhenius simple como la descrita en la ecuación 3.3.65. Para el LSM puro, Jiang *et al.* [167] reportaron que su conductividad eléctrica al hallarse en una SOFC en operación sigue una correlación con la temperatura de tipo Arrhenius de la forma:

$$\sigma = \frac{A}{T} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (3.3.66)$$

donde  $A$  es el factor preexponencial de Arrhenius y  $E_a$  la energía de activación del material.

No se han reportado estudios específicos acerca de la conductividad eléctrica del CMO o del CMO/YSZ en SOFCs en operación. Según estudios reportados por I. Díaz-Aburto, la conductividad eléctrica de la ceria pura y del CMO con 5, 7 y 10 % de molibdeno bajo atmósferas de aire sigue la tendencia mostrada en la figura 3.3.2, donde se muestra que el CMO con diferentes contenidos de molibdeno presenta una mayor conductividad eléctrica que la ceria pura y que la conductividad eléctrica del CMO aumenta conforme aumenta la concentración de molibdeno. Este comportamiento se condice con resultados experimentales reportados por Li y Thangadurai [108]. Los mayores valores de conductividad se obtuvieron a 800 °C, siendo estos  $1,01 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ ,  $1,12 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$  y  $1,87 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$  para CMO con 5, 7 y 10 % p/p de molibdeno, respectivamente. Los valores de conductividad a alta temperatura (800 °C) son bastante similares, donde se aprecian conductividades ligeramente más altas cuando incrementa el contenido de molibdeno. Si se compara la conductividad del CMO con la de la ceria pura a 800 °C, se observa una diferencia de alrededor de un orden de magnitud. Según valores reportados por Li y Thangadurai, la conductividad del CMO es de  $0,59 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ ,  $0,93 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$  y  $1,66 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$  para 5, 7 y 10 % de molibdeno, respectivamente [108], de manera que el material sintetizado en los trabajos llevados a cabo por I. Díaz-Aburto exhibe una conductividad ligeramente más alta en atmósferas de aire.

I. Díaz-Aburto estudió la conductividad eléctrica de la ceria pura y del CMO con 5, 7 y 10 % p/p de molibdeno bajo atmósferas de hidrógeno (10 %  $\text{H}_2$  / 90 % Ar). Como se muestra en la figura 3.3.3, los valores de conductividad eléctrica presentan un comportamiento de tipo Arrhenius regido por la ecuación 3.3.66 entre los 400 °C y los 550 °C, lo que es típico en materiales cerámicos. Esta desviación del comportamiento de tipo Arrhenius en la conductividad se debe a procesos de reducción de  $\text{Mo}^{4+}$  a Mo metálico y en el  $\text{CeO}_2$ , donde el catión  $\text{Ce}^{4+}$  se reduce a  $\text{Ce}^{3+}$ . Estos procesos de reducción, y particularmente la formación de Mo metálico, propician el incremento en la conductividad eléctrica del CMO bajo atmósferas de  $\text{H}_2$  que se observa en la figura 3.3.3 a temperaturas mayores a los 550 °C. No obstante, la conductividad eléctrica de metales (Mo) se ve desfavorecida a altas temperaturas [24], lo que se condice con los resultados mostrados en la figura 3.3.3 a), donde a partir de los 700 °C aproximadamente, la conductividad eléctrica tiende a



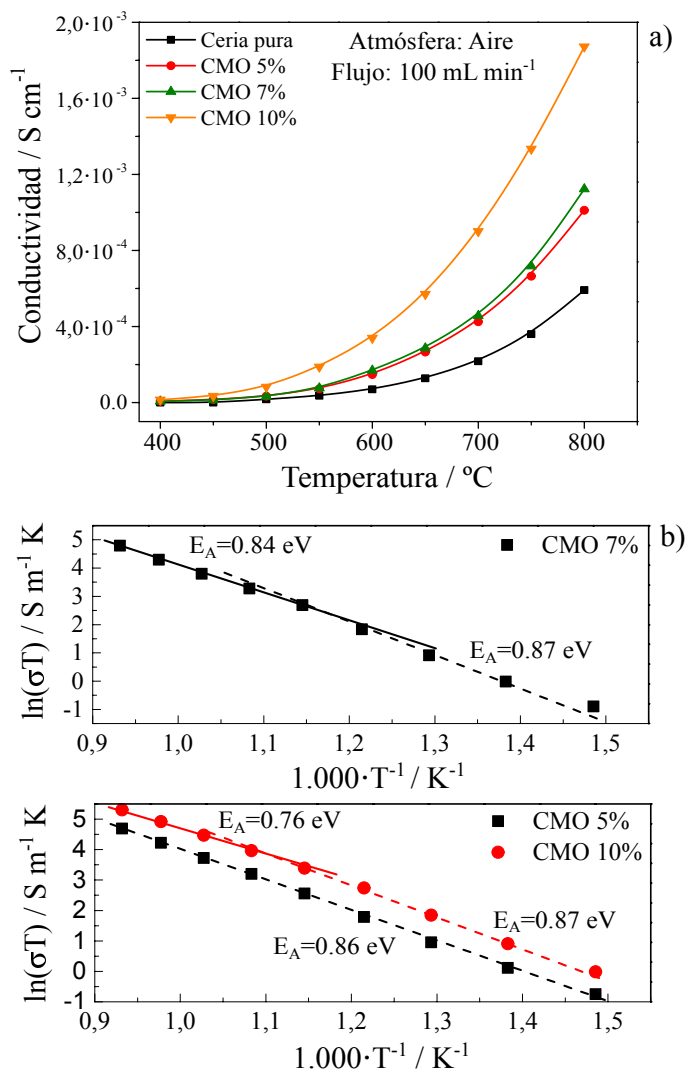


Figura 3.3.2: Conductividad eléctrica del CMO en atmósferas de aire: a) mediciones de conductividad de ceria pura y CMO con 5, 7 y 10 % p/p de Mo; b) ajuste lineal a las mediciones de conductividad para CMO con 5, 7 y 10 % p/p de Mo [24].

alcanzar una meseta.

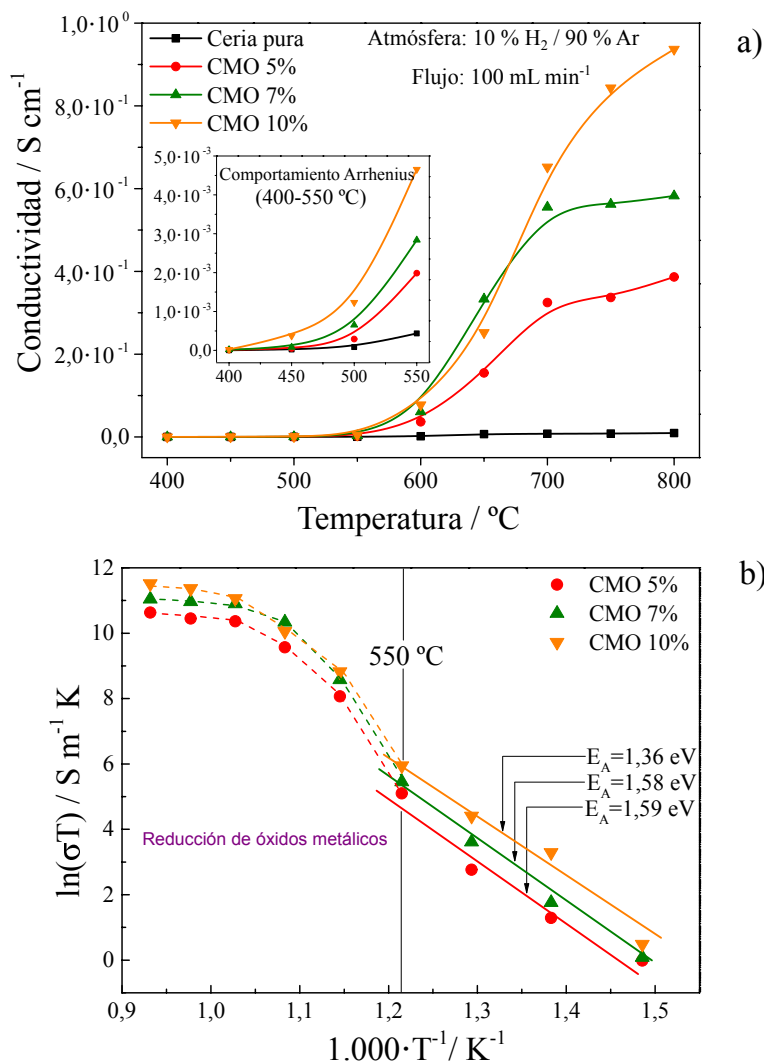


Figura 3.3.3: Conductividad eléctrica del CMO en atmósferas de hidrógeno: a) mediciones de conductividad de ceria pura y CMO con 5, 7 y 10 % p/p de Mo en atmósfera de 10 %  $\text{H}_2$  / 90 % Ar; b) ajuste lineal a las mediciones de conductividad para CMO con 5, 7 y 10 % p/p de Mo [24].

I. Díaz-Aburto reportó que la conductividad eléctrica del CMO-10 medida a 550  $^{\circ}\text{C}$  bajo una atmósfera de 10 %  $\text{H}_2$  / 90 % Ar es de  $4,66 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ , mientras que la conductividad eléctrica total reportada por Li y Thangadurai para este mismo material bajo una atmósfera de  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ , utilizando espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS, *electrochemical impedance spectroscopy*) es de  $5,08 \cdot 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ . De acuerdo con los estudios de I. Díaz-Aburto mostrados en la figura 3.3.3 a), la conductividad del CMO bajo atmósferas de  $\text{H}_2$  sufre un repentino incremento a 600  $^{\circ}\text{C}$ , alcanzando los valores máximos a 800  $^{\circ}\text{C}$ :  $3,87 \cdot 10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$ ,  $5,82 \cdot 10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$  y  $9,37 \cdot 10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$  para CMO con 5, 7 y 10 % p/p de molibdeno, respectivamente.

Si bien, a la fecha, no se han reportado mayores estudios acerca de la conductividad eléctrica de compósitos de CMO/YSZ, o de estos materiales anódicos (CMO y CMO/YSZ) que los señalados anteriormente, un estudio realizado por Díaz-Aburto *et al.* sobre una SOFC en operación con

ánodos fabricados de estos materiales, electrolito de YSZ y cátodo de LSM/YSZ y LSM, indica que la resistencia óhmica total de la celda ponderada por el área transversal de los electrodos tiene un valor de  $2,901 \Omega \text{ cm}^2$  a  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ . En la figura 3.3.4 se muestra la magnitud de esta variable para diferentes temperaturas de operación de la SOFC entre los  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  y los  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  [109]. La celda fue alimentada con hidrógeno humidificado ( $97 \% \text{ H}_2 / 3 \% \text{ H}_2\text{O}$ ) como combustible.

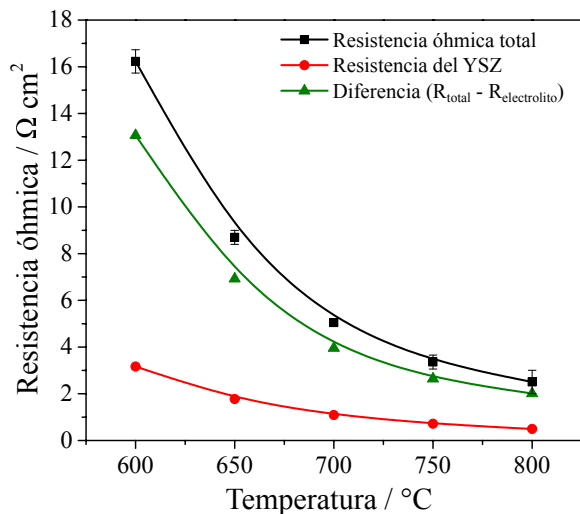


Figura 3.3.4: Curvas de resistencia óhmica total y del electrolito (YSZ) ponderada por el área transversal de los electrodos en función de la temperatura para una SOFC alimentada con hidrógeno humidificado.

### 3.4. Objetivos específicos del Trabajo de Memoria de Título

Para lograr el objetivo general de este trabajo de memoria (véase sección 1.4), se tomará como caso de estudio una SOFC conformada por un ánodo de CMO/YSZ, un electrolito de YSZ y un cátodo de LSM/YSZ. Los objetivos específicos de la memoria son:

- Realizar pruebas experimentales de polarización en la SOFC en estudio considerando alimentación de hidrógeno y gas de síntesis, que permitan determinar los parámetros cinéticos y de conductividad de la celda, para ambos tipos de alimentación mediante ajuste de parámetros.
- Plantear modelos matemáticos para una SOFC alimentada con hidrógeno y con gas de síntesis, considerando aspectos de diseño, de materiales, termodinámicos y cinéticos.
- Determinar parámetros cinéticos y de conductividad para la SOFC en estudio, para ambos tipos de alimentación mediante ajuste de parámetros a datos experimentales.
- Caracterizar la cinética de la SOFC en estudio, y establecer comparaciones con SOFC fabricadas con materiales convencionales.
- Identificar los principales parámetros que afectan la capacidad de generación de energía eléctrica del sistema.

# Capítulo 4

## Montaje experimental

Para efectuar la validación de los modelos matemáticos a formular, se utilizó un montaje experimental de una celda de combustible de óxido sólido (SOFC). Se fabricó una única celda para cada medición, debido a que el ensayo es destructivo, y cada ensayo se realizó en duplicado, es decir, se ejecutó paralelamente el mismo experimento en dos celdas fabricadas. Uno de los ensayos se realizó operando con hidrógeno como combustible y el otro operando con gas de síntesis (mezcla de  $H_2$  y  $CO$ ) como combustible. Estos ensayos experimentales permitieron generar las curvas de polarización de esta SOFC para el suministro de cada combustible. Los procedimientos experimentales consistieron, en términos generales, en la fabricación de las celdas, y en la posterior alimentación del combustible al ánodo, y aire seco al cátodo. Se conectó un potencióstato a la SOFC y se varió el voltaje aplicado a la celda, para medir la densidad de corriente generada.

En este capítulo, se entrega una descripción de las técnicas experimentales y equipos utilizados durante el trabajo de memoria, además de los protocolos de fabricación de las celdas de combustible y el procedimiento con que se efectuaron las mediciones electroquímicas.

### 4.1. Fabricación de nanopartículas de CMO

Se sintetizaron nanopartículas de CMO –con 10 % p/p de Mo– utilizando como precursores nitrato de cerio ( $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ , *Sigma-Aldrich*, 99 % de pureza) y heptamolibdato de amonio ( $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ , *Merck*, 99 % de pureza). Se utilizó ácido cítrico ( $C_6H_8O_7$ , *Sigma-Aldrich*, 99,5 % de pureza) como combustible y agente quelante.

Se disolvieron proporciones estequiométricas de precursores y ácido cítrico en agua desionizada, esto es: 30 mL de nitrato de cerio 0,889 M, 30 mL de heptamolibdato de amonio 0,032 M y 20 mL de ácido cítrico 0,704 M. Las soluciones de nitrato de cerio y ácido cítrico fueron mezcladas y agitadas por 20 minutos (a temperatura ambiente). Tras ello, la solución de heptamolibdato de amonio fue lentamente añadida a la mezcla y agitada por 1 hora. La solución obtenida se introdujo a un horno precalentado a 500 °C (en aire) por 10 minutos (en un horno *Brasimet K-400*) y se formó una espuma porosa. Esta espuma porosa fue triturada en un mortero obteniéndose un preparado de polvo. Para la determinación de la adecuada temperatura de calcinación y cristalinidad de este preparado de polvo, se tomó una muestra y se efectuó un análisis termogravimétrico y de difracción de rayos X. El preparado de polvo fue calcinado a la temperatura determinada por 2 horas y se obtuvieron las nanopartículas de CMO totalmente

cristalinas, que fueron nuevamente trituradas en un mortero. Finalmente, se estimó un diámetro medio de partículas de 17 nm, de acuerdo a los estándares ASTM [109].

## 4.2. Fabricación de celdas de combustible de óxido sólido

Se fabricaron dos SOFCs y cada una de ellas se utilizó para generar mediciones electroquímicas alimentando un combustible diferente al ánodo (hidrógeno o gas de síntesis). Para la fabricación de cada SOFC se utiliza como electrolito un disco comercial de circonita estabilizada con itria (YSZ) –con un 8 mol % de itria (8-YSZ)– de 20 mm de diámetro y espesor de 0,25 - 0,30 mm (*Fuel Cell Materials*), que confiere soporte físico al dispositivo. Este electrolito se pintó por ambas caras con pinturas de diferentes nanopartículas, que conforman finalmente el cátodo y el ánodo.

El cátodo consiste en un compósito de manganita de lantano dopada con estroncio y circonita estabilizada con itria (LSM/YSZ), donde el LSM contiene un 30 mol % de estroncio. El ánodo corresponde a un compósito de ceria dopada con molibdeno y circonita estabilizada con itria (CMO/YSZ), donde el CMO contiene un 10 mol % de molibdeno (CMO-10). Sobre cada electrodo se ubica una capa de colector de corriente, compuesta en el caso del cátodo de LSM comercial (30 mol % de estroncio), y en el caso del ánodo de CMO-10. Los colectores de corriente cumplen la función de mejorar el contacto entre cada electrodo y los interconectores, de manera de facilitar la movilidad de los electrones. Las especies gaseosas, iónicas y electrónicas son transportadas a lo largo de la dirección transversal (espesores) en la celda.

Las pinturas catódica y anódica fueron preparadas con un solvente orgánico (*organic carrier*) comercial basado en terpineol (*Fuel Cell Materials*). La proporción usada de nanopartículas (sólidos) respecto al solvente orgánico usada en la preparación de las pinturas de nanopartículas, fue mantenida en: 70 % p/p sólidos / 30 % p/p solvente orgánico. En la tabla 4.2.1 se resumen las cantidades de nanopartículas (sólidos) y solvente orgánico usadas en la preparación de las pinturas de nanopartículas. Para la preparación de estas pinturas, los polvos de nanopartículas (sólidos) fueron mezclados con el solvente orgánico y la mezcla fue agitada manualmente hasta obtener una pasta homogénea. Luego, estas pinturas fueron calentadas con agitación constante por 10 minutos a 50 °C. Finalmente, es requerido esperar a que las pinturas se enfríen hasta 25 °C.

Tabla 4.2.1: Descripción del contenido másico presente en las pinturas de nanopartículas para la fabricación de las celdas de combustible de óxido sólido.

Pintura	Función	Sólidos	Solvente orgánico / g
CMO	Colector de corriente anódico	2 g CMO	0,8571
CMO/YSZ	Compósito anódico	1 g CMO 1 g YSZ	0,8571
LSM	Colector de corriente catódico	2 g CMO	0,8571
LSM/YSZ	Compósito catódico	1 g CMO 1 g YSZ	0,8571

Para fabricar la pintura anódica de nanopartículas de CMO/YSZ, las partículas sintetizadas de CMO se trituran en un mortero y se mezclan con partículas de 8-YSZ del tamaño de submicrones (*Sigma Aldrich*, 99,9 % de pureza) en una razón másica de 1:1. La pintura catódica de nanopartículas de LSM/YSZ se adquiere ya fabricada (*Fuel Cell Materials*). En la figura 4.2.1 se esquematiza el procedimiento experimental para la preparación de las pinturas de nanopartículas de CMO/YSZ y de CMO. La composición de cada pintura se detalla en la tabla 4.2.1.

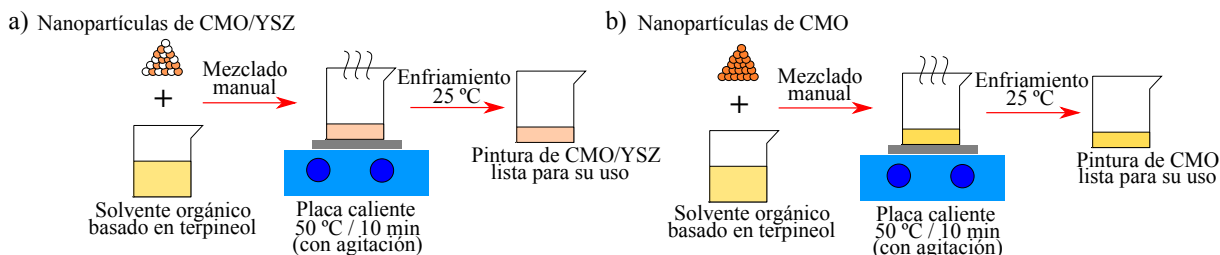


Figura 4.2.1: Procedimiento experimental para la fabricación de pinturas de nanopartículas de: a) CMO/YSZ y b) CMO [24].

Tras tener las pinturas ya preparadas, una primera capa de pintura de LSM/YSZ (material catódico) fue pintada en una de las caras del disco comercial de YSZ mediante *spin-coating*. La superficie pintada corresponde a una sección circular de  $1,54 \text{ cm}^2$  en el centro del disco (diámetro de 14 mm). Posteriormente, la pintura fue secada en una placa caliente por 1 hora a  $50 \text{ °C}$ . Luego de tener la primera capa de LSM/YSZ ya seca, una segunda capa de pintura de LSM fue pintada encima de la superficie de LSM/YSZ de la celda mediante *spin-coating*. La capa de LSM pintada fue posteriormente secada en una placa caliente por 1 hora a  $50 \text{ °C}$ .

Luego de tener las pinturas catódicas ya secas, el cátodo fue sinterizado en un horno tubular *Nabertherm LHTCT 01/16* a  $1.150 \text{ °C}$  por 3 horas con una velocidad de calentamiento y enfriamiento de  $3 \text{ °C min}^{-1}$ .

Tras disponer de la cara catódica de la celda ya preparada, se pintó una primera capa de CMO/YSZ (material anódico) en la cara opuesta al lado catódico del disco comercial de YSZ mediante *spin-coating*. La superficie pintada corresponde a la misma sección circular que la del cátodo ( $1,54 \text{ cm}^2$ ), en el centro del disco (diámetro de 14 mm). La pintura fue posteriormente secada en una placa caliente por 1 hora a  $50 \text{ °C}$ . Luego de tener la primera capa de CMO/YSZ ya seca, una segunda capa de pintura de CMO fue pintada sobre la superficie de CMO/YSZ de la celda mediante *spin-coating*. La capa de pintura de CMO fue posteriormente secada en una placa caliente por 1 hora a  $50 \text{ °C}$ .

Luego de tener las pinturas del ánodo ya secas, el ánodo fue sinterizado en un horno tubular *Nabertherm LHTCT 01/16* a  $1.100 \text{ °C}$  por 3 horas con una velocidad de calentamiento y enfriamiento de  $3 \text{ °C min}^{-1}$ .

En las figuras 4.2.2 a)-b) y 4.2.2 c) se muestran representaciones esquemáticas de las dimensiones de la celda y de las capas revestidas sobre la superficie de YSZ (esquema de sección transversal), respectivamente.

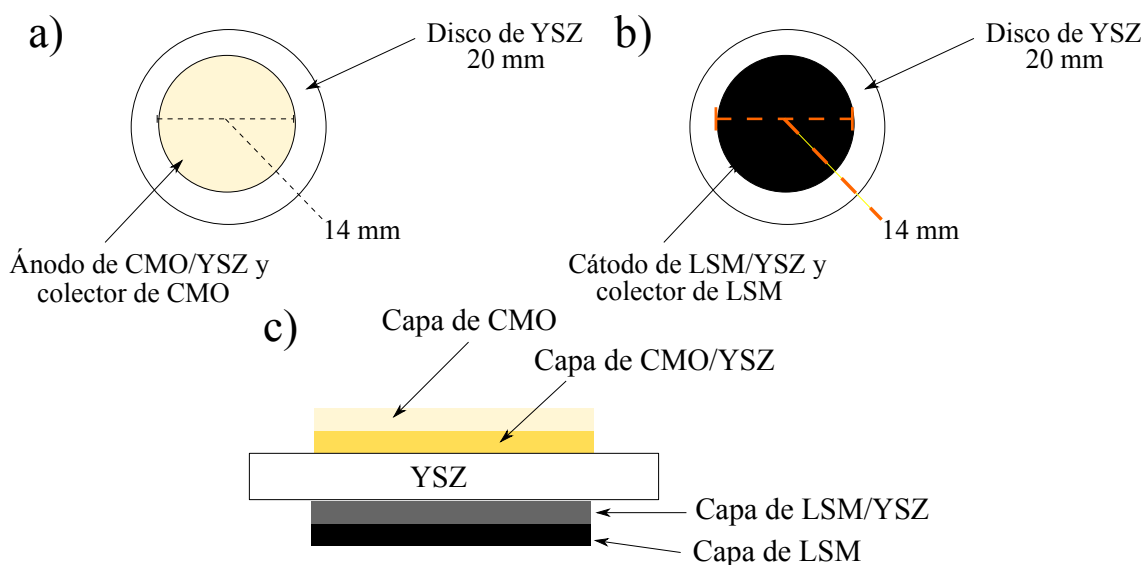


Figura 4.2.2: Representación esquemática de la geometría de la celda de combustible: a) dimensiones de la cara anódica, b) dimensiones de la cara catódica y c) esquema de la sección transversal de la celda de combustible [24].

En la figura 4.2.3 se muestra un diagrama con las etapas de fabricación de la celda de combustible y las condiciones experimentales respectivas.

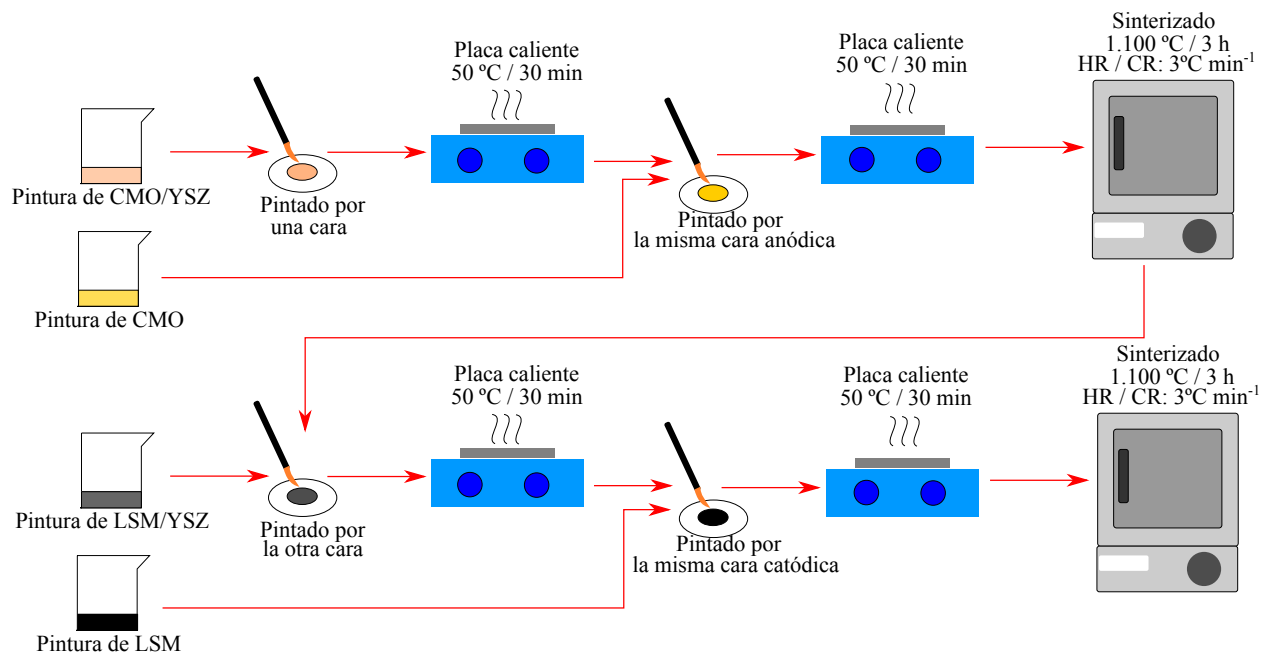


Figura 4.2.3: Procedimiento experimental para la fabricación de las celdas de combustible [24].

En la figura 4.2.4 se muestra una fotografía de la celda de combustible ya fabricada por ambas caras. Las dimensiones de la SOFC en estudio se reportan en la tabla 4.2.2, donde se muestra el detalle de los diámetros de cada disco y sus espesores relativos a la dirección transversal del flujo de especies. Para determinar los espesores de las capas, se realizó un corte de sección transversal a la SOFC y se analizó dicha sección mediante análisis SEM (*scanning electron microscope*).

Para establecer la diferenciación entre las distintas capas que forman cada electrodo, se ejecutó un análisis EDS (*energy-dispersive X-ray spectroscopy*). El análisis EDS permite determinar los elementos presentes en cada una de las capas, de manera de diferenciar si pertenecen al electrodo o al colector de corriente.

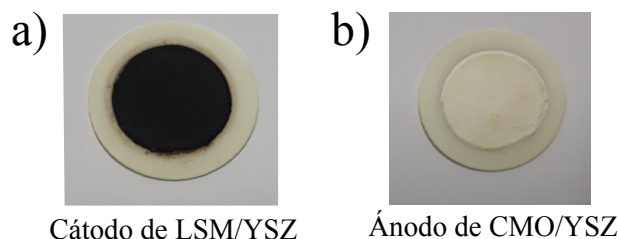


Figura 4.2.4: Fotografía de la celda de combustible de óxido sólido fabricada: a) cara catódica y b) cara anódica [24].

Tabla 4.2.2: Dimensiones de diámetro transversal y espesor de los componentes de la SOFC en estudio.

Componente	Díámetro transversal	Espesor
	$d_i / \text{mm}$	$\delta_i / \mu\text{m}$
Colector de corriente de LSM	14	8,47
Cátodo de LSM/YSZ	14	14,53
Electrolito de YSZ	20	250
Ánodo de CMO/YSZ	14	16,74
Colector de corriente de CMO	14	21,79

Sobre cada electrodo de la SOFC fabricada fue adherida una malla de platino (Pt), utilizando una pasta de Pt (*Fuel Cell Materials*). Esta malla cumple la función de colectar y transportar la corriente. La pasta de Pt fue posteriormente secada a 100 °C por 1 hora, con una velocidad de calentamiento de 3,5 °C min<sup>-1</sup>, y sinterizada a 1.100 °C por 4 horas en un horno *Nabertherm LHTCT 01/16*, con velocidades de enfriamiento y calentamiento de 1 °C min<sup>-1</sup>.

La SOFC fabricada fue posteriormente soportada en un tubo de alúmina (99,6 % p/p Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). La cara correspondiente al ánodo se situó mirando hacia el interior del tubo en contacto íntimo con una malla de platino y con cables interconectores. La celda se adhirió a uno de los extremos del tubo usando un cemento basado en alúmina (*Ceramabond 552, Aremco*) en un proceso de curado por 2 horas a temperatura ambiente. Tras el proceso de curado, se adhirió un crisol de alúmina, con una malla de platino y cables interconectores, sobre la cara catódica de la celda utilizando el mismo cemento basado en alúmina. Tras 2 horas de curado a temperatura ambiente, se aplicó un tratamiento térmico al cemento basado en alúmina a 94 °C por 2 horas, con una velocidad de calentamiento de 3,5 °C min<sup>-1</sup>, y luego a 260 °C por otras 2 horas, con velocidades de calentamiento y enfriamiento de 3,5 °C min<sup>-1</sup>, en un horno *Nabertherm RD 30/200/13*. Finalmente, el lado abierto del tubo de alúmina se selló con una tapa de acero inoxidable, que se conectó a las líneas de suministro de gases.



### 4.3. Mediciones electroquímicas

Para generar las curvas voltaje de celda-densidad de corriente ( $E-j$ ) y densidad de potencia de celda-densidad de corriente ( $P-j$ ), cada SOFC fabricada se ubica dentro de un horno tubular *Nabertherm RD 30/200/13*. Las mediciones electroquímicas se efectúan utilizando un potencióstato/galvanostato/ZRA *Gamry Reference 3000*. La función de este potencióstato es aplicar diferentes voltajes al sistema. Luego, la densidad de corriente generada por la celda para cada valor de voltaje aplicado permite obtener dichas curvas. En cada caso, se mide el voltaje de circuito abierto (OCV) durante 1 hora para corroborar la estabilidad de la celda de combustible.

Para la generación de las curvas experimentales de  $E-j$  y  $P-j$ , se suministra al ánodo un flujo de  $100 \text{ mL min}^{-1}$  de combustible humidificado (gas de síntesis o hidrógeno con un 3 % v/v de vapor de agua), mientras que al cátodo se alimenta un flujo de  $100 \text{ mL min}^{-1}$  de aire ultra puro. Las cámaras anódica y catódica se encuentran abiertas al ambiente, de manera que la presión total de operación en ambas cámaras es igual a 1 atm. Para el caso de hidrógeno humidificado, las condiciones de operación se muestran en la tabla 4.3.1.

Tabla 4.3.1: Condiciones de operación de la SOFC en estudio para el caso de alimentación de hidrógeno. La presión corresponde a la presión total establecida tanto en la cámara catódica como en la anódica. Las fracciones volumétricas de las especies corresponden a las de alimentación en la cámara anódica.

Parámetro	Símbolo	Magnitud	Unidades
Temperatura	$T$	800	°C
Presión	$P$	1	atm
Flujo de alimentación anódico	$\dot{V}$	100	$\text{mL min}^{-1}$
Flujo de alimentación catódico	$\dot{V}$	100	$\text{mL min}^{-1}$
Fracción volumétrica de $\text{H}_2(\text{g})$	$y_{\text{H}_2}$	0,97	–
Fracción volumétrica de $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	$y_{\text{H}_2\text{O}}$	0,03	–

Para el caso de la celda de combustible alimentada con gas de síntesis humidificado, las condiciones de operación se muestran en la tabla 4.3.2.

Tabla 4.3.2: Condiciones de operación de la SOFC en estudio para el caso de alimentación de gas de síntesis. La presión corresponde a la presión total establecida tanto en la cámara catódica como en la anódica. Las fracciones volumétricas de las especies corresponden a las de alimentación en la cámara anódica.

Parámetro	Símbolo	Magnitud	Unidades
Temperatura	$T$	800	°C
Presión	$P$	1	atm
Flujo de alimentación anódico	$\dot{V}$	100	$\text{mL min}^{-1}$
Flujo de alimentación catódico	$\dot{V}$	100	$\text{mL min}^{-1}$
Fracción volumétrica de $\text{H}_2(\text{g})$	$y_{\text{H}_2}$	0,485	–
Fracción volumétrica de $\text{CO}(\text{g})$	$y_{\text{CO}}$	0,485	–
Fracción volumétrica de $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	$y_{\text{H}_2\text{O}}$	0,03	–

# Capítulo 5

## Metodología

En este capítulo, se plantean los modelos matemáticos para simular la operación de las celdas de combustible de óxido sólido con diferentes combustibles de alimentación (hidrógeno y gas de síntesis) humidificados, junto con una breve descripción de los algoritmos de resolución a implementar. Estos modelos permiten describir la capacidad de generación de energía eléctrica de estos dispositivos y su aplicabilidad puede extenderse hacia una gran variedad de celdas de combustible, cuyo combustible de alimentación sea hidrógeno o gas de síntesis, en función de los materiales que se seleccionen.

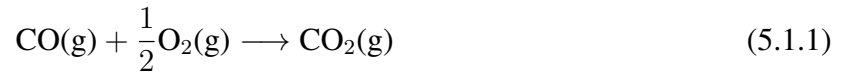
### 5.1. Modelo cero dimensional del sistema

En las siguientes subsecciones, se presenta la modelación matemática para una celda de combustible de óxido sólido alimentada con hidrógeno o gas de síntesis. El sistema sobre el cual se desarrolla el modelo corresponde al sistema experimental descrito en el capítulo 4, con sus condiciones y características. Para el caso del hidrógeno, la reacción global que tiene lugar corresponde a la descrita en la ecuación 1.3.3 y el número de electrones transferidos en el proceso es  $\nu_e = 2 \text{ mol-eq. mol}^{-1}$ . El modelo matemático corresponde a un modelo cero dimensional del sistema, donde, como se explica en el capítulo 2, el voltaje aplicado a la celda ( $\Delta E_{cell}$ ) se puede escribir en función del máximo voltaje termodinámico capaz de suministrar el sistema ( $\Delta E_{N,T}$ ) a las condiciones de operación, y de las pérdidas relacionadas a los aspectos cinéticos del modelo. Así, este voltaje de celda ( $\Delta E_{cell}$ ) se obtiene a partir de la ecuación 2.2.1.

Para establecer una comparación entre la operación de la SOFC en estudio con hidrógeno y SOFCs convencionales que operan con dicho combustible, se plantea un modelo para determinar las curvas de polarización en una SOFC con un ánodo de Ni/YSZ, un electrolito de YSZ y un cátodo de LSM/YSZ, considerando además un colector de corriente catódico de LSM. Se considera la misma geometría y dimensiones del sistema en estudio (figura 4.2.2 y tabla 4.2.2), pero en lugar de tener un ánodo de CMO/YSZ y un colector de corriente anódico de CMO, se tiene sólo un ánodo de Ni/YSZ, cuya extensión corresponde a la suma de los espesores de la capa de CMO/YSZ y la de CMO del caso de estudio (38,53  $\mu\text{m}$ , véase tabla 4.2.2), para tener consistencia con la extensión de la TPB en ambos casos. El voltaje de celda se determina a partir de la ecuación general del modelo cero dimensional (ecuación 2.2.1), que depende del voltaje de equilibrio del sistema, los sobrepotenciales de activación, los sobrepotenciales de concentración y las pérdidas

óhmicas. Para el desarrollo del modelo, se replican las mismas condiciones (tabla 4.3.1).

Para el caso particular del sistema en estudio (ánodo de CMO/YSZ) con alimentación de gas de síntesis humidificado, existen dos reacciones globales competitivas que tienen lugar en el sistema. Estas corresponden a la reacción descrita en la ecuación 1.3.3, en que el  $H_2$  se oxida en presencia de  $O_2$  para formar  $H_2O$ , y a la reacción descrita en la ecuación 5.1.1, en que el  $CO$  se oxida en presencia de  $O_2$  para formar  $CO_2$ . Para ambos casos, el número de electrones transferidos en el proceso es  $\nu_e = 2 \text{ mol-eq. mol}^{-1}$ .



En el caso del sistema de alimentación con gas de síntesis, la ecuación 5.1.2 permite determinar el voltaje de celda en función del voltaje de equilibrio y las pérdidas de voltaje del sistema prescindiendo de los sobrepotenciales de concentración en ambos electrodos. Las razones que justifican la eliminación de estos términos de la ecuación 2.2.1 se sustentan en los resultados de la simulación del modelo matemático del sistema que opera con hidrógeno como combustible y se explica en el capítulo 6.

$$\Delta E_{cell} = \Delta E_{N,T} - |\eta_{ca,O_2}^{act}(j)| - \eta_{an,H_2}^{act}(j) - \eta_{an,CO}^{act}(j) - \Delta \varphi_{total}^{IR}(j) \quad (5.1.2)$$

En la ecuación 5.1.2  $\eta_{k,i}^{act}$  corresponde al sobrepotencial de activación asociado a la reacción de reducción u oxidación de la especie  $i$  ( $i = O_2, H_2, CO$ ) que tiene lugar en el electrodo  $k$  ( $k = ca, an$ ).

## 5.1.1. Voltaje de equilibrio y eficiencia termodinámica

### 5.1.1.1. Voltaje de equilibrio para alimentación de hidrógeno

El voltaje de equilibrio del sistema corresponde a la diferencia de potenciales de Nernst ( $\Delta E_{N,T}$ ) a las condiciones de operación. En base a los fundamentos entregados en la subsección 2.1.5, se toma como supuesto que las presiones parciales que alcanzan las especies gaseosas (combustible y oxidante) en estado estacionario en el seno del gas se condicen con las fracciones de alimentación tanto de combustible como de oxidante. Este supuesto se justifica por cuanto el flujo de alimentación tanto de combustible como de oxidante al sistema ( $100 \text{ mL min}^{-1}$ ) es relativamente alto, de manera que la diferencia de presiones que pueda establecerse en el seno del gas producto de la reacción electroquímica es rápidamente compensada por el suministro de especies y en estado estacionario permanecen invariantes. Finalmente, considerando que los gases son ideales y que los coeficientes de fugacidad de todas las especies son unitarios ( $\phi_{f,i} \approx 1$ ), es razonable suponer que la actividad de cada especie en el seno del gas, tanto en la cámara anódica como catódica, corresponde matemáticamente al valor de su presión parcial, como se explica en la subsección 2.1.5. Así, para una SOFC que opera con hidrógeno como combustible, el voltaje de equilibrio del sistema se calcula a partir de la ecuación:

$$\Delta E_{N,T} = \Delta E_{rev,T} + \frac{RT}{\nu_e F} \ln \left( \frac{(p_{H_2}^{bulk}) (p_{O_2}^{bulk})^{1/2}}{(p_{H_2O}^{bulk})} \right) \quad (5.1.3)$$

de manera que las presiones parciales de las especies en el seno del gas corresponden a:

$$p_{\text{O}_2}^{bulk} = y_{\text{O}_2} P \quad (5.1.4)$$

$$p_{\text{H}_2}^{bulk} = y_{\text{H}_2} P \quad (5.1.5)$$

$$p_{\text{H}_2\text{O}}^{bulk} = y_{\text{H}_2\text{O}} P \quad (5.1.6)$$

### 5.1.1.2. Voltaje de equilibrio para alimentación de gas de síntesis

Para el caso del sistema alimentado con gas de síntesis, se consideran los mismos supuestos mencionados anteriormente respecto a las actividades de las especies. Existen dos reacciones globales competitivas (ecuación 1.3.3 y ecuación 5.1.1), de manera que existen dos diferencias de potenciales de Nernst asociadas a cada proceso global. Así, es necesario definir un modelo que permita definir un único voltaje de equilibrio para el sistema, teniendo en consideración la selectividad que presenta el oxígeno para oxidar uno u otro combustible ( $\text{H}_2$  o  $\text{CO}$ ). Se define un modelo para el voltaje de equilibrio del sistema ( $\Delta E_{N,T}$ ) utilizando fundamentos de cinética y balances de masa, cuya derivación en detalle se encuentra en el apéndice C.3. El modelo toma en consideración la utilización de combustible asociada a  $\text{H}_2$  y a  $\text{CO}$ , y la selectividad de la reacción de oxidación de  $\text{H}_2$ . Estos parámetros permiten establecer el grado de avance de reacción y la distribución de presiones de cada combustible, para determinar así las presiones parciales de ellos en el seno del gas anódico. Al utilizar el modelo propuesto, es posible determinar el voltaje de equilibrio del sistema global mediante la ecuación:

$$\Delta E_{N,T} = \Delta E_{rev,T} + \frac{RT}{\nu_e F} \ln \left( \frac{(p_{\text{H}_2}^{bulk})^{S_{\text{H}_2}} (p_{\text{CO}}^{bulk})^{1-S_{\text{H}_2}} (p_{\text{O}_2}^{bulk})^{1/2}}{(p_{\text{H}_2\text{O}}^{bulk})^{S_{\text{H}_2}} (p_{\text{CO}_2}^{bulk})^{1-S_{\text{H}_2}}} \right) \quad (5.1.7)$$

donde  $S_{\text{H}_2}$  es la selectividad asociada a la reacción global 1.3.3 para la oxidación de  $\text{H}_2$  con respecto a la oxidación de ambos combustibles. La presión parcial de oxígeno en el seno del gas ( $p_{\text{O}_2}^{bulk}$ ) se determina a partir de la ecuación 5.1.4. Las presiones parciales de las especies presentes en el seno del gas anódico se obtienen mediante balances de masa (véase apéndice C.3) y corresponden a:

$$p_{\text{H}_2}^{bulk} = p_{\text{H}_2}^{in} - X_{\text{H}_2} S_{\text{H}_2} p_{\text{H}_2}^{in} \quad (5.1.8)$$

$$p_{\text{CO}}^{bulk} = p_{\text{CO}}^{in} - X_{\text{CO}} (1 - S_{\text{H}_2}) p_{\text{CO}}^{in} \quad (5.1.9)$$

$$p_{\text{H}_2\text{O}}^{bulk} = p_{\text{H}_2\text{O}}^{in} + X_{\text{H}_2} S_{\text{H}_2} p_{\text{H}_2}^{in} \quad (5.1.10)$$

$$p_{\text{CO}_2}^{bulk} = X_{\text{CO}} (1 - S_{\text{H}_2}) p_{\text{CO}}^{in} \quad (5.1.11)$$

donde  $X_{\text{H}_2}$  y  $X_{\text{CO}}$  son las utilizaciones o conversiones de los combustibles  $\text{H}_2$  y  $\text{CO}$ , respectivamente. Las presiones  $p_i^{in}$  corresponden a la presión parcial de la especie  $i$  ( $i = \text{H}_2, \text{CO}, \text{H}_2\text{O}$ ) en el flujo de alimentación de gas de síntesis, y se obtienen a partir de las ecuaciones:

$$p_{\text{H}_2}^{in} = y_{\text{H}_2} P \quad (5.1.12)$$

$$p_{\text{CO}}^{\text{in}} = y_{\text{CO}}P \quad (5.1.13)$$

$$p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{in}} = y_{\text{H}_2\text{O}}P \quad (5.1.14)$$

La diferencia de potenciales reversibles asociada al sistema electroquímico a la temperatura de operación ( $\Delta E_{rev,T}$ ) puede expresarse en función de las selectividades de los combustibles a partir de la ecuación:

$$\Delta E_{rev,T} = S_{\text{H}_2} \Delta E_{rev,T}^{\text{H}_2} + (1 - S_{\text{H}_2}) \Delta E_{rev,T}^{\text{CO}} \quad (5.1.15)$$

donde  $\Delta E_{rev,T}^{\text{H}_2}$  y  $\Delta E_{rev,T}^{\text{CO}}$  son las diferencias de potencial reversible asociadas a las reacciones globales de consumo de  $\text{H}_2$  (ecuación 1.3.3) y  $\text{CO}$  (ecuación 5.1.1), respectivamente. Los valores para  $\Delta E_{rev,T}^{\text{H}_2}$  y  $\Delta E_{rev,T}^{\text{CO}}$  a la temperatura de operación del sistema (800 °C) corresponden a 0,976 V y 0,981 V, respectivamente. Los datos termodinámicos de las especies  $\text{O}_2(\text{g})$ ,  $\text{H}_2(\text{g})$ ,  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  y  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  [168], que se utilizan para determinar dichos valores de voltaje reversible se presentan en el apéndice A y el ejemplo de código usado para implementar los cálculos se presenta en el apéndice D.2.

Al suponer que tanto la selectividad para el consumo de  $\text{H}_2$  como las conversiones asociadas al consumo de  $\text{H}_2$  y de  $\text{CO}$  en el equilibrio ( $j = 0$ ) son función de la temperatura, y que todos estos parámetros siguen una relación de tipo Arrhenius (véase explicación en apéndice C.3) con respecto a la temperatura, se tiene que:

$$S_{\text{H}_2} = A_{S_{\text{H}_2}} \exp\left(-\frac{E_{S_{\text{H}_2}}}{RT}\right) \quad (5.1.16)$$

$$X_{\text{H}_2} = A_{X_{\text{H}_2}} \exp\left(-\frac{E_{X_{\text{H}_2}}}{RT}\right) \quad (5.1.17)$$

$$X_{\text{CO}} = A_{X_{\text{CO}}} \exp\left(-\frac{E_{X_{\text{CO}}}}{RT}\right) \quad (5.1.18)$$

donde  $A_{S_{\text{H}_2}}$ ,  $A_{X_{\text{H}_2}}$  y  $A_{X_{\text{CO}}}$  son factores preexponenciales, y  $E_{S_{\text{H}_2}}$ ,  $E_{X_{\text{H}_2}}$  y  $E_{X_{\text{CO}}}$  corresponden a energías de activación.

Para determinar los valores de los parámetros de Arrhenius (factores preexponenciales y energías de activación) asociados a cada indicador de desempeño (selectividad y conversiones), se efectúa un experimento en que se mide el voltaje de celda en condiciones de circuito abierto ( $j = 0$ ) para diferentes temperaturas. La tabla de datos experimentales se encuentra en el apéndice C.3. Luego, mediante un proceso de ajuste de parámetros a estos datos, se obtienen los valores de los factores preexponenciales y energías de activación requeridos para determinar el voltaje de equilibrio del sistema ( $\Delta E_{N,T}$ ). En la figura 5.1.1 se muestran los resultados del modelo ajustado junto con sus datos experimentales, y los valores de los parámetros se reportan en la tabla 5.1.1.

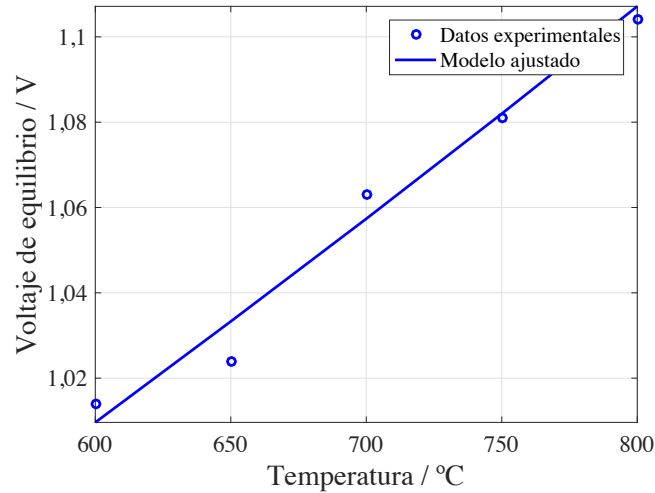


Figura 5.1.1: Voltaje de circuito abierto experimental y de equilibrio ajustado para la SOFC con combustible gas de síntesis en función de la temperatura.

Tabla 5.1.1: Constantes de Arrhenius asociadas a la selectividad del consumo de  $H_2$ , a la utilización de  $H_2$  y a la utilización de  $CO$  para la SOFC en estudio determinadas mediante ajuste de parámetros.

Símbolo	Magnitud	Unidades
$A_{S_{H_2}}$	5,542	–
$E_{S_{H_2}}$	21.592	$J mol^{-1}$
$A_{X_{H_2}}$	2,913	–
$E_{X_{H_2}}$	18.995	$J mol^{-1}$
$A_{X_{CO}}$	6,075	–
$E_{X_{CO}}$	26.269	$J mol^{-1}$

Considerando los valores de los parámetros reportados en la tabla 5.1.1, es posible determinar la selectividad de la oxidación de hidrógeno ( $S_{H_2}$ ), la utilización de hidrógeno ( $X_{H_2}$ ) y la utilización de monóxido de carbono ( $X_{CO}$ ) a partir de las ecuaciones 5.1.16, 5.1.17 y 5.1.18, respectivamente, en función de la temperatura. La tabla 5.1.2 muestra los valores de estos parámetros de desempeño para la temperatura de operación de la celda de combustible (800 °C).

Tabla 5.1.2: Indicadores de desempeño de reacción a 800 °C para una SOFC con combustible gas de síntesis.

Símbolo	Magnitud	Unidades
$S_{H_2}$	0,493	–
$X_{H_2}$	0,347	–
$X_{CO}$	0,320	–

La diferencia de potenciales de Nernst para la reacción 1.3.3 ( $\Delta E_{N,H_2}$ ) y para la reacción 5.1.1 ( $\Delta E_{N,CO}$ ) en función de la temperatura, se encuentra a partir las respectivas ecuaciones:

$$\Delta E_{N,H_2} = \Delta E_{rev,H_2} + \frac{RT}{\nu_e F} \ln \left( \frac{(p_{H_2}^{bulk}) (p_{O_2}^{bulk})^{1/2}}{(p_{H_2O}^{bulk})} \right) \quad (5.1.19)$$

$$\Delta E_{N,CO} = \Delta E_{rev,CO} + \frac{RT}{\nu_e F} \ln \left( \frac{(p_{CO}^{bulk}) (p_{O_2}^{bulk})^{1/2}}{(p_{CO_2}^{bulk})} \right) \quad (5.1.20)$$

La eficiencia termodinámica ( $\Phi_{elec}^{th}$ ) del sistema depende netamente de las reacciones involucradas que se describen en la ecuación 1.3.3. Así, utilizando la ecuación 2.1.17, se tiene que la eficiencia termodinámica de este sistema a la temperatura de operación (800 °C) en que se oxida únicamente hidrógeno es  $\Phi_{elec,H_2}^{th} = 0,758$ .

Utilizando la definición de eficiencia termodinámica planteada en la ecuación 2.1.17 para la reacción 1.3.3 ( $\Phi_{elec,H_2}^{th}$ ) y para la reacción 5.1.1 ( $\Phi_{elec,H_2}^{th}$ ), es posible plantear los valores de las eficiencias termodinámicas respectivas en función de la temperatura. La figura 5.1.2 muestra el valor de las diferencias de potenciales de Nernst y las eficiencias termodinámicas teóricas asociadas a cada reacción competitiva del sistema global en estudio. Los valores para  $\Delta E_{N,H_2}$  y  $\Delta E_{rev,CO}$  a la temperatura de operación del sistema (800 °C) corresponden a 0,998 V y 1,021 V, respectivamente. Además, a esta misma temperatura se observa que la eficiencia termodinámica asociada a la conversión de hidrógeno es  $\Phi_{elec,H_2}^{th} = 0,758$ , mientras que la eficiencia termodinámica asociada a la conversión de monóxido de carbono es  $\Phi_{elec,CO}^{th} = 0,671$ . Los datos termodinámicos de las especies  $O_2(g)$ ,  $H_2(g)$ ,  $H_2O(l)$  y  $H_2O(g)$  [168], que se utilizan para determinar las eficiencias termodinámicas se presentan en el apéndice A y los ejemplos de código usados para implementar los cálculos se presentan en el apéndice D.2 y D.6.

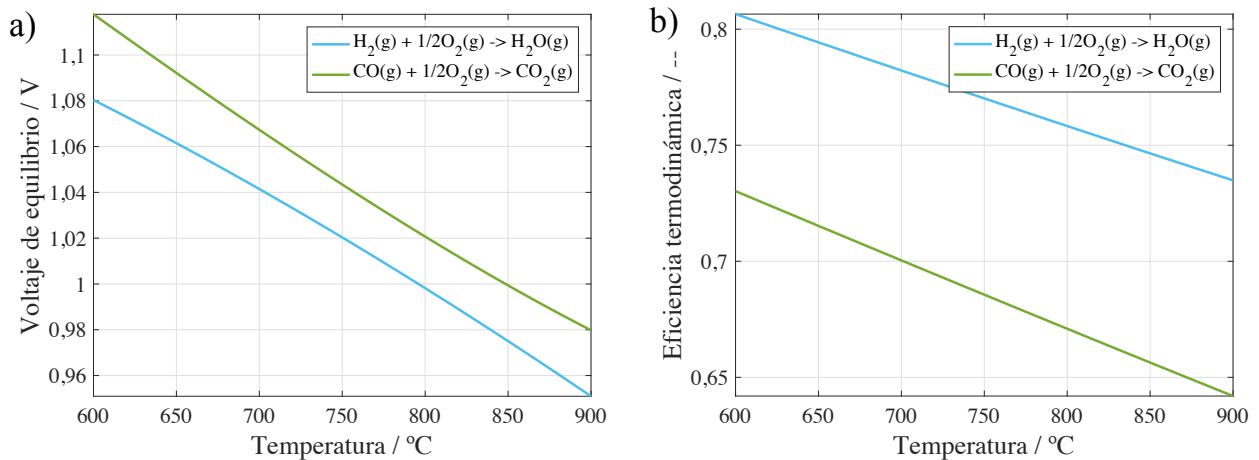


Figura 5.1.2: Curvas termodinámicas asociadas a cada reacción global competitiva para la SOFC con combustible gas de síntesis en estudio. a) Voltajes de equilibrio. b) Eficiencias termodinámicas.

Al analizar la información que entrega la figura 5.1.2, se desprende que la fuerza electromotriz que es capaz de aportar la reacción de conversión de CO es siempre mayor que la que puede aportar la conversión de  $H_2$ , a pesar de que el porcentaje de energía que puede aportar esta última respecto a su total de energía termodinámicamente disponible sea mayor que el que puede aportar la conversión de CO. Esto se debe a que, al traducir la magnitud de energía química que aporta la conversión de CO en un voltaje para la celda, en términos nominales supera la magnitud de energía química que puede suministrar la conversión de  $H_2$ .

En la figura 5.1.2, se observa que las curvas distan de un comportamiento lineal, debido a que para cada temperatura, las presiones parciales de las especies en el seno del gas varían según se modifique la selectividad del sistema y las conversiones de cada combustible, cuyo comportamiento respecto a la temperatura se supone que sigue una tendencia de tipo Arrhenius, según el planteamiento del modelo ya descrito. No obstante, estas curvas no llegan a intersectarse debido a la naturaleza química de las especies. Lo anterior es propiciado por las diferencias que presentan los calores específicos de las especies que diferencian a cada reacción entre reactantes y productos, como por ejemplo, el vapor de agua con respecto al dióxido de carbono, donde se observa una brecha constante entre dichos valores para un rango de temperatura entre 600 °C y 800 °C. En la tabla 5.1.3 se aprecian los valores de los calores específicos de las especies involucradas a la temperatura de operación (800 °C), donde se observa que el calor específico del CO<sub>2</sub>(g) (55,129 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>) es un 30,7 % mayor que el calor específico del H<sub>2</sub>O(g) (42,191 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>).

Tabla 5.1.3: Calores específicos de especies químicas a 800 °C de temperatura.

Especie	Calor específico / J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
O <sub>2</sub> (g)	35,186
H <sub>2</sub> (g)	30,474
CO(g)	33,592
H <sub>2</sub> O(g)	42,191
CO <sub>2</sub> (g)	55,129

Con respecto a las eficiencias termodinámicas apreciadas en la figura 5.1.2 en función de la temperatura, además de presentarse un valor mayor para la conversión de H<sub>2</sub>, se observa un comportamiento prácticamente lineal en la curva asociada a cada reacción. Esto se debe a que no existe dependencia de las presiones parciales en el seno del gas, y por ende, no depende de las selectividades o conversiones de los combustibles, sino que sólo depende de los datos termodinámicos de las especies participantes. Al analizar la definición de eficiencia termodinámica a partir de la ecuación 2.1.17, esta puede reescribirse de la forma:

$$\Phi_{elec}^{th} = 1 - T \frac{\Delta S_T}{\Delta H_T} \quad (5.1.21)$$

Teniendo en cuenta el dominio de temperaturas en estudio, se desprende que el término  $\Delta S_T/\Delta H_T$  permanece prácticamente constante, como se puede observar en la tabla 5.1.4 tanto para la reacción 1.3.3 como para la reacción 5.1.1. Luego, al considerar esto en la ecuación 5.1.21 se verifica el comportamiento observado para ambas curvas, donde no se intersectan entre sí.

## 5.1.2. Sobrepotencial de activación catódico

### 5.1.2.1. Reducción electroquímica de oxígeno sobre LSM/YSZ

El material con que está fabricado el cátodo del sistema en estudio corresponde a un compuesto de LSM/YSZ. Así, la reacción de reducción de oxígeno está descrita por la ecuación 3.3.1 y la cinética asociada a este proceso está dada por la relación de Butler–Volmer entregada en la ecuación 3.3.4. De acuerdo con valores reportados por Zhu *et al.*, los factores de simetría anódicos



Tabla 5.1.4: Valores de  $\Delta S_T/\Delta H_T$  para diferentes temperaturas de operación asociados a diferentes reacciones.

Temperatura / °C	$\Delta S_T/\Delta H_T$ para reacción 1.3.3 / $10^{-4}\text{K}^{-1}$	$\Delta S_T/\Delta H_T$ para reacción 5.1.1 / $10^{-4}\text{K}^{-1}$
600	2,216	3,090
700	2,238	3,079
800	2,253	3,066
900	2,260	3,052

y catódicos asociados a la etapa limitante del mecanismo que describe la reacción 3.3.1 son iguales y tienen un valor de 0,5 [139]:

$$\beta_{ca}^{ca} = \beta_{ca}^{an} = 0,5 \quad (5.1.22)$$

Al reemplazar los valores para los factores de simetría en la ecuación 3.3.4, es posible hallar una forma analítica cerrada para el sobrepotencial de activación catódico asociada a la reducción de oxígeno sobre LSM/YSZ. Esta relación es:

$$\eta_{ca}^{act} = \frac{2RT}{F} \sinh^{-1} \left( \frac{j}{2j_{0,O_2}} \right) \quad (5.1.23)$$

La densidad de corriente de intercambio  $j_{0,O_2}$  se rige por la ecuación 3.3.5 junto con las ecuaciones 3.3.6 y 3.3.7, que dependen de los parámetros de Arrhenius  $A_{O_2}$ ,  $E_{O_2}$ ,  $A_{O_2}^{des}$  y  $E_{O_2}^{des}$ . Si bien, Zhu *et al.* reportan que los valores de  $E_{O_2}$  y  $A_{O_2}$  no se consideran reproducibles en la práctica, en el desarrollo de este modelo se toma como supuesto que estos parámetros toman los valores reportados por Janardhanan y Deutschmann [169], y se espera que no difieran mayormente entre sí bajo el caso que exista una razonable reproducibilidad en las técnicas experimentales de fabricación de la SOFC. Finalmente, los valores que se consideran en el sistema en estudio para los parámetros de Arrhenius que gobiernan la densidad de corriente de intercambio  $j_{0,O_2}$  se muestran en la tabla 5.1.5.

Tabla 5.1.5: Parámetros de Arrhenius para la densidad de corriente de intercambio asociada a la reducción de oxígeno en el cátodo de LSM/YSZ.

Símbolo	Magnitud	Unidades	Referencia
$A_{O_2}$	$5,19 \cdot 10^8$	$\text{A m}^{-2}$	Janardhanan y Deutschmann, 2006 [169]
$E_{O_2}$	88.600	$\text{J mol}^{-1}$	Janardhanan y Deutschmann, 2006 [169]
$A_{O_2}^{des}$	$4,90 \cdot 10^8$	atm	Zhu <i>et al.</i> , 2005 [139]
$E_{O_2}^{des}$	200.000	$\text{J mol}^{-1}$	Zhu <i>et al.</i> , 2005 [139]

El modelo presentado en esta subsección es válido para todos los casos a simular, es decir, para una SOFC con hidrógeno o gas de síntesis como combustible, independiente del material anódico escogido.

### 5.1.3. Sobrepotencial de activación anódico

#### 5.1.3.1. Oxidación electroquímica de hidrógeno sobre Ni/YSZ

Para el caso de oxidación electroquímica de hidrógeno sobre Ni/YSZ, el sobrepotencial de activación anódico está determinado por la relación de Butler–Volmer asimétrica presentada en la ecuación 3.3.14, considerando factores de simetría idénticos ( $\beta_{an}^{an} = \beta_{an}^{ca} = 0,5$ ). La densidad de corriente de intercambio  $j_{0,H_2}$  se determina a partir de la ecuación 3.3.15, donde los parámetros  $j_{H_2}^*$  y  $p_{H_2}^*$  están dados por las relaciones de tipo Arrhenius presentadas en las ecuaciones 3.3.16 y 3.3.19, respectivamente. Se toma como supuesto que el material de referencia para esta SOFC guarda las mismas características que las del material presente en el estudio realizado por Janardhanan y Deutschmann [169], en términos de su actividad electrocatalítica. Así, los valores para las constantes de Arrhenius asociadas a los parámetros  $j_{H_2}^*$  y  $p_{H_2}^*$  se reportan en la tabla 5.1.6.

Tabla 5.1.6: Parámetros de Arrhenius para la densidad de corriente de intercambio asociada a la oxidación de hidrógeno en un ánodo de Ni/YSZ.

Símbolo	Magnitud	Unidades	Referencia
$A_{H_2}$	$2,07 \cdot 10^9$	$A m^{-2}$	Janardhanan y Deutschmann, 2006 [169]
$E_{H_2}$	87.800	$J mol^{-1}$	Janardhanan y Deutschmann, 2006 [169]
$A_{H_2}^{des}$	$3,88 \cdot 10^9$	$atm K^{-0,5}$	Zhu <i>et al.</i> , 2005 [139]
$E_{H_2}^{des}$	88.120	$J mol^{-1}$	Zhu <i>et al.</i> , 2005 [139]

#### 5.1.3.2. Oxidación electroquímica de hidrógeno sobre CMO/YSZ

Debido a que no se han encontrado estudios respecto al mecanismo de electrooxidación de hidrógeno sobre ánodos basados en ceria dopada con molibdeno (CMO), para poder derivar un modelo cinético para el caso de estudio, que permita hallar una relación para el sobrepotencial de activación anódico, es necesario tomar algunos supuestos razonables.

Como se explica en la subsección 3.1.3, las propiedades y naturaleza química de la ceria dopada con samaria (SDC) guardan una serie de similitudes con la ceria dopada con molibdeno (CMO). En la subsección 3.3.2 se entrega una descripción detallada del mecanismo de oxidación electroquímica de hidrógeno sobre Cu/SDC descrito por Zheng *et al.* [154]. Debido a que el Cu/SDC es el material de naturaleza y propiedades más similares al CMO cuyo mecanismo electrooxidativo de hidrógeno sobre este es conocido, es razonable suponer que la oxidación de hidrógeno sobre CMO ocurre de forma análoga a como ocurre sobre Cu/SDC. Como el CMO es conductor mixto electrónico e iónico (MIEC), se supone que este material es responsable del transporte de especies iónicas en la frontera de triple fase (TPB). Además, como el Mo es la fase metálica del CMO, se supone que esta especie es la encargada de transportar los electrones en la TPB, ya que su alta conductividad electrónica atribuida a su carácter metálico así lo permite. Si bien es cierto que el ánodo consta de un compuesto de CMO/YSZ, donde el YSZ también es capaz de transportar iones, por simplicidad se describe la oxidación de hidrógeno sólo en términos de CMO como transportador iónico, pero teniendo en cuenta que el YSZ también puede cumplir dicha función, es decir, la fase (CMO) puede ser indistintamente reemplazada por (YSZ). Así, la

reacción global de oxidación electroquímica de hidrógeno está dada por la ecuación:



Bajo los supuestos explicados anteriormente, el mecanismo propuesto de electrooxidación de hidrógeno mediante el cual ocurre la reacción 5.1.24 consiste en cinco etapas elementales. Así, las etapas de este mecanismo son:

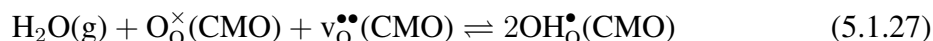
1. Adsorción/desorción de  $\text{H}_2$  en la superficie de Mo:



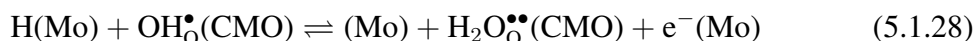
2. Disociación y migración de  $\text{H}_2$  hacia la frontera de triple fase:



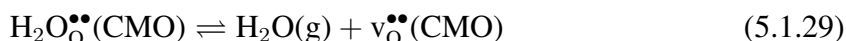
3. Disociación de  $\text{H}_2\text{O}$  en la frontera de triple fase:



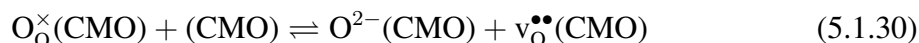
4. Transferencia de carga en la frontera de triple fase:



5. Desorción/adsorción de  $\text{H}_2\text{O}$  en la superficie de CMO:



6. Transferencia de iones  $\text{O}^{2-}$  entre el seno y la superficie de CMO:



Al suponer que la etapa limitante del mecanismo es la reacción 5.1.28, al igual que como ocurre sobre Cu/SDC, es posible obtener el modelo cinético que describe la densidad de corriente del sistema en función del sobrepotencial de activación anódico. La derivación en detalle de este modelo se explica en el apéndice B.3. Luego, la cinética de oxidación de hidrógeno sobre CMO obedece a una ecuación de tipo Butler–Volmer, esta es:

$$j = j_{0,\text{H}_2} \left( \exp \left( \frac{\beta_{an}^{an} F \eta_{an}^{act}}{RT} \right) - \exp \left( -\frac{\beta_{an}^{ca} F \eta_{an}^{act}}{RT} \right) \right) \quad (5.1.31)$$

Considerando que los factores de simetría anódicos y catódicos asociados a la etapa limitante de este mecanismo electrooxidativo de hidrógeno son iguales y tienen un valor de 0,5 [139], se tiene que se cumple la ecuación 5.1.22 ( $\beta_{an}^{an} = \beta_{an}^{ca} = 0,5$ ). Luego, es posible hallar una forma cerrada para el sobrepotencial de activación anódico en función de la densidad de corriente de operación. Esta es:

$$\eta_{an}^{act} = \frac{2RT}{F} \sinh^{-1} \left( \frac{j}{2j_{0,\text{H}_2}} \right) \quad (5.1.32)$$

donde la densidad de corriente de intercambio  $j_{0,H_2}$  está definida por la ecuación:

$$j_{0,H_2} = j_{H_2}^* \frac{(p_{H_2}^{bulk}/p_{H_2}^*)^{\beta_{an}^{ca}/2} (p_{H_2O}^{bulk})^{1-\beta_{an}^{ca}/2}}{1 + (p_{H_2}^{bulk}/p_{H_2}^*)^{1/2}} \quad (5.1.33)$$

Suponiendo que todas las constantes cinéticas y de equilibrio asociadas al mecanismo de electrooxidación siguen una relación de tipo Arrhenius con respecto a la temperatura, es posible escribir los parámetros  $j_{H_2}^*$  y  $p_{H_2}^*$  en función de constantes de Arrhenius como sigue:

$$j_{H_2}^* = A_{H_2} \exp\left(-\frac{E_{H_2}}{RT}\right) \quad (5.1.34)$$

$$p_{H_2}^* = A_{H_2}^{des} \exp\left(-\frac{E_{H_2}^{des}}{RT}\right) \quad (5.1.35)$$

donde  $A_{H_2}$  y  $A_{H_2}^{des}$  son factores preexponenciales, y  $E_{H_2}$  y  $E_{H_2}^{des}$  son energías de activación, que se corresponden con el material anódico y las condiciones de operación de la celda.

Puesto que en el sistema en estudio alimentado con hidrógeno como combustible, en los datos experimentales la temperatura y la presión son parámetros de operación constantes, la densidad de corriente de intercambio anódica  $j_{0,H_2}$  es una constante y corresponde a un parámetro de ajuste del modelo para este combustible ( $H_2$ ) considerando un ánodo de CMO/YSZ. Para obtener una adivinanza inicial a este parámetro de ajuste, se utilizan los valores que se resumen en la tabla 5.1.7. Para los parámetros de Arrhenius relacionados con  $j_{H_2}^*$  se utilizan los parámetros reportados para la oxidación de hidrógeno sobre Ni/YSZ. Para los parámetros de Arrhenius relacionados con  $p_{H_2}^*$  se utilizan los parámetros reportados para la reducción de oxígeno sobre LSM/YSZ, puesto que el comportamiento de tipo Arrhenius es más similar a la desorción de oxígeno sobre un cátodo de LSM/YSZ que a la desorción de hidrógeno sobre un ánodo de Ni/YSZ donde existe una dependencia distinta de la temperatura con parámetros de superficie involucrados como la densidad de sitios superficiales sobre Ni y el coeficiente de adherencia del  $H_2$  [154].

Tabla 5.1.7: Adivinanzas iniciales para parámetros de Arrhenius para la estimación inicial de la densidad de corriente de intercambio asociada a la oxidación de hidrógeno en el ánodo de CMO/YSZ ( $j_{0,H_2}$ ).

Símbolo	Adivinanza inicial	Magnitud	Unidades
$A_{H_2}$	$A_{H_2}$ sobre Ni/YSZ [169]	$2,07 \cdot 10^9$	$A m^{-2}$
$E_{H_2}$	$E_{H_2}$ sobre Ni/YSZ [169]	87.800	$J mol^{-1}$
$A_{H_2}^{des}$	$A_{O_2}^{des}$ sobre LSM/YSZ [139]	$4,90 \cdot 10^8$	atm
$E_{H_2}^{des}$	$E_{O_2}^{des}$ sobre LSM/YSZ [139]	200.000	$J mol^{-1}$

A partir de las adivinanzas iniciales para los parámetros reportados en la tabla 5.1.7 y mediante el uso de las ecuaciones 5.1.34, 5.1.35 y 5.1.33, se obtiene una adivinanza inicial para la densidad de corriente de intercambio anódica  $j_{0,H_2} = 3.362 A m^{-2}$  a utilizar en la simulación del modelo matemático del sistema con combustible hidrógeno y ánodo de CMO/YSZ.

### 5.1.3.3. Oxidación electroquímica de monóxido de carbono sobre CMO/YSZ

Para el caso del sistema en estudio (ánodo de CMO/YSZ) en operación con gas de síntesis (mezcla de  $H_2$  y  $CO$ ) como combustible, sobre el ánodo puede ocurrir tanto la reacción de oxidación de hidrógeno como la reacción de oxidación de monóxido de carbono. La oxidación selectiva de cada combustible es capaz de aportar una densidad de corriente asociada, de manera que al sumar las densidades de corriente aportadas por la oxidación de cada combustible, se obtiene la densidad de corriente total de operación en el sistema. Los *flux* molares para el consumo, tanto de  $H_2$  como de  $CO$  pueden escribirse en términos de la ley de Faraday como sigue:

$$|N_{H_2}| = \frac{j_{H_2}}{\nu_e F} \quad (5.1.36)$$

$$|N_{CO}| = \frac{j_{CO}}{\nu_e F} \quad (5.1.37)$$

donde  $j_{H_2}$  y  $j_{CO}$  son las densidades de corriente producidas por la conversión de  $H_2$  y de  $CO$ , respectivamente, de manera que  $j_{H_2} + j_{CO} = j$ .

Considerando que el *flux* molar de consumo de cada combustible ( $|N_i|$ ) se define como el flujo molar de consumo de cada especie ( $\dot{n}_i^{cons}$ ) con respecto al área del electrodo ( $A_{an}$ ), y considerando que ambos combustibles son gases ideales, las ecuaciones 5.1.36 y 5.1.37 permiten determinar las densidades de corriente  $j_{H_2}$  y  $j_{CO}$  utilizando las ecuaciones:

$$j_{H_2} = p_{H_2}^{cons} \frac{\dot{V} \nu_e F}{A_{an} RT} \quad (5.1.38)$$

$$j_{CO} = p_{CO}^{cons} \frac{\dot{V} \nu_e F}{A_{an} RT} \quad (5.1.39)$$

donde  $p_i^{cons}$  corresponde a la presión parcial referida al consumo de cada especie  $i$ , equivalente a la diferencia de presiones parciales de la especie  $i$  entre la entrada y la salida de cada electrodo, y  $\dot{V}$  corresponde al flujo volumétrico del gas ( $100 \text{ mL min}^{-1}$ ).

En las ecuaciones 5.1.40 y 5.1.41 se definen las eficiencias de corriente de cada combustible ( $\text{eff}_{H_2}$  y  $\text{eff}_{CO}$ ) en función de las densidades de corriente aportadas por cada uno, tal que  $\text{eff}_{H_2} + \text{eff}_{CO} = 1$ . Luego, utilizando las ecuaciones 5.1.38 y 5.1.39 es posible expresar dichas eficiencias de corriente en función de las presiones parciales referidas al consumo de cada combustible ( $p_i^{cons}$ ) en la zona de reacción:

$$\text{eff}_{H_2} = \frac{j_{H_2}}{j_{H_2} + j_{CO}} = \frac{p_{H_2}^{cons}}{p_{H_2}^{cons} + p_{CO}^{cons}} \quad (5.1.40)$$

$$\text{eff}_{CO} = \frac{j_{CO}}{j_{H_2} + j_{CO}} = \frac{p_{CO}^{cons}}{p_{H_2}^{cons} + p_{CO}^{cons}} \quad (5.1.41)$$

Como se describe en el capítulo 4, para el sistema alimentado con gas de síntesis no se efectúan mediciones de polarización utilizando monóxido de carbono puro, tampoco se determinan las densidades de corriente experimentales asociadas a cada combustible, ni se caracteriza la composición del gas anódico a lo largo de la curva de polarización. Es por esto que, como primer acercamiento para poder modelar estos fenómenos, es razonable tomar como supuesto que las

eficiencias de corriente dependen únicamente de la temperatura y no del valor de la densidad de corriente total (o del voltaje aplicado a la celda), o bien, que estas no varían significativamente a lo largo de la curva de polarización de la celda a una temperatura fija. Así, es posible expresar las presiones parciales referidas al consumo de cada combustible ( $p_i^{cons}$ ) en la zona de reacción en función de un balance de masa para una densidad de corriente  $j$  particular. Así, utilizando el balance de masa correspondiente al caso en que el sistema se halla en equilibrio y extendiéndolo a lo largo de toda la polarización del sistema, estas presiones parciales corresponden a:

$$p_{H_2}^{cons} = X_{H_2} S_{H_2} p_{H_2}^{in} \quad (5.1.42)$$

$$p_{CO}^{cons} = X_{CO} (1 - S_{H_2}) p_{CO}^{in} \quad (5.1.43)$$

Reemplazando las ecuaciones 5.1.42 y 5.1.43 en las ecuaciones 5.1.40 y 5.1.41, las eficiencias de corriente asociadas a cada combustible corresponden a:

$$\text{eff}_{H_2} = \frac{X_{H_2} S_{H_2} p_{H_2}^{in}}{X_{H_2} S_{H_2} p_{H_2}^{in} + X_{CO} (1 - S_{H_2}) p_{CO}^{in}} \quad (5.1.44)$$

$$\text{eff}_{CO} = \frac{X_{CO} (1 - S_{H_2}) p_{CO}^{in}}{X_{H_2} S_{H_2} p_{H_2}^{in} + X_{CO} (1 - S_{H_2}) p_{CO}^{in}} \quad (5.1.45)$$

El sobrepotencial de activación asociado a la oxidación de hidrógeno en el ánodo ( $\eta_{an,H_2}^{act}$ ) del sistema en estudio alimentado con gas de síntesis como combustible, considerando el mecanismo de oxidación electroquímica de hidrógeno sobre CMO/YSZ reportado en la subsección 5.1.3, se determina de la misma manera que para la celda alimentada con hidrógeno, pero considerando la densidad de corriente aportada por la oxidación de hidrógeno ( $j_{H_2} = \text{eff}_{H_2} j$ ):

$$\eta_{an,H_2}^{act} = \frac{2RT}{F} \sinh^{-1} \left( \frac{\text{eff}_{H_2} j}{2j_{0,H_2}} \right) \quad (5.1.46)$$

Para el caso del sistema alimentado con gas de síntesis, la densidad de corriente de intercambio  $j_{0,H_2}$  está regida por las ecuaciones 5.1.33, 5.1.34 y 5.1.35 que son dependientes de la presión parcial de las especies en el seno del gas y de la temperatura de operación. En efecto, la densidad de corriente de intercambio  $j_{0,H_2}$  corresponde a una constante, dado que en los datos experimentales la temperatura y la presión son parámetros de operación constantes. Para obtener una estimación aceptable de este parámetro, se toma como supuesto que la presión parcial de equilibrio de desorción de hidrógeno ( $p_{H_2}^*$ ) sobre el ánodo de CMO/YSZ corresponde aproximadamente a la presión de equilibrio de desorción de oxígeno sobre un cátodo de LSM/YSZ, cuyos parámetros de Arrhenius se reportan en la tabla 5.1.8. Esto se justifica debido a que de acuerdo con la ecuación 5.1.35, el comportamiento de tipo Arrhenius de  $p_{H_2}^*$  es más similar a la desorción de oxígeno sobre un cátodo de LSM/YSZ que a la desorción de hidrógeno sobre un ánodo de Ni/YSZ donde existe una dependencia distinta de la temperatura con parámetros de superficie involucrados como la densidad de sitios superficiales sobre Ni y el coeficiente de adherencia del  $H_2$ . Si bien el supuesto anterior es fuerte, por cuanto el valor de  $p_{H_2}^*$  depende fuertemente de la microestructura de la superficie del material y de la naturaleza y composición de la corriente de gas, es razonable suponer que el valor de este parámetro no sufre variaciones significativas de un material o gas a otro y que no escapa del orden de magnitud en que se encuentra  $p_{O_2}^*$  sobre un cátodo de LSM/YSZ. De manera adicional a lo anterior, posterior al ajuste de parámetros del modelo de esta celda con

combustible gas de síntesis, se realizó un análisis de sensibilidad del modelo con respecto a este parámetro para corroborar la validez de dicha hipótesis.

Tabla 5.1.8: Parámetros de Arrhenius utilizados para estimar la presión de equilibrio de desorción de hidrógeno ( $p_{\text{H}_2}^*$ ) sobre un ánodo de CMO/YSZ con combustible gas de síntesis.

Símbolo	Estimación	Magnitud	Unidades
$A_{\text{H}_2}^{des}$	$A_{\text{O}_2}^{des}$ sobre LSM/YSZ [139]	$4,90 \cdot 10^8$	atm
$E_{\text{H}_2}^{des}$	$E_{\text{O}_2}^{des}$ sobre LSM/YSZ [139]	200.000	J mol <sup>-1</sup>

Con respecto al modelo cero dimensional de la celda con combustible hidrógeno, mediante el uso de la ecuación 5.1.35, es posible obtener una estimación para la presión de equilibrio de desorción de H<sub>2</sub>, cuyo valor es  $p_{\text{H}_2}^* = 0,09$  atm. Luego, al sustituir la ecuación 5.1.35 en la ecuación 5.1.33, se puede obtener la densidad de corriente de intercambio  $j_{0,\text{H}_2}$  a usar en el modelo antes mencionado, dando lugar a la expresión:

$$j_{0,\text{H}_2}^{\text{H}_2} = A_{\text{H}_2} \exp\left(-\frac{E_{\text{H}_2}}{RT}\right) \frac{\left(\frac{p_{\text{H}_2}^{\text{bulk,H}_2}}{p_{\text{H}_2}^*}\right)^{1/4} \left(\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{bulk,H}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}^*}\right)^{3/4}}{1 + \left(\frac{p_{\text{H}_2}^{\text{bulk,H}_2}}{p_{\text{H}_2}^*}\right)^{1/2}} \quad (5.1.47)$$

Análogamente, para el modelo de la celda con combustible gas de síntesis, se obtiene la siguiente expresión para la densidad de corriente de intercambio  $j_{0,\text{H}_2}$ :

$$j_{0,\text{H}_2}^{\text{syngas}} = A_{\text{H}_2} \exp\left(-\frac{E_{\text{H}_2}}{RT}\right) \frac{\left(\frac{p_{\text{H}_2}^{\text{bulk,syngas}}}{p_{\text{H}_2}^*}\right)^{1/4} \left(\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{bulk,syngas}}}{p_{\text{H}_2\text{O}}^*}\right)^{3/4}}{1 + \left(\frac{p_{\text{H}_2}^{\text{bulk,syngas}}}{p_{\text{H}_2}^*}\right)^{1/2}} \quad (5.1.48)$$

Al dividir la ecuación 5.1.48 por la ecuación 5.1.47, se obtiene una relación entre la densidad de corriente de intercambio  $j_{0,\text{H}_2}$  para el modelo de la SOFC con combustible gas de síntesis ( $j_{0,\text{H}_2}^{\text{syngas}}$ ) y la densidad de corriente de intercambio  $j_{0,\text{H}_2}$  para el modelo de la SOFC con combustible hidrógeno ( $j_{0,\text{H}_2}^{\text{H}_2}$ ):

$$j_{0,\text{H}_2}^{\text{syngas}} = j_{0,\text{H}_2}^{\text{H}_2} \frac{\left(\left(\frac{p_{\text{H}_2}^{\text{bulk,H}_2}}{p_{\text{H}_2}^{\text{bulk,syngas}}}\right) / p_{\text{H}_2}^*\right)^{1/4} \left(\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{bulk,H}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{bulk,syngas}}}\right)^{3/4}}{\left(1 + \left(\frac{p_{\text{H}_2}^{\text{bulk,H}_2}}{p_{\text{H}_2}^*}\right)^{1/2}\right) / \left(1 + \left(\frac{p_{\text{H}_2}^{\text{bulk,syngas}}}{p_{\text{H}_2}^*}\right)^{1/2}\right)} \quad (5.1.49)$$

Finalmente, usando la ecuación 5.1.49 con el valor de la densidad de corriente de intercambio anódica obtenida para el modelo anterior con combustible hidrógeno ( $j_{0,\text{H}_2}^{\text{H}_2}$ ) y con las presiones parciales de las especies en el seno del gas para cada caso de estudio y la presión parcial estimada de equilibrio de desorción de hidrógeno  $p_{\text{H}_2}^*$ , se obtiene el valor de  $j_{0,\text{H}_2}$  para el modelo de la celda combustible gas de síntesis a partir de  $j_{0,\text{H}_2} = j_{0,\text{H}_2}^{\text{syngas}}$ .

Puesto que no se han reportado estudios respecto al mecanismo de electrooxidación de monóxido de carbono sobre ánodos basados en ceria dopada con molibdeno (CMO), para poder derivar un modelo cinético que permita determinar el sobrepotencial de activación anódico asociado a dicho proceso electrooxidativo, es necesario tomar algunos supuestos razonables. De la

misma manera que se aborda este problema para el caso de alimentación de hidrógeno, debido a las similitudes en la naturaleza química y propiedades de la ceria dopada con samaria (SDC) con la ceria dopada con molibdeno (CMO), es razonable suponer que la oxidación de hidrógeno sobre CMO ocurre de forma análoga a como ocurre sobre Cu/SDC. Como el CMO es un MIEC, se toma como supuesto que este material es responsable del transporte de especies iónicas en la frontera de triple fase (TPB), y como el Mo corresponde a la fase metálica del CMO, se supone que esta especie es la encargada de transportar los electrones en la TPB. Si bien es cierto que el ánodo consta de un compósito de CMO/YSZ, donde el YSZ también es capaz de transportar iones, por simplicidad se describe la oxidación de hidrógeno sólo en términos de CMO como transportador iónico, pero teniendo en cuenta que el YSZ también puede cumplir dicha función. Así, la reacción global de oxidación electroquímica de monóxido de carbono está dada por la ecuación:

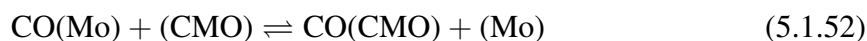


Bajo los supuestos explicados anteriormente, el mecanismo propuesto de electrooxidación de monóxido de carbono mediante el cual ocurre la reacción 5.1.24 consiste en cinco etapas elementales. Así, las etapas de este mecanismo son:

1. Adsorción/desorción de CO en la superficie de Mo:



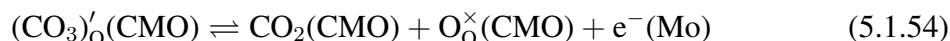
2. Migración de CO hacia la frontera de triple fase:



3. Transferencia de carga en la frontera de triple fase:



4. Transferencia de carga en la frontera de triple fase:



5. Desorción/adsorción de CO<sub>2</sub> en la superficie de CMO:



Al suponer que la etapa limitante del mecanismo es la reacción 5.1.53, al igual que como ocurre sobre Cu/SDC, es posible obtener el modelo cinético que describe la densidad de corriente del sistema en función del sobrepotencial de activación anódico. La derivación en detalle de este modelo se explica en el apéndice B.4. Luego, la cinética de oxidación de monóxido de carbono sobre CMO obedece a una ecuación de tipo Butler–Volmer, esta es:

$$j_{\text{CO}} = j_{0,\text{CO}} \left( \exp \left( \frac{\beta_{\text{an}}^{\text{an}} F \eta_{\text{an}}^{\text{act}}}{RT} \right) - \exp \left( - \frac{(\beta_{\text{an}}^{\text{ca}} + 1) F \eta_{\text{an}}^{\text{act}}}{RT} \right) \right) \quad (5.1.56)$$

Puesto que la ecuación 5.1.56 se utiliza para describir la cinética de oxidación de monóxido de carbono para el caso del sistema alimentado con gas de síntesis, se deben considerar las definiciones



de eficiencias de corriente expuestas anteriormente. Así, la ecuación 5.1.56 puede escribirse como sigue en términos de la eficiencia de corriente del CO:

$$\text{eff}_{\text{CO},j} = j_{0,\text{CO}} \left( \exp \left( \frac{\beta_{\text{an}}^{\text{an}} F \eta_{\text{an}}^{\text{act}}}{RT} \right) - \exp \left( -\frac{(\beta_{\text{an}}^{\text{ca}} + 1) F \eta_{\text{an}}^{\text{act}}}{RT} \right) \right) \quad (5.1.57)$$

Es pertinente notar que en la ecuación 5.1.56 el factor de simetría aparente relacionado con la dirección catódica es  $(\beta_{\text{an}}^{\text{ca}} + 1)$  y no  $\beta_{\text{an}}^{\text{ca}}$  (véase apéndice B.4 para más detalles). Al igual que como ocurre con el mecanismo electrooxidativo de hidrógeno sobre Ni/YSZ, esta asimetría se debe a la existencia de múltiples pasos elementales de transferencia de carga, donde sólo uno de ellos es limitante de la velocidad. Para el caso de estudio, se toma como supuesto que los factores de simetría anódicos y catódicos asociados a la etapa limitante de este mecanismo electrooxidativo de monóxido de carbono son iguales y tienen un valor de 0,5, es decir,  $\beta_{\text{an}}^{\text{an}} = \beta_{\text{an}}^{\text{ca}} = 0,5$ . Debido a la asimetría de las ramas anódica y catódica de la ecuación de Butler–Volmer que rige esta cinética (ecuación 5.1.56), no es posible hallar una forma cerrada para el sobrepotencial de activación anódico en función de la densidad de corriente de operación. En la ecuación 5.1.56, la densidad de corriente de intercambio anódica asociada a la oxidación de monóxido de carbono ( $j_{0,\text{CO}}$ ) sobre CMO está representada por:

$$j_{0,\text{CO}} = j_{\text{CO}}^* \frac{(p_{\text{CO}}^{\text{bulk}}/p_{\text{CO}}^*)^{1-\beta_{\text{an}}^{\text{an}}/2} (p_{\text{CO}_2}^{\text{bulk}})^{\beta_{\text{an}}^{\text{an}}/2}}{1 + p_{\text{CO}}^{\text{bulk}}/p_{\text{CO}}^*} \quad (5.1.58)$$

Suponiendo que todas las constantes cinéticas y de equilibrio asociadas al mecanismo de electrooxidación siguen una relación de tipo Arrhenius con respecto a la temperatura, es posible escribir los parámetros  $j_{\text{CO}}^*$  y  $p_{\text{CO}}^*$  en función de constantes de Arrhenius como sigue:

$$j_{\text{CO}}^* = A_{\text{CO}} \exp \left( -\frac{E_{\text{CO}}}{RT} \right) \quad (5.1.59)$$

$$p_{\text{CO}}^* = A_{\text{CO}}^{\text{des}} \exp \left( -\frac{E_{\text{CO}}^{\text{des}}}{RT} \right) \quad (5.1.60)$$

donde  $A_{\text{CO}}$  y  $A_{\text{CO}}^{\text{des}}$  son factores preexponenciales, y  $E_{\text{CO}}$  y  $E_{\text{CO}}^{\text{des}}$  son energías de activación, que se corresponden con el material anódico y las condiciones de operación de la celda.

Como en los datos experimentales referidos al caso de estudio, la temperatura y la presión son parámetros de operación constantes, la densidad de corriente de intercambio anódica asociada al monóxido de carbono  $j_{0,\text{CO}}$  es una constante y corresponde a un parámetro de ajuste. Para obtener una adivinanza inicial a este parámetro de ajuste, se utilizan los valores que se resumen en la tabla 5.1.9. Dada la similitud que guarda el mecanismo electrooxidativo de CO propuesto sobre CMO/YSZ con el mecanismo electrooxidativo de H<sub>2</sub> sobre Ni/YSZ reportado por Zhu *et al.* [139], para los parámetros de Arrhenius relacionados con  $j_{\text{CO}}^*$  se utilizan los parámetros reportados por Janardhanan y Deutschmann [169] para la oxidación de hidrógeno sobre Ni/YSZ. Para las adivinanzas iniciales de los parámetros de Arrhenius relacionados con  $p_{\text{CO}}^*$  se utilizan los parámetros reportados por Zhu *et al.* [139] para la desorción de oxígeno sobre un cátodo de LSM/YSZ, debido a que la dependencia de la temperatura propuesta en la ecuación 5.1.60 concuerda mejor con la expresión cinética para la desorción de oxígeno.

Tabla 5.1.9: Adivinanzas iniciales para parámetros de Arrhenius para la estimación inicial de la densidad de corriente de intercambio asociada a la oxidación de hidrógeno en el ánodo de CMO/YSZ ( $j_{0,H_2}$ ).

Símbolo	Adivinanza inicial	Magnitud	Unidades
$A_{CO}$	$A_{H_2}$ sobre Ni/YSZ [169]	$2,07 \cdot 10^9$	$A m^{-2}$
$E_{CO}$	$E_{H_2}$ sobre Ni/YSZ [169]	87.800	$J mol^{-1}$
$A_{CO}^{des}$	$A_{O_2}^{des}$ sobre Ni/YSZ [139]	$4,90 \cdot 10^8$	atm
$E_{CO}^{des}$	$E_{O_2}^{des}$ sobre Ni/YSZ [139]	200.000	$J mol^{-1}$

A partir de las adivinanzas iniciales para los parámetros reportados en la tabla 5.1.9 y mediante el uso de las ecuaciones 5.1.59, 5.1.60 y 5.1.58, se obtiene una adivinanza inicial para la densidad de corriente de intercambio anódica relacionada a la oxidación del monóxido de carbono  $j_{0,CO} = 33.180 A m^{-2}$ .

#### 5.1.4. Sobrepotencial de concentración catódico

En el sistema en estudio, se alimenta aire seco como oxidante al cátodo compuesto de un 21 % v/v de  $O_2$  y un 79 % v/v de  $N_2$ . Luego, como se indica en la subsección 3.3.3, el sobrepotencial de activación catódico para el electrodo de LSM/YSZ del sistema en estudio donde ocurre reducción de oxígeno puede determinarse a partir de la ecuación 3.3.41, que depende de la densidad de corriente límite para el oxígeno ( $j_{l,O_2}$ ), cuyo valor corresponde a:

$$j_{l,O_2} = \frac{2\nu_e F D_{O_2}^{eff} p_{O_2}^{bulk}}{RT \delta_{LSM/YSZ}} \quad (5.1.61)$$

donde el espesor del cátodo corresponde al espesor de la capa catódica de LSM/YSZ de la celda ( $\delta_{LSM/YSZ}$ ) sin considerar el espesor del colector de corriente catódico (LSM), ya que el LSM es un conductor electrónico, y al no tener conductividad iónica, no consigue extender la frontera de triple fase hacia el colector.

El coeficiente de difusión efectivo del oxígeno ( $D_{O_2}^{eff}$ ) puede expresarse mediante la fórmula de Bosanquet [164] en función del coeficiente de difusión molecular entre oxígeno y nitrógeno ( $D_{O_2-N_2}$ ), y el coeficiente de difusión de Knudsen del oxígeno ( $D_{O_2,k}$ ):

$$\frac{1}{D_{O_2}^{eff}} = \frac{\tau_{LSM/YSZ}}{\epsilon_{LSM/YSZ}} \left( \frac{1}{D_{O_2-N_2}} + \frac{1}{D_{O_2,k}} \right) \quad (5.1.62)$$

donde la tortuosidad y la porosidad a considerar para el cátodo ( $\tau_{LSM/YSZ}$  y  $\epsilon_{LSM/YSZ}$ , respectivamente) corresponden a las del material de LSM/YSZ, y son aquellas reportadas por Janardhanan y Deutschmann [169].

El coeficiente de difusión molecular  $D_{O_2-N_2}$  puede determinarse utilizando la ecuación 3.3.44 presentada en la subsección 3.3.3, mientras que el coeficiente de difusión de Knudsen  $D_{O_2,k}$  puede obtenerse a partir de la ecuación [164]:

$$D_{O_2,k} = \frac{d_{p,LSM/YSZ}}{3} \left( \frac{8.000RT}{\pi M_{O_2}} \right)^{1/2} \quad (5.1.63)$$

donde  $d_{p,LSM/YSZ}$  es el diámetro medio de poros del cátodo, que corresponde a LSM/YSZ para el sistema en estudio y se utiliza el valor reportado por Janardhanan y Deutschmann [169].

La tabla 5.1.10 presenta los parámetros necesarios para determinar los coeficientes efectivos de difusión molecular y de difusión de Knudsen para el oxígeno.

Tabla 5.1.10: Masas molares y volúmenes moleculares de difusión de Fuller *et al.* [165] para oxígeno y nitrógeno.

Especie	Masa molar $M_i / \text{g mol}^{-1}$	Volumen molecular de difusión $V_i / -$
O <sub>2</sub> (g)	31,999	16,3
N <sub>2</sub> (g)	28,014	18,5

La tabla 5.1.11 presenta los valores de los parámetros que se utilizan en el modelo para determinar el sobrepotencial de concentración catódico.

Tabla 5.1.11: Parámetros para el sobrepotencial de concentración en el cátodo de LSM/YSZ alimentado con O<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>: porosidad, tortuosidad y diámetro medio de poros.

Símbolo	Magnitud	Unidades	Referencia
$\epsilon_{LSM/YSZ}$	0,35	-	Janardhanan y Deutschmann, 2006 [169]
$\tau_{LSM/YSZ}$	3,80	-	Janardhanan y Deutschmann, 2006 [169]
$d_{p,LSM/YSZ}$	1,0	$\mu\text{m}$	Janardhanan y Deutschmann, 2006 [169]

### 5.1.5. Sobrepotencial de concentración anódico

Como se mencionó al comienzo de esta sección, no se plantea un modelo matemático para determinar el sobrepotencial anódico para la alimentación de gas de síntesis humidificado (mezcla gaseosa ternaria H<sub>2</sub>-CO-H<sub>2</sub>O), por cuanto el modelo cero dimensional para la SOFC alimentada con gas de síntesis (ecuación 5.1.2) no considera los sobrepotenciales de concentración en su formulación, lo cual se basa en los resultados del sistema con alimentación de hidrógeno como se explica en el capítulo 6.

Para el caso de alimentación de hidrógeno como combustible, la composición de la mezcla que ingresa al ánodo es de un 97 % v/v de H<sub>2</sub> y un 3 % v/v de H<sub>2</sub>O. Luego, como se indica en la subsección 3.3.3, el sobrepotencial de activación anódico asociado al transporte de especies en el electrodo puede determinarse a partir de la ecuación 3.3.56, que depende de la densidad de corriente límite para el hidrógeno ( $j_{l,H_2}$ ) y para el vapor de agua ( $j_{l,H_2O}$ ), cuyos valores respectivos corresponden a:

$$j_{l,H_2} = \frac{\nu_e F D_{H_2}^{eff} p_{H_2}^{bulk}}{RT(\delta_{CMO/YSZ} + \delta_{CMO})} \quad (5.1.64)$$

$$j_{l,H_2O} = \frac{\nu_e F D_{H_2O}^{eff} p_{H_2O}^{bulk}}{RT(\delta_{CMO/YSZ} + \delta_{CMO})} \quad (5.1.65)$$

donde el espesor a considerar para el ánodo corresponde al espesor de la capa del electrodo de CMO/YSZ ( $\delta_{\text{CMO/YSZ}}$ ) sumado al espesor del colector de corriente anódico ( $\delta_{\text{CMO}}$ ), ya que el CMO es un conductor mixto electrónico e iónico (MIEC), y por lo tanto, consigue extender la frontera de triple fase hacia el colector.

Los coeficientes de difusión efectivos del hidrógeno ( $D_{\text{H}_2}^{\text{eff}}$ ) y del vapor de agua ( $D_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{eff}}$ ) pueden expresarse en función del coeficiente de difusión molecular entre hidrógeno y vapor de agua ( $D_{\text{H}_2-\text{H}_2\text{O}}$ ), el coeficiente de difusión de Knudsen del hidrógeno ( $D_{\text{H}_2,k}$ ) y el coeficiente de difusión de Knudsen del vapor de agua ( $D_{\text{H}_2\text{O},k}$ ), mediante la fórmula de Bosanquet [164]:

$$\frac{1}{D_{\text{H}_2}^{\text{eff}}} = \frac{\tau_{\text{CMO/YSZ}}}{\epsilon_{\text{CMO/YSZ}}} \left( \frac{1}{D_{\text{H}_2-\text{H}_2\text{O}}} + \frac{1}{D_{\text{H}_2,k}} \right) \quad (5.1.66)$$

$$\frac{1}{D_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{eff}}} = \frac{\tau_{\text{CMO/YSZ}}}{\epsilon_{\text{CMO/YSZ}}} \left( \frac{1}{D_{\text{H}_2-\text{H}_2\text{O}}} + \frac{1}{D_{\text{H}_2\text{O},k}} \right) \quad (5.1.67)$$

donde la tortuosidad y la porosidad a considerar para el ánodo ( $\tau_{\text{CMO/YSZ}}$  y  $\epsilon_{\text{CMO/YSZ}}$ , respectivamente) corresponden a la tortuosidad y porosidad media ponderada por el espesor de la capa de CMO/YSZ (electrodo) y el espesor de la capa de CMO puro (colector de corriente). Suponiendo que la porosidad del colector de corriente toma los mismos valores que para el electrodo debido a su similitud, el valor de  $\epsilon_{\text{CMO/YSZ}}$  a considerar para el modelo corresponde a la porosidad de un ánodo de CMO/YSZ, cuyo valor es reportado por I. Díaz-Aburto [24]. Además, tomando como supuesto que, debido a la composición química, la tortuosidad para el ánodo del sistema en estudio es razonablemente similar a la de un ánodo de ceria dopada con cobre mezclada con YSZ (Cu-CeO<sub>2</sub>-YSZ), se utiliza para el parámetro  $\tau_{\text{CMO/YSZ}}$  el valor de tortuosidad reportado por Costa-Nunes *et al.* [170] para un ánodo de Cu-CeO<sub>2</sub>-YSZ.

El coeficiente de difusión molecular  $D_{\text{H}_2-\text{H}_2\text{O}}$  puede determinarse utilizando la ecuación 3.3.61 presentada en la subsección 3.3.3, mientras que los coeficientes de difusión de Knudsen  $D_{\text{H}_2,k}$  y  $D_{\text{H}_2\text{O},k}$  pueden obtenerse a partir de las siguientes ecuaciones [164]:

$$D_{\text{H}_2,k} = \frac{d_{p,\text{CMO/YSZ}}}{3} \left( \frac{8.000RT}{\pi M_{\text{H}_2}} \right)^{1/2} \quad (5.1.68)$$

$$D_{\text{H}_2\text{O},k} = \frac{d_{p,\text{CMO/YSZ}}}{3} \left( \frac{8.000RT}{\pi M_{\text{H}_2\text{O}}} \right)^{1/2} \quad (5.1.69)$$

donde  $d_{p,\text{CMO/YSZ}}$  es el diámetro medio de poros del ánodo, ponderado por el espesor de la capa de CMO/YSZ (electrodo) y el espesor de la capa de CMO puro (colector de corriente).

La tabla 5.1.12 presenta los parámetros necesarios para determinar los coeficientes efectivos de difusión molecular y de difusión de Knudsen, tanto para el hidrógeno como para el vapor de agua.

Tabla 5.1.12: Masas molares y volúmenes moleculares de difusión de Fuller *et al.* [165] para hidrógeno y vapor de agua.

<b>Especie</b>	<b>Masa molar</b> $M_i / \text{g mol}^{-1}$	<b>Volumen molecular de difusión</b> $V_i / -$
H <sub>2</sub> (g)	2,016	6,12
H <sub>2</sub> O(g)	18,015	13,1

Para el sistema en estudio, es razonable suponer que el diámetro medio de poros del colector de corriente toma los mismos valores que para el electrodo. Así, el valor de  $d_{p,\text{CMO/YSZ}}$  a considerar para el modelo corresponde al diámetro medio de poros de un ánodo de CMO/YSZ, cuyo valor es reportado por I. Díaz-Aburto [24].

La tabla 5.1.13 presenta los valores de los parámetros que se utilizan en el modelo para determinar el sobrepotencial de activación anódico.

 Tabla 5.1.13: Parámetros para el sobrepotencial de concentración en el ánodo de CMO/YSZ (y colector de corriente de CMO) alimentado con H<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O: porosidad, tortuosidad y diámetro medio de poros.

<b>Símbolo</b>	<b>Magnitud</b>	<b>Unidades</b>	<b>Referencia</b>
$\epsilon_{\text{CMO/YSZ}}$	0,297	–	I. Díaz-Aburto, 2019 [24]
$\tau_{\text{CMO/YSZ}}$	3,0	–	Costa-Nunes <i>et al.</i> , 2005 [170]
$d_{p,\text{CMO/YSZ}}$	0,352	$\mu\text{m}$	I. Díaz-Aburto, 2019 [24]

El sobrepotencial de concentración anódico se encuentra a partir de la ecuación 3.3.56, considerando que los coeficientes de difusión efectivos del hidrógeno y del vapor de agua están dados por las ecuaciones 5.1.70 y 5.1.71, respectivamente, donde el coeficiente de difusión molecular del sistema H<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O, el coeficiente de difusión de Knudsen del hidrógeno y el coeficiente de difusión de Knudsen del vapor de agua se determinan con las ecuaciones 3.3.61, 5.1.72 y 5.1.73, respectivamente, que a su vez dependen de la porosidad, tortuosidad y diámetro medio de poros del material anódico.

$$\frac{1}{D_{\text{H}_2}^{\text{eff}}} = \frac{\tau_{\text{Ni/YSZ}}}{\epsilon_{\text{Ni/YSZ}}} \left( \frac{1}{D_{\text{H}_2-\text{H}_2\text{O}}} + \frac{1}{D_{\text{H}_2,k}} \right) \quad (5.1.70)$$

$$\frac{1}{D_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{eff}}} = \frac{\tau_{\text{Ni/YSZ}}}{\epsilon_{\text{Ni/YSZ}}} \left( \frac{1}{D_{\text{H}_2-\text{H}_2\text{O}}} + \frac{1}{D_{\text{H}_2\text{O},k}} \right) \quad (5.1.71)$$

$$D_{\text{H}_2,k} = \frac{d_{p,\text{Ni/YSZ}}}{3} \left( \frac{8.000RT}{\pi M_{\text{H}_2}} \right)^{1/2} \quad (5.1.72)$$

$$D_{\text{H}_2\text{O},k} = \frac{d_{p,\text{Ni/YSZ}}}{3} \left( \frac{8.000RT}{\pi M_{\text{H}_2\text{O}}} \right)^{1/2} \quad (5.1.73)$$

Para el modelo comparativo de SOFC con ánodo de Ni/YSZ, cabe notar que para la determinación de los sobrepotenciales de concentración, se considera como espesor anódico la extensión completa de la capa de Ni/YSZ ( $\delta_{\text{Ni/YSZ}} = 38,53 \mu\text{m}$ ). Así, las densidades de corriente límite del hidrógeno ( $j_{l,\text{H}_2}$ ) y del vapor de agua ( $j_{l,\text{H}_2\text{O}}$ ) se determinan a partir de las ecuaciones

5.1.74 y 5.1.75, respectivamente.

$$j_{i,H_2} = \frac{\nu_e F D_{H_2}^{eff} P_{H_2}^{bulk}}{RT \delta_{Ni/YSZ}} \quad (5.1.74)$$

$$j_{i,H_2O} = \frac{\nu_e F D_{H_2O}^{eff} P_{H_2O}^{bulk}}{RT \delta_{Ni/YSZ}} \quad (5.1.75)$$

La tabla 5.1.14 presenta los valores de los parámetros que se utilizan en el modelo para determinar el sobrepotencial de concentración anódico.

Tabla 5.1.14: Parámetros para el sobrepotencial de concentración en el ánodo de Ni/YSZ alimentado con H<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O: porosidad, tortuosidad y diámetro medio de poros.

Símbolo	Magnitud	Unidades	Referencia
$\epsilon_{Ni/YSZ}$	0,35	–	Janardhanan y Deutschmann, 2006 [169]
$\tau_{Ni/YSZ}$	3,8	–	Janardhanan y Deutschmann, 2006 [169]
$d_{p,Ni/YSZ}$	1,0	$\mu\text{m}$	Janardhanan y Deutschmann, 2006 [169]

### 5.1.6. Pérdidas óhmicas de voltaje

Considerando la composición, geometría y dimensiones del caso de estudio mostradas en la figura 4.2.2 y en la tabla 4.2.2, el sistema correspondiente al montaje experimental se compone de cinco elementos que ofrecen resistencia óhmica al flujo de corriente eléctrica. Estos elementos son: colector de corriente de LSM, cátodo de LSM/YSZ, electrolito de YSZ, ánodo de CMO/YSZ y colector de corriente de CMO. Luego, utilizando la ecuación 2.2.14 presentada en la subsección 2.2.3, las pérdidas óhmicas de voltaje del sistema se calculan como sigue:

$$\Delta\varphi_{total}^{IR} = j A_{LSM/YSZ} R_{total} \quad (5.1.76)$$

donde  $A_{LSM/YSZ}$  es el área transversal del cátodo que corresponde al área de referencia para la densidad de corriente  $j$  y  $R_{total}$  es la resistencia óhmica total de la celda, que se determina a partir de la suma de las resistencias óhmicas de todos los componentes:

$$R_{total} = \frac{\delta_{LSM}}{A_{LSM}\sigma_{LSM}} + \frac{\delta_{LSM/YSZ}}{A_{LSM/YSZ}\sigma_{LSM/YSZ}} + \frac{\delta_{YSZ}}{A_{YSZ}\sigma_{YSZ}} + \frac{\delta_{CMO/YSZ}}{A_{CMO/YSZ}\sigma_{CMO/YSZ}} + \frac{\delta_{CMO}}{A_{CMO}\sigma_{CMO}} \quad (5.1.77)$$

donde  $\delta_i$  es el espesor,  $A_i$  es el área transversal y  $\sigma_i$  es la conductividad eléctrica asociada al componente  $i$  de la celda ( $i = \text{LSM, LSM/YSZ, YSZ, CMO/YSZ, CMO}$ ).

De acuerdo con los datos bibliográficos presentados en la subsección 3.3.4, las conductividades de los materiales que componen el electrolito (YSZ), el cátodo (LSM/YSZ) y el colector de corriente catódico (LSM), pueden determinarse a partir de las siguientes ecuaciones en función de la temperatura:

$$\sigma_{YSZ} = A_{YSZ}^{\sigma} \exp\left(-\frac{E_{YSZ}^{\sigma}}{RT}\right) \quad (5.1.78)$$

$$\sigma_{\text{LSM/YSZ}} = A_{\text{LSM/YSZ}}^{\sigma} \exp\left(-\frac{E_{\text{LSM/YSZ}}^{\sigma}}{RT}\right) \quad (5.1.79)$$

$$\sigma_{\text{LSM}} = \frac{A_{\text{LSM}}^{\sigma}}{T} \exp\left(-\frac{E_{\text{LSM}}^{\sigma}}{RT}\right) \quad (5.1.80)$$

donde  $A_i^{\sigma}$  es el factor preexponencial y  $E_i^{\sigma}$  es la energía de activación, asociado a la conductividad del material  $i$ .

La tabla 5.1.15 muestra los valores de las constantes de Arrhenius para la conductividad del colector de corriente catódico, cátodo y electrolito, que se utilizan como parámetros conocidos en el modelo.

Tabla 5.1.15: Constantes de Arrhenius asociadas a la conductividad de diferentes componentes de la SOFC en estudio: colector de corriente de LSM, cátodo de LSM/YSZ y electrolito de YSZ.

Símbolo	Magnitud	Unidades	Referencia
$A_{\text{LSM}}^{\sigma}$	$4,58 \cdot 10^7$	$\text{S K m}^{-1}$	Jiang <i>et al.</i> , 2008 [167]
$E_{\text{LSM}}^{\sigma}$	13.728	$\text{J mol}^{-1}$	Jiang <i>et al.</i> , 2008 [167]
$A_{\text{LSM/YSZ}}^{\sigma}$	12.330,5	$\text{S m}^{-1}$	Campanari e Iora, 2004 [166]
$E_{\text{LSM/YSZ}}^{\sigma}$	4.988,4	$\text{J mol}^{-1}$	Campanari e Iora, 2004 [166]
$A_{\text{YSZ}}^{\sigma}$	34.013,6	$\text{S m}^{-1}$	Campanari e Iora, 2004 [166]
$E_{\text{YSZ}}^{\sigma}$	86.049,9	$\text{J mol}^{-1}$	Campanari e Iora, 2004 [166]

Con respecto a la conductividad eléctrica del ánodo (CMO/YSZ) y del colector de corriente anódico (CMO), puesto que no se han reportado valores para conductividad eléctrica bajo condiciones que aseguren reproducibilidad en el montaje experimental del sistema explicado en el capítulo 4, en la modelación matemática del sistema, la resistencia óhmica total ( $R_{\text{tot}}$ ), que involucra estas conductividades de acuerdo con la ecuación 5.1.77, es un parámetro de ajuste a datos experimentales de voltaje de celda respecto a densidad de corriente ( $E-j$ ).

Para el caso del modelo matemático de la SOFC con ánodo de Ni/YSZ utilizado para establecer la comparación con la SOFC del montaje experimental con ánodo de CMO/YSZ, las pérdidas óhmicas de voltaje se determinan usando la ecuación 5.1.76, considerando una resistencia óhmica asociada a cada capa de la SOFC, que depende a su vez del área transversal, espesor y conductividad del material. Con respecto a las conductividades del colector de corriente catódico, cátodo y electrolito, se consideran las mismas relaciones de Arrhenius y constantes que para el caso de la SOFC con ánodo basado en CMO/YSZ y que opera con combustible  $\text{H}_2$ , puesto que los materiales catódicos y el electrolito son los mismos. Con respecto al ánodo de Ni/YSZ, la conductividad de este material se determina a partir de la ecuación:

$$\sigma = A_{\text{Ni/YSZ}}^{\sigma} \exp\left(-\frac{E_{\text{Ni/YSZ}}^{\sigma}}{RT}\right) \quad (5.1.81)$$

donde las constantes de Arrhenius asociadas corresponden a las reportadas por Campanari e Iora [166] (véase tabla 5.1.15), tomando como base las mismas propiedades de resistividad eléctrica halladas para el material en este estudio.

De acuerdo con datos reportados por Campanari e Iora [166], la conductividad eléctrica del Ni/YSZ obedece a una relación de Arrhenius simple como la descrita en la ecuación 3.3.65. Finalmente, los valores de las constantes de Arrhenius para la conductividad eléctrica del Ni/YSZ se muestran en la tabla 5.1.16.

Tabla 5.1.16: Constantes de Arrhenius asociadas a la conductividad del Ni/YSZ como ánodo de una SOFC.

Símbolo	Magnitud	Unidades	Referencia
$A_{\text{Ni/YSZ}}^{\sigma}$	$3,35 \cdot 10^4$	$\text{S m}^{-1}$	Campanari e Iora, 2004 [166]
$E_{\text{Ni/YSZ}}^{\sigma}$	11.573	$\text{J mol}^{-1}$	Campanari e Iora, 2004 [166]

Puesto que la resistencia óhmica total es función de las conductividades eléctricas de todos los materiales que componen el sistema. Para el caso del sistema en estudio alimentado con gas de síntesis como combustible, puesto que la SOFC guarda las mismas características de composición, geometría y dimensiones que la SOFC que opera con hidrógeno, suponiendo que existe una alta reproducibilidad entre ambos casos, es posible considerar que las conductividades de todos los materiales se mantienen constantes. Así, es posible utilizar como parámetro de entrada el mismo valor para la resistencia óhmica total obtenida a partir del ajuste de parámetros efectuado para la SOFC con combustible hidrógeno.

## 5.2. Simulaciones de los modelos matemáticos

En las subsecciones siguientes, se resumen los algoritmos de resolución que describen las simulaciones de los modelos matemáticos para la SOFC en estudio con hidrógeno y gas de síntesis. Las simulaciones de los modelos matemáticos fueron implementadas en MATLAB®.

### 5.2.1. Modelo cero dimensional del sistema con alimentación de hidrógeno

Los parámetros de ajuste del modelo cero dimensional (ecuación 2.2.1) para la SOFC con combustible hidrógeno y con ánodo de CMO/YSZ son  $j_{0,\text{H}_2}$  y  $R_{total}$ . En la figura 5.2.1 se muestra un diagrama de flujo de la rutina de optimización empleada para ajustar dichos parámetros. Se emplea el algoritmo de Levenberg-Marquardt (LMA) o método de mínimos cuadrados amortiguados (DLS) para resolver el problema de optimización, mediante el comando *nlinfit* de MATLAB®. En los apéndices D.1 y D.3 se encuentran los ejemplos de código utilizados para la resolución de este problema.

Posterior a la ejecución del algoritmo esquematizado en la figura 5.2.1, que permite obtener resultados para la SOFC experimental con ánodo de CMO/YSZ y alimentación de hidrógeno, se ejecutó la simulación del modelo matemático para la SOFC con ánodo de Ni/YSZ utilizando los datos bibliográficos proporcionados en la sección previa, con el fin de realizar un análisis comparativo.



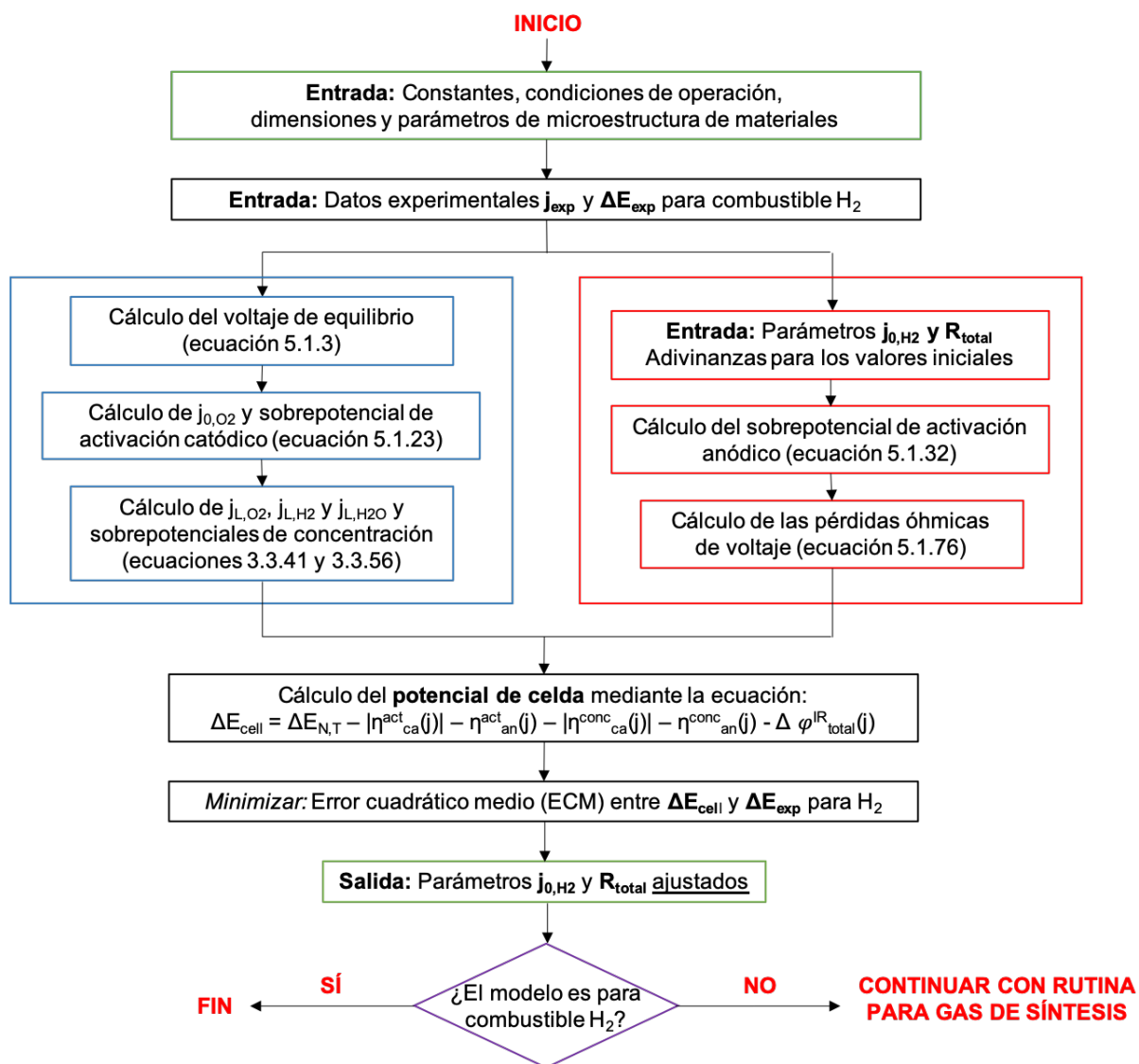


Figura 5.2.1: Rutina de optimización empleada para estimar la densidad de corriente de intercambio  $j_{0,H_2}$  asociada al sobrepotencial de activación anódico y la resistencia óhmica total  $R_{total}$  para la SOFC con combustible hidrógeno.

## 5.2.2. Modelo cero dimensional del sistema con alimentación de gas de síntesis

Como se indica en la sección anterior, el parámetro de ajuste del modelo cero dimensional (ecuación 5.1.2) para la SOFC con combustible gas de síntesis es  $j_{0,CO}$ . En la figura 5.2.2 se muestra un diagrama de flujo de la rutina de optimización empleada para ajustar dicho parámetro. Cabe notar que dicha rutina es una continuación de la rutina presentada en la figura 5.2.1, ya que utiliza como base los parámetros ajustados a partir de la SOFC con combustible hidrógeno. Se emplea el algoritmo de Levenberg-Marquardt (LMA) para resolver el problema de optimización, mediante el comando *nlinfit* de MATLAB®. En los apéndices D.1 y D.4 se encuentran los ejemplos de código utilizados para la resolución de este problema.

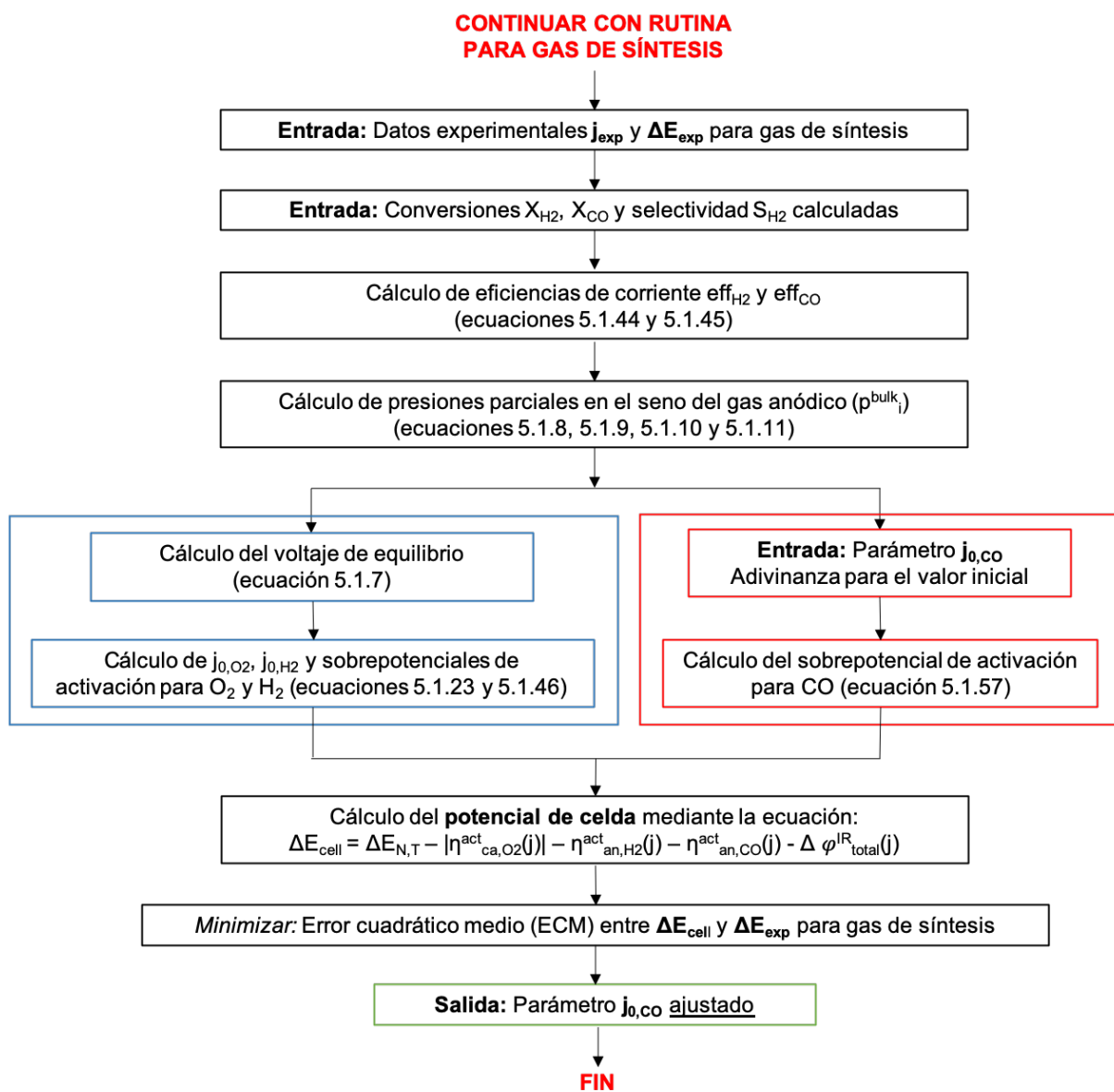


Figura 5.2.2: Rutina de optimización empleada para estimar la densidad de corriente de intercambio  $j_{0,CO}$  asociada al sobrepotencial de activación anódico para la oxidación de CO para la SOFC con combustible hidrógeno. Continuación de la figura 5.2.1.

# Capítulo 6

## Resultados y discusión

Posterior al planteamiento matemático de los modelos que describen al sistema en estudio para cada caso de combustible alimentado, se efectúa una validación de dicho modelo (ecuaciones 2.2.1 y 5.1.2 para hidrógeno y gas de síntesis, respectivamente) mediante un proceso de ajuste de parámetros. En este capítulo se muestran estos resultados, junto con su análisis y discusión.

### 6.1. Celda de combustible de óxido sólido con alimentación de hidrógeno

#### 6.1.1. Celda de combustible de óxido sólido con ánodo de CMO/YSZ

Para el sistema experimental descrito en el capítulo 4 con alimentación de hidrógeno como combustible, se presentan las curvas generadas a partir de la simulación del modelo matemático. En la figura 6.1.1 a) se muestra un gráfico de comparación entre el modelo y los datos experimentales, y en la figura 6.1.2 b) se muestra un gráfico de los residuos obtenidos<sup>1</sup> ( $u$ ) para cada dato experimental en función de la densidad de corriente del sistema.

A partir de la figura 6.1.1 a), se desprende que la máxima densidad de potencia obtenida es de  $1.295 \text{ W m}^{-2}$ , cuya densidad de corriente correspondiente es de  $2.394 \text{ A m}^{-2}$  y se obtiene al aplicar un voltaje igual a  $0,541 \text{ V}$  a la celda de combustible. Es por ello que, para efectuar el análisis del desempeño de esta celda, se considera como densidad de corriente de operación  $j_{op} = 2.394 \text{ A m}^{-2}$ .

Como se observa en la figura 6.1.1 a), el voltaje de equilibrio del sistema a las condiciones de operación es de  $1,100 \text{ V}$ , cuyo valor respecto al voltaje de celda establecido para una densidad de corriente nula ( $1,017 \text{ V}$ ) dista de este en un  $8,2 \%$ . A partir de la figura 6.1.1 b), se desprende que el modelo presenta heterocedasticidad, ya que los residuos estadísticos no se distribuyen aleatoriamente. Esto se debe a la discrepancia que existe entre el voltaje de equilibrio teórico y el voltaje experimental para una densidad de corriente nula, de donde se deduce que existe un comportamiento de dicho potencial termodinámico que el modelo cero dimensional no captura. Lo anterior ocasiona que al efectuarse el proceso de minimización por mínimos cuadrados amortiguados (DLS) hacia la dirección del gradiente establecido o máximo descenso, el valor

---

<sup>1</sup>Se define como residuo ( $u = \Delta E_{exp} - \Delta E_{cell}$ ) la diferencia entre el valor nominal de cada dato experimental ( $\Delta E_{exp}$ ) y el valor predicho por el modelo ( $\Delta E_{cell}$ ).

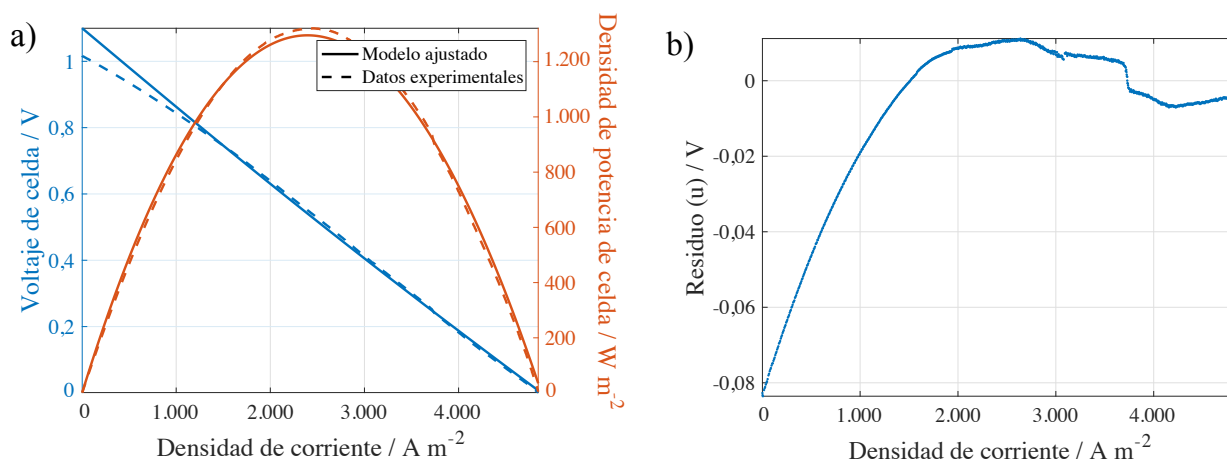


Figura 6.1.1: Curvas de polarización y de densidad de potencia ajustadas y experimentales para la SOFC alimentada con hidrógeno. a) Gráfico de comparación entre modelo y datos experimentales. b) Gráfico de residuos.

absoluto de cada residuo decaiga progresivamente en un primer rango del dominio de densidades de corriente hasta que la curva del modelo intersecta a los datos experimentales, situación que ocurre a aproximadamente  $1.500 \text{ A m}^{-2}$ . A partir del valor anterior se observa una relativa aleatoriedad en la distribución de los residuos, que corresponde a la zona de control mixto.

La diferencia entre el voltaje de equilibrio experimental y el predicho por el modelo se explica por las no idealidades de los gases participantes en el sistema. Las actividades reales del gas en un sistema gas-sólido difieren entre sí, más aún cuando se aproximan a la interfase del sólido poroso, puesto que el potencial químico de las especies es afectado por la interacción fisicoquímica entre cada molécula y la superficie activa del electrodo [171]. Lo anterior implica que los coeficientes de fugacidad de cada especie difieren de la unidad y las actividades distan de ser iguales a las presiones parciales, ya que no se cumple el supuesto de gas ideal. De manera adicional a esto, se tiene que los procedimientos de fabricación de la celda conllevan a cambios en la microestructura del electrodo, junto con la exposición del ánodo a ambientes altamente reductores, y esto también conlleva a una modificación del potencial químico de las especies influyendo directamente en las actividades de los gases producto de la interacción con el sólido.

Según estudios reportados en bibliografía, la diferencia originada entre el voltaje de equilibrio teórico y el experimental es un problema típico en la modelación de celdas de combustible de óxido sólido y se atribuye comúnmente a filtraciones o fugas de gases o electrónicas [139, 140, 172], contribuyendo mayoritariamente a una variación en la concentración efectiva de las especies, y por ende, en las actividades de estas en el seno del gas. Algunos grupos de investigación han tomado en cuenta esta discrepancia en la modelación introduciendo un término de sobrepotencial de fuga electrónica [139, 173].

Con respecto a los resultados para los sobrepotenciales de activación y de concentración asociados a cada electrodo, en la figura 6.1.2 se muestran los resultados obtenidos a partir del ajuste del modelo realizado.

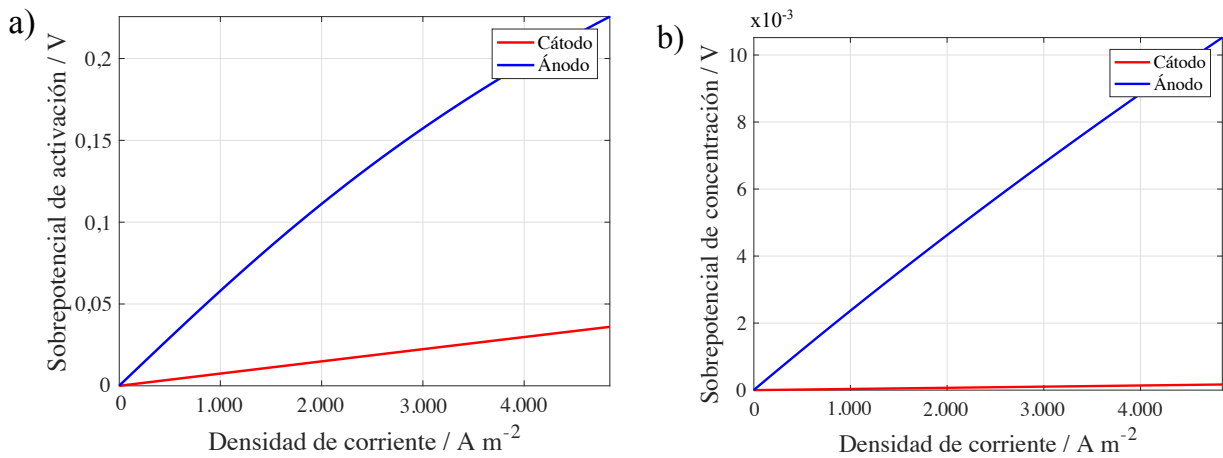


Figura 6.1.2: Curvas cinéticas ajustadas para la SOFC con alimentación de hidrógeno. a) Sobrepotenciales de activación. b) Sobrepotenciales de concentración.

La tabla 6.1.1 muestra un resumen de los principales parámetros cinéticos obtenidos que se asocian con los sobrepotenciales descritos en la figura 6.1.2.

Tabla 6.1.1: Parámetros cinéticos relacionados con los sobrepotenciales de activación y de concentración en el modelo cero dimensional de la SOFC con combustible hidrógeno.

Símbolo	Magnitud	Unidades
$j_{0,O_2}$	12.354	A m <sup>-2</sup>
$j_{0,H_2}$	1.568	A m <sup>-2</sup>
$D_{O_2}^{eff}$	$1,057 \cdot 10^{-5}$	m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>
$D_{H_2}^{eff}$	$2,668 \cdot 10^{-5}$	m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>
$D_{H_2O}^{eff}$	$1,130 \cdot 10^{-5}$	m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>

La densidad de corriente de intercambio anódica para la SOFC con combustible hidrógeno exhibe un valor relativamente alto ( $j_{0,H_2} = 1.568 \text{ A m}^{-2}$ ), aun cuando la densidad de corriente de intercambio catódica permanezca un orden de magnitud superior a la anódica ( $j_{0,H_2} = 12.354 \text{ A m}^{-2}$ ). Esto señala que el ánodo de CMO/YSZ tiene una alta actividad electrocatalítica, donde es probable que exista una alta extensión de sitios de reacción y que el metal (Mo) propicie un mecanismo catalítico efectivo mediante el transporte del combustible hacia la TPB. No obstante, el valor obtenido para dicha densidad de corriente de intercambio está condicionado por la discrepancia originada en el voltaje de equilibrio termodinámico entre el modelo y los datos experimentales, ya que su influencia es capturada en los primeros valores de la curva de polarización en que la densidad de corriente es baja. Es por esto que, si bien la actividad electrocatalítica del ánodo no es una limitante importante en este sistema gracias a las propiedades del material, como ocurre con la mayoría de las celdas de combustible de óxido sólido, el error en el voltaje de equilibrio predicho introduce un sesgo importante en el modelo, impactando directamente en el valor ajustado para el parámetro  $j_{0,H_2}$ .

Dentro de las pérdidas de voltaje asociadas a los sobrepotenciales de activación, se tiene que a la densidad de corriente de operación del sistema, el sobrepotencial de activación catódico y el sobrepotencial de activación anódico representan un 3,2% y un 23,3% del total de pérdidas, respectivamente. Lo anterior está influenciado por los valores de las densidades de corriente de

intercambio respectivas ( $j_{0,O_2}$  y  $j_{0,H_2}$ ), de donde se desprende que la actividad electrocatalítica propiciada para llevar a cabo la reacción de reducción de oxígeno en la TPB es mayor que aquella propiciada para electrooxidar el hidrógeno. En términos de las curvas de sobrepotencial obtenidas, esto se traduce en una mayor pendiente inicial en el sobrepotencial de activación anódico con respecto al catódico, ya que las densidades de corriente de intercambio gobiernan la tendencia de las curvas a valores bajos de densidad de corriente. En términos fenomenológicos, se desprende que en el cátodo hay una amplia extensión de sitios de reacción para la reducción electroquímica de oxígeno, mientras que en el ánodo existe un menor número de sitios de reacción capaces de propiciar la adsorción de moléculas de hidrógeno. Esto está directamente ligado a la concentración de átomos metálicos superficiales sobre los que se adsorbe y transporta el combustible. Por lo tanto, una manera de aumentar la actividad electrocatalítica en el ánodo es incrementar la concentración de sitios metálicos que transporten el hidrógeno propiciando su oxidación. Debido a que, como se explica en la subsección 3.1.3, el CMO contiene la concentración óptima de Mo de acuerdo a su caracterización, una alternativa es añadir algún metal como Cu, sobre el cual el hidrógeno tenga una adherencia mayor o igual que sobre el Mo de manera de extender la TPB del material.

Los sobrepotenciales de concentración representan apenas un 1,0% del total de pérdidas de voltaje, donde el sobrepotencial de concentración anódico rige principalmente esta relación, representando un 98,5% del total de sobrepotenciales de concentración. Si bien el ánodo tiene una menor porosidad que el cátodo ( $\epsilon_{CMO/YSZ} = 0,297 < \epsilon_{LSM/YSZ} = 0,350$ ), en compensación tiene menor tortuosidad ( $\tau_{CMO/YSZ} = 3,0 < \tau_{LSM/YSZ} = 3,8$ ), de manera que la razón porosidad/tortuosidad se mantiene en un valor relativamente constante, ya que  $\epsilon_{CMO/YSZ}/\tau_{CMO/YSZ} = 0,099$  y  $\epsilon_{LSM/YSZ}/\tau_{LSM/YSZ} = 0,092$ . Además, si bien tanto el fenómeno de difusión molecular como la difusión de Knudsen tienen pesos similares en la difusión efectiva de las especies, cabe notar que las diferencias entre los sobrepotenciales de concentración en el ánodo y en el cátodo se deben mayoritariamente al fenómeno de difusión de Knudsen, ya que el diámetro de poros es un orden de magnitud menor en el ánodo que en el cátodo, siendo  $d_{p,CMO/YSZ} = 0,352 \mu\text{m}$ , mientras que  $d_{p,LSM/YSZ} = 1,0 \mu\text{m}$ .

En cuanto a las pérdidas óhmicas de voltaje, en la figura 6.1.3 se muestra la curva obtenida para dichas pérdidas a partir del ajuste de parámetros en función de la densidad de corriente del sistema.

En la tabla 6.1.2 se muestran los parámetros de ajuste obtenidos junto con algunos parámetros estadísticos asociados a cada uno de ellos. Se incluye la desviación estándar, el intervalo de confianza dentro del cual se encuentra el valor de cada parámetro y el resultado obtenido para un test de hipótesis del parámetro en que se verifica si este es significativamente distinto de cero en el modelo. Todas las estadísticas se basan en un nivel de significancia del 5% (es decir, un nivel de confianza del 95%).

Adicionalmente a los datos estadísticos de la tabla 6.1.2, a partir del ajuste de parámetros se obtiene un error cuadrático medio  $MSE = 4,9 \cdot 10^{-4} \text{ V}^2$  y un valor medio absoluto de residuos igual a  $|\bar{u}| = 0,014 \text{ V}$ , corroborándose una aceptable bondad de ajuste del modelo planteado a los datos experimentales. A partir de la tabla 6.1.2 se establece que ambos parámetros son relevantes en el modelo y contribuyen significativamente a la explicación de la varianza establecida en los datos experimentales. En términos fenomenológicos, se sostiene que tanto las pérdidas de voltaje por activación de la reacción como las pérdidas óhmicas contribuyen significativamente a la

polarización del sistema.

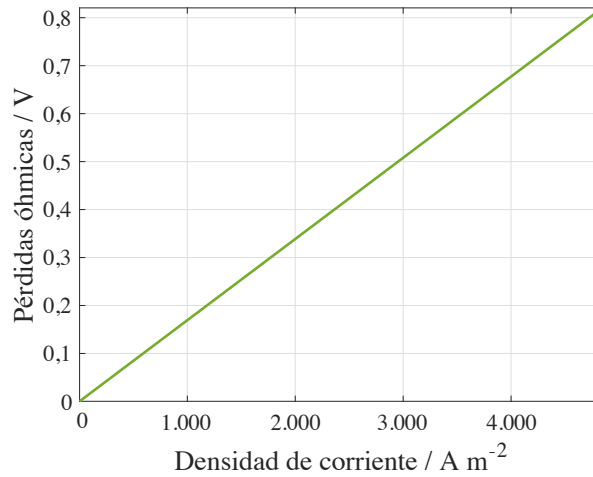


Figura 6.1.3: Pérdidas óhmicas de voltaje asociadas al sistema en estudio obtenidas mediante ajuste de parámetros cinéticos del modelo cero dimensional.

Tabla 6.1.2: Parámetros cinéticos ( $j_{0,H_2}$  y  $R_{total}$ ) obtenidos a partir del ajuste del modelo cero dimensional de la SOFC con combustible hidrógeno. Se incluyen parámetros estadísticos para su validación.

Símbolo	Magnitud	Desviación estándar	Intervalo de confianza	Significancia
$j_{0,H_2}$	1.568 A m <sup>-2</sup>	65 A m <sup>-2</sup>	[1.440 A m <sup>-2</sup> ; 1.695 A m <sup>-2</sup> ]	Sí
$R_{total}$	1,100 Ω	0,011 Ω	[1,079 Ω; 1,121 Ω]	Sí

Como primer análisis del valor obtenido para la resistencia óhmica total ( $R_{total}$ ) a partir del ajuste de parámetros, es posible realizar una estimación de las conductividades de los materiales anódicos. Para ello, es razonable tomar como supuesto que la conductividad eléctrica del CMO/YSZ es lineal con respecto a la composición del compuesto, es decir, que puede expresarse como:

$$\sigma_{CMO/YSZ} = x_{CMO}\sigma_{CMO} + x_{YSZ}\sigma_{YSZ} \quad (6.1.1)$$

donde  $x_{CMO}$  y  $x_{YSZ}$  corresponden a la composición en peso de los materiales CMO y YSZ, respectivamente, en el compuesto, de manera que  $x_{CMO} + x_{YSZ} = 1$ .

Para el material en estudio, el CMO/YSZ está compuesto aproximadamente de un 50 % p/p de CMO y un 50 % p/p de YSZ. Así,  $x_{CMO} = x_{YSZ} = 0,5$ . Para estimar la conductividad del CMO se utilizan los datos de conductividades del resto de los materiales según las ecuaciones 5.1.80, 5.1.79 y 5.1.78 y se despeja su valor a partir de la resistencia total ( $R_{total}$ ) obtenida en el ajuste mediante el uso de la ecuación 5.1.76, cuya derivación en detalle se encuentra en el apéndice C.2. Finalmente, las conductividades estimadas a la temperatura de operación del sistema (800 °C) para estos materiales anódicos se reportan en la tabla 6.1.3.

Tabla 6.1.3: Estimaciones para las conductividades eléctricas de los materiales anódicos a 800 °C: CMO/YSZ ( $\sigma_{\text{CMO/YSZ}}$ ) y CMO ( $\sigma_{\text{CMO}}$ ) a partir del supuesto de linealidad en la conductividad con respecto a la composición másica.

Símbolo	Magnitud	Unidades
$\sigma_{\text{CMO/YSZ}}$	1,352	S m <sup>-1</sup>
$\sigma_{\text{CMO}}$	0,501	S m <sup>-1</sup>

La resistencia óhmica es la componente predominante en las pérdidas de voltaje del sistema, donde se observa que  $R_{\text{total}}$  alcanza valores similares al orden de magnitud del voltaje generado por la celda. Dentro de estas pérdidas óhmicas, aquellas asociadas al YSZ (electrolito) representan un 23,8 % del total de pérdidas de voltaje del sistema, mientras que las asociadas al CMO/YSZ y al CMO (materiales anódicos) representan un 48,7 % del total de pérdidas. Esto se condice con la forma analítica de la curva de polarización experimental donde se observa un comportamiento altamente lineal u óhmico. A las condiciones de operación, el material usado para fabricar las capas anódicas de la celda exhibe una alta resistencia óhmica ( $R_{\text{CMO/YSZ}} + R_{\text{CMO}} = 0,739 \Omega$ ), siendo esta incluso mayor a la del electrolito ( $R_{\text{YSZ}} = 0,361 \Omega$ ). En relación a otros materiales anódicos estudiados previamente, como es el caso del Ni/YSZ, la conductividad eléctrica que presenta el CMO/YSZ ( $\sigma_{\text{CMO/YSZ}} = 1,352 \text{ S m}^{-1}$  a 800 °C) está varios órdenes de magnitud por debajo de la conductividad de materiales convencionales, como el Ni/YSZ ( $\sigma_{\text{Ni/YSZ}} = 9.156 \text{ S m}^{-1}$  a 800 °C).

Para el modelo de la SOFC con combustible hidrógeno, considerando como densidad de corriente de operación a la densidad de corriente que entrega la máxima densidad de potencia ( $j_{\text{op}} = 2.394 \text{ A m}^{-2}$ ), se obtiene que las pérdidas óhmicas representan un 72,5 % del total de pérdidas de voltaje con un valor de  $\Delta\varphi_{\text{total}}^{IR} = 0,405 \text{ V}$ . En cuanto a los sobrepotenciales de activación y los sobrepotenciales de concentración del sistema, estos abarcan un 26,5 % y un 1,0 % del total de pérdidas, respectivamente. Lo anterior permite establecer que la principal contribución a las pérdidas de voltaje del sistema, y por ende, a la capacidad de generación de energía eléctrica de la celda, corresponde a las pérdidas óhmicas asociadas a la conductividad de los materiales, principalmente del ánodo. Las pérdidas óhmicas asociadas a los materiales anódicos representan un 48,7 % del total de pérdidas de voltaje.

### 6.1.2. Celda de combustible de óxido sólido con ánodo de Ni/YSZ

Como resultados del estudio comparativo del sistema entre la utilización de un ánodo de CMO/YSZ y un ánodo de Ni/YSZ, en la figura 6.1.4 se muestran las diferentes curvas de polarización obtenidas a partir de la simulación del modelo cero dimensional del sistema y los diferentes sobrepotenciales de activación asociados.

A partir de la figura 6.1.4 a), se desprende que la máxima densidad de potencia obtenida al utilizar un ánodo de Ni/YSZ es de  $2.947 \text{ W m}^{-2}$ , cuya densidad de corriente correspondiente es de  $6.330 \text{ A m}^{-2}$  y se obtiene al aplicar un voltaje igual a  $0,466 \text{ V}$  a la celda de combustible. Por otra parte, al utilizar un ánodo de CMO/YSZ, la densidad de potencia máxima y densidad de corriente correspondiente es igual a  $1.295 \text{ W m}^{-2}$  y  $2.394 \text{ A m}^{-2}$ , respectivamente, cuyos valores se alcanzan al aplicar un voltaje de  $0,541 \text{ V}$  al sistema.



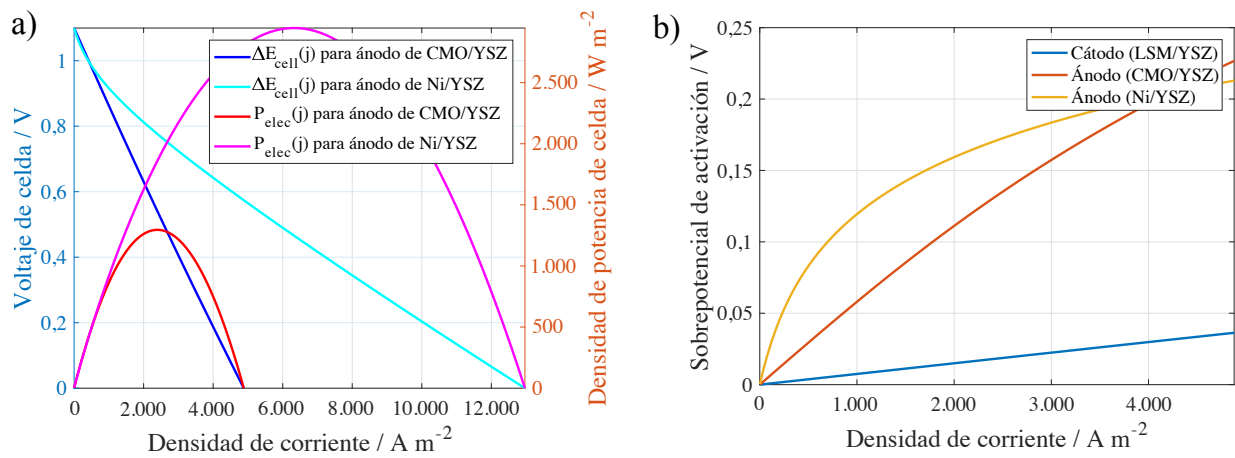


Figura 6.1.4: Curvas cinéticas para diferentes ánodos de una SOFC con combustible hidrógeno: CMO/YSZ y Ni/YSZ. a) Curva de polarización y de densidad de potencia de celda. b) Sobrepotenciales de activación.

En una celda con ánodo de Ni/YSZ, el sobrepotencial de activación anódico es mayor que en la celda de estudio con ánodo de CMO/YSZ en un amplio rango de densidades de corriente ( $0 \text{ A m}^{-2} < j < 4.200 \text{ A m}^{-2}$ ), que abarca la densidad de corriente de operación para la densidad de potencia máxima para la celda con ánodo de CMO/YSZ. A dicho valor de densidad de corriente ( $j_{op} = 2.394 \text{ A m}^{-2}$ ), se obtiene que el sobrepotencial de activación anódico sobre un ánodo de CMO/YSZ ( $\eta_{an}^{act}(j_{op}) = 0,130 \text{ V}$ ) es un 23,4 % menor que sobre un ánodo de Ni/YSZ ( $\eta_{an}^{act}(j_{op}) = 0,170 \text{ V}$ ). La brecha entre los sobrepotenciales de activación anódicos de cada material anódico respectivo disminuye a partir de esta densidad de corriente de operación hasta igualarse cuando  $j = 4.196 \text{ A m}^{-2}$  donde dichos valores de sobrepotencial son de 0,204 V. Como la densidad de corriente de operación para una celda con ánodo de Ni/YSZ es  $j_{op} = 6.330 \text{ A m}^{-2}$ , se tiene que en dichas condiciones, el sobrepotencial de activación anódico del sistema es menor que el que se obtendría en una celda de CMO/YSZ.

Al efectuar la comparación del sistema en estudio con ánodo de CMO/YSZ en relación al uso de ánodos convencionales de Ni/YSZ, se observa que la densidad de corriente y la densidad de potencia máxima de operación en la celda con ánodo de CMO/YSZ son un 62,1 % y un 56,0 % menor que en la celda con ánodo de Ni/YSZ, mientras que el voltaje de celda de operación requerido es un 16,2 % mayor que en la celda con ánodo de Ni/YSZ. De manera general, se observa que la componente de mayor influencia en las pérdidas de voltaje del sistema en una celda con ánodo de Ni/YSZ corresponde a los sobrepotenciales de activación, particularmente al sobrepotencial de activación anódico, a diferencia de la celda estudiada con ánodo de CMO/YSZ, donde las pérdidas están mayoritariamente gobernadas por las resistencias óhmicas, en particular la resistencia óhmica ofrecida por los materiales anódicos debido a sus bajas conductividades eléctricas.

En la figura 6.1.5 se muestran los diferentes sobrepotenciales de concentración y las pérdidas óhmicas para la celda con ánodo de CMO/YSZ y de Ni/YSZ en función de la densidad de corriente.

Para el sistema en estudio, ya sea utilizando un ánodo de CMO/YSZ o uno de Ni/YSZ,

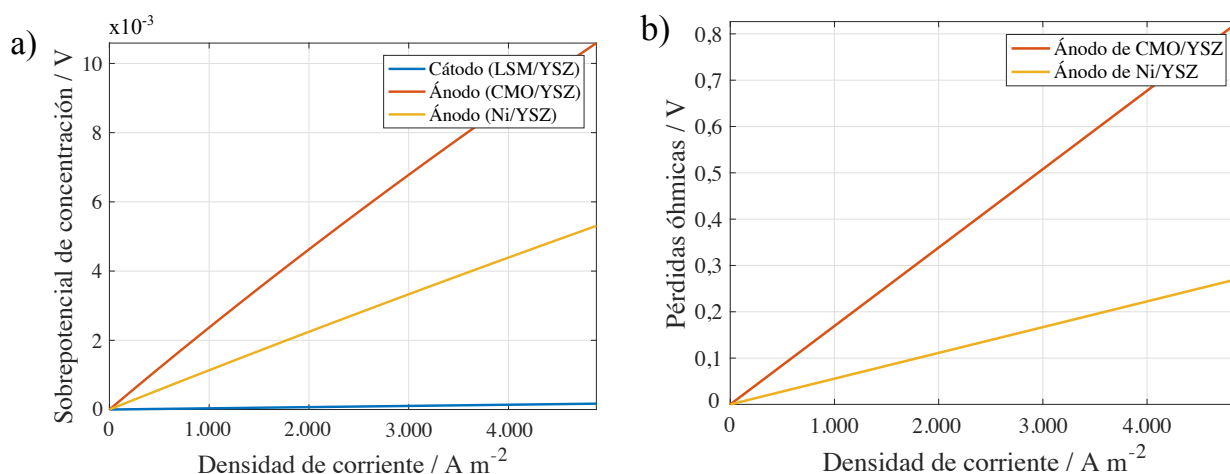


Figura 6.1.5: Curvas cinéticas para diferentes ánodos de una SOFC con combustible hidrógeno: CMO/YSZ y Ni/YSZ. a) Sobrepotenciales de concentración. b) Pérdidas óhmicas de voltaje.

se obtiene que los sobrepotenciales de concentración no influyen considerablemente en las pérdidas totales de voltaje del sistema. Para el caso de un ánodo de Ni/YSZ, se tiene que dichos sobrepotenciales representan el 0,9% del total de pérdidas, donde prácticamente todo el peso asociado a este porcentaje se atribuye al sobrepotencial de concentración anódico. Si bien el Ni/YSZ presenta una porosidad ligeramente mayor a la del CMO/YSZ ( $\epsilon_{\text{Ni/YSZ}} = 0,35 > \epsilon_{\text{CMO/YSZ}} = 0,297$ ), la tortuosidad de este material también es ligeramente mayor a la del CMO/YSZ ( $\tau_{\text{Ni/YSZ}} = 3,8 > \tau_{\text{CMO/YSZ}} = 3,0$ ), de manera que ambos efectos se compensan mutuamente y se obtienen razones de porosidad/tortuosidad similares en ambos materiales, ya que  $\epsilon_{\text{Ni/YSZ}}/\tau_{\text{Ni/YSZ}} = 0,092$  y  $\epsilon_{\text{CMO/YSZ}}/\tau_{\text{CMO/YSZ}} = 0,099$ . Por lo tanto, el factor que contribuye mayormente a la diferencia en los sobrepotenciales de concentración obtenidos a partir de un material anódico u otro está en el diámetro medio de poros, donde  $d_{p,\text{Ni/YSZ}} = 1,0 \mu\text{m}$  y  $d_{p,\text{CMO/YSZ}} = 0,352 \mu\text{m}$ , de manera que la difusión de Knudsen es lo que diferencia principalmente la magnitud en ambos casos. No obstante, el peso de estas componentes continúa siendo despreciable con respecto a otro tipo de pérdidas de voltaje al comparar diferentes materiales anódicos.

La tabla 6.1.4 resume los principales parámetros de estudio que sirven como base al análisis comparativo realizado.

Tabla 6.1.4: Cuadro comparativo entre los principales parámetros asociados al estudio de una SOFC alimentada con hidrógeno para diferentes materiales anódicos: CMO/YSZ y Ni/YSZ.

Parámetro	Valor sobre ánodo de CMO/YSZ	Valor sobre ánodo de Ni/YSZ
Densidad de corriente de intercambio	$j_{0,\text{H}_2} = 1,568 \text{ A m}^{-2}$	$j_{0,\text{H}_2} = 156 \text{ A m}^{-2}$
Porosidad del ánodo	$\epsilon_{\text{CMO/YSZ}} = 0,297$	$\epsilon_{\text{Ni/YSZ}} = 0,35$
Tortuosidad del ánodo	$\tau_{\text{CMO/YSZ}} = 3,0$	$\tau_{\text{Ni/YSZ}} = 3,8$
Diámetro medio de poros del ánodo	$d_{p,\text{CMO/YSZ}} = 0,352 \mu\text{m}$	$d_{p,\text{Ni/YSZ}} = 1,0 \mu\text{m}$
Coefficiente de difusión efectivo del H <sub>2</sub>	$D_{\text{H}_2}^{\text{eff}} = 2,668 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	$D_{\text{H}_2}^{\text{eff}} = 4,457 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$
Coefficiente de difusión efectivo del H <sub>2</sub> O	$D_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{eff}} = 1,130 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	$D_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{eff}} = 2,396 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$
Resistencia óhmica del ánodo	$R_{\text{CMO/YSZ}} + R_{\text{CMO}} = 0,739 \Omega$	$R_{\text{Ni/YSZ}} = 2,734 \cdot 10^{-5} \Omega$

Si bien la densidad de corriente de intercambio anódica sobre un ánodo de Ni/YSZ ( $j_{0,\text{H}_2} = 156$

A  $\text{m}^{-2}$ ) es menor que sobre un ánodo de CMO/YSZ ( $j_{0,\text{H}_2} = 1.568 \text{ A m}^{-2}$ ), las magnitudes de los sobrepotenciales de activación asociados a cada tipo de electrodo a una densidad de corriente fija son similares. Esto se explica a partir de la asimetría de las ramas de la ecuación de Butler–Volmer que rige la curva cinética sobre un ánodo de Ni/YSZ, donde el factor de simetría aparente en el sentido anódico es  $(\beta_{an}^{an} + 1)$  en lugar de  $\beta_{an}^{an}$ , asimetría inexistente en el caso de tener un ánodo de CMO/YSZ. Así, la rama anódica lleva un peso de crecimiento exponencial, cuya contribución a la densidad de corriente total crece rápidamente conforme aumenta el valor del sobrepotencial de activación, de manera que se requiere un valor de  $j_{0,\text{H}_2}$  considerablemente más bajo (al menos un orden de magnitud inferior) para alcanzar magnitudes comparables a los sobrepotenciales de activación obtenidos a partir de relaciones de Butler–Volmer simétricas. El mayor peso de la rama anódica que le otorga su factor de simetría aparente en un ánodo de Ni/YSZ contribuye además a que la pendiente inicial de la curva de sobrepotencial de activación sea aún más pronunciada.

Los sobrepotenciales de concentración en el modelo de la SOFC resultan ser las componentes que menos pesan en las pérdidas de voltaje del sistema, siendo estas 3 órdenes de magnitud inferiores a los voltajes que se obtienen en la curva de polarización. Es por esto que se justifica posteriormente despreciar dichas componentes en el modelo de la SOFC con gas de síntesis. Los valores de las densidades de corriente límite tanto de  $\text{H}_2$  como de  $\text{O}_2$  son lo suficientemente altos como para establecer que el sistema no alcanza control por transferencia de masa en toda la extensión de la curva de polarización, hasta obtener un voltaje nulo. Los coeficientes de difusión efectivos obtenidos en todos los casos se condicen con el tamaño relativo de las moléculas, ya que la tendencia establecida es:  $D_{\text{H}_2}^{eff} > D_{\text{H}_2\text{O}}^{eff} > D_{\text{O}_2}^{eff}$ , indicando que tanto mayor sea el tamaño de la molécula, menor será la difusión efectiva y el transporte de dicha especie hacia los poros y a través del camino tortuoso que deben recorrer hasta llegar a la TPB.

Las pérdidas óhmicas que se obtienen en el sistema al utilizar un ánodo de Ni/YSZ alcanzan el 41,1 % del total de pérdidas de voltaje, y no llegan a pesar más que los sobrepotenciales de activación, cuyo peso asociado es de un 52,5 %. En el sistema con ánodo de Ni/YSZ, la única resistencia óhmica que pesa apreciablemente corresponde a la resistencia del electrolito (YSZ), debido a su baja conductividad eléctrica ( $\sigma_{\text{YSZ}} = 2,203 \text{ S m}^{-1}$ ). La conductividad eléctrica del ánodo de Ni/YSZ ( $\sigma_{\text{Ni/YSZ}} = 9.153 \text{ S m}^{-1}$ ) alcanza valores bastante altos en relación a los estimados para la conductividad eléctrica del CMO/YSZ ( $\sigma_{\text{CMO/YSZ}} = 1,352 \text{ S m}^{-1}$ ) y del CMO puro ( $\sigma_{\text{CMO}} = 0,501 \text{ S m}^{-1}$ ), de manera que el Ni/YSZ no consigue aportar una resistencia óhmica importante al material, cuyo valor llega incluso a magnitudes despreciables. En términos globales, esto implica que la curva de polarización del sistema que se obtiene con ánodo de Ni/YSZ dista de un comportamiento lineal, sobre todo a bajos valores de densidades de corriente, donde prima el sobrepotencial de activación anódico producto de la densidad de corriente de intercambio y del factor de simetría aparente de la rama anódica de la cinética asociada. Una vez que la pendiente asociada al sobrepotencial de activación comienza a reducirse, es posible apreciar a valores más altos de densidades de corriente una tendencia más cercana al comportamiento lineal en la curva de polarización. Luego, es posible establecer que la principal diferencia entre la utilización de un material anódico u otro guarda relación con la contribución de este a la resistencia óhmica total del sistema, donde en un caso es una componente despreciable (Ni/YSZ), mientras que en el otro corresponde al principal factor responsable de pérdidas de voltaje en el sistema (CMO/YSZ).

## 6.2. Celda de combustible de óxido sólido con alimentación de gas de síntesis

### 6.2.1. Celda de combustible de óxido sólido con ánodo de CMO/YSZ

Para el sistema experimental descrito en el capítulo 4 con alimentación de gas de síntesis como combustible, se presentan las curvas generadas a partir de la simulación del modelo matemático. En la figura 6.2.1 a) se muestra un gráfico de comparación entre el modelo y los datos experimentales y en la figura 6.1.2 b) se muestra un gráfico de los residuos obtenidos ( $u$ ) para cada dato experimental en función de la densidad de corriente del sistema.

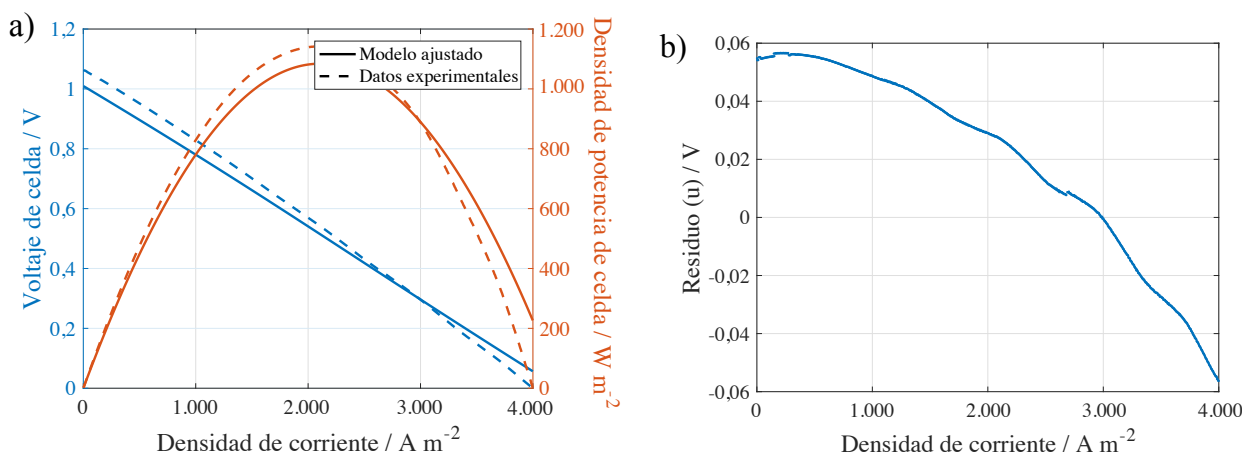


Figura 6.2.1: Curvas de polarización y de densidad de potencia ajustadas y experimentales para la SOFC alimentada con gas de síntesis. a) Gráfico de comparación entre modelo y datos experimentales. b) Gráfico de residuos.

A partir de la figura 6.2.1 a), se desprende que la máxima densidad de potencia obtenida es de  $1.084 \text{ W m}^{-2}$ , cuya densidad de corriente correspondiente es de  $2.106 \text{ A m}^{-2}$  y se obtiene al aplicar un voltaje igual a  $0,515 \text{ V}$  a la celda de combustible. Es por ello que, para efectuar el análisis del desempeño de esta celda, se considera como densidad de corriente de operación  $j_{op} = 2.106 \text{ A m}^{-2}$ . A esta densidad de corriente de operación, las densidades de corriente originadas por la oxidación de  $\text{H}_2$  y de  $\text{CO}$  son  $j_{\text{H}_2} = 1.080 \text{ A m}^{-2}$  y  $j_{\text{CO}} = 1.026 \text{ A m}^{-2}$ , respectivamente.

A partir de la figura 6.2.1 a), se desprende que el voltaje de equilibrio estimado del sistema a las condiciones de operación es de  $1,010 \text{ V}$ , cuyo valor respecto al voltaje de celda establecido para una densidad de corriente nula ( $1,064 \text{ V}$ ) dista de este en un  $5,1 \%$ . Como se observa en la figura 6.2.1 b), esta discrepancia señalada contribuye a que el modelo carezca de homocedasticidad, ya que los residuos no se distribuyen aleatoriamente. Si bien, esta diferencia entre ambos potenciales en condiciones de circuito abierto indica la existencia de un fenómeno no capturado por el modelo, la heterocedasticidad se debe en mayor medida a la carencia de datos experimentales que correspondan a diferentes repeticiones del experimento, que restan aleatoriedad a la muestra. La mayor incidencia que tiene el ajuste de parámetros mediante minimización por mínimos cuadrados amortiguados (DLS) en modelos heterocedásticos corresponde a la posible obtención de una alta varianza asociada a cada parámetro y/o que estos no sean significativos. Sin embargo, lo anterior

no ocurre en el caso de estudio, tal como se explica posteriormente.

Como se observa en la figura 5.1.1, el voltaje de equilibrio teórico en el modelo de la SOFC con combustible gas de síntesis se acerca con bastante precisión al valor medido durante los experimentos en que se mide el voltaje de circuito abierto en función de la temperatura. Esto indica que todas las no idealidades relacionadas con la diferencia entre la actividad real de las especies y la modelada por el sistema mediante las presiones parciales es capturada por el ajuste de los parámetros de desempeño  $S_{H_2}$ ,  $X_{H_2}$  y  $X_{CO}$ . Sin embargo, aún permanece una discrepancia entre el voltaje de equilibrio predicho y el valor experimental en la curva de polarización presentada en la figura 6.2.1 a) cuando la densidad de corriente es nula. Por una parte, esto se explica por el hecho de que las condiciones de polarización de la celda alteran la microestructura del sólido, originando una diferencia entre las actividades reales y las que se consideran mediante las mediciones del sistema en condiciones de circuito abierto.

Ong *et al.* [174], en base a sus estudios de modelación sobre celdas de combustible de óxido sólido con gas de síntesis, proponen que la diferencia entre el voltaje de equilibrio teórico y el experimental es causado por una filtración de aire hacia la cámara anódica y que no existen fugas de tipo electrónicas en el sistema. Esto es consistente con aseveraciones hechas por grupos de interés previos a estos estudios. Por consiguiente, el modelo matemático propuesto por Ong *et al.* [174] toma en consideración la filtración de aire mediante la corrección del término del voltaje de equilibrio del modelo cero dimensional y el posterior ajuste a la corriente de la mezcla de combustibles reportada hasta que el voltaje de equilibrio teórico y experimental coincidan.

Con respecto a los resultados de simulación para los sobrepotenciales de activación y las densidades de corriente asociadas a la oxidación de cada combustible, en la figura 6.2.2 se muestran las curvas cinéticas asociadas a dichas variables.

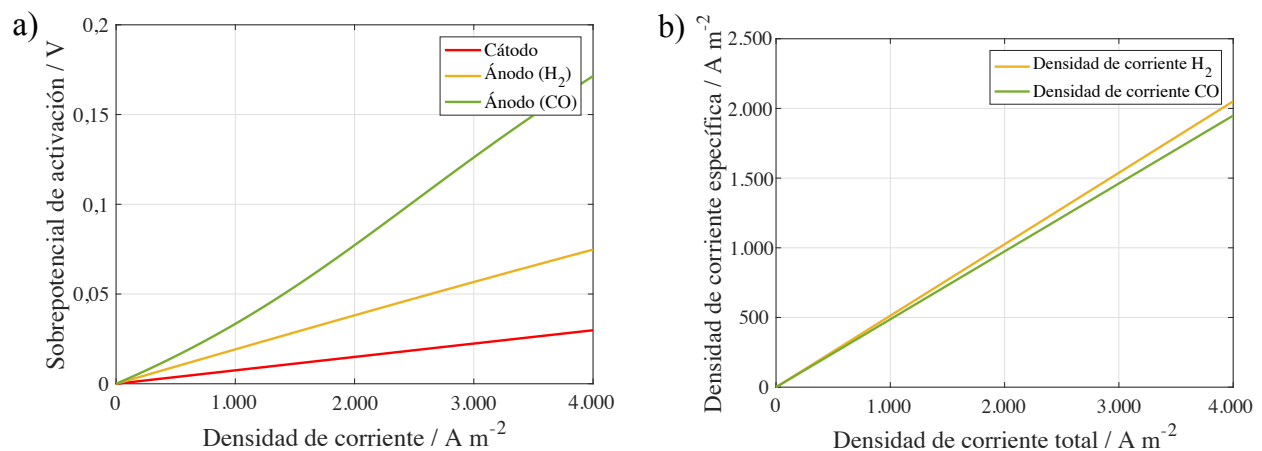


Figura 6.2.2: Curvas cinéticas ajustadas para la SOFC con alimentación de gas de síntesis. a) Sobrepotenciales de activación. b) Densidades de corriente específicas asociadas a cada combustible.

Al analizar los resultados presentados en la figura 6.2.2 b), se tiene que la selectividad del sistema por la oxidación de uno u otro combustible es bastante similar, siendo la asociada al hidrógeno igual a un 49,3%, mientras que la asociada al monóxido de carbono es igual a

un 50,7%. Las utilizaciones de ambos combustibles alcanzan valores relativamente bajos de aproximadamente 30%. Las bajas utilizaciones de combustible son esperables y no suponen un problema real a la hora de considerar la escalabilidad del sistema, ya que estas mediciones experimentales no se enfocan hacia estudios de desempeño de operación de la celda, sino más bien a sus aspectos termodinámicos y cinéticos.

La tabla 6.2.1 muestra un resumen de los principales parámetros cinéticos obtenidos que se asocian con los sobrepotenciales de activación y densidades de corriente asociadas descritos en la figura 6.2.2.

Tabla 6.2.1: Parámetros cinéticos relacionados con los sobrepotenciales de activación y de concentración en el modelo cero dimensional de la SOFC con combustible hidrógeno.

Símbolo	Magnitud	Unidades
$j_{0,O_2}$	12.354	A m <sup>-2</sup>
$j_{0,H_2}$	2.470	A m <sup>-2</sup>
$j_{0,CO}$	791	A m <sup>-2</sup>

En la tabla 6.2.2 se muestra el valor obtenido para el parámetro de ajuste  $j_{0,CO}$  junto con algunos parámetros estadísticos asociados a este. Se incluye la desviación estándar, el intervalo de confianza dentro del cual se encuentra el valor del parámetro y el resultado obtenido para un test de hipótesis del parámetro en que se verifica si este es significativamente distinto de cero en el modelo. Todas las estadísticas se basan en un nivel de significancia del 5 % (es decir, un nivel de confianza del 95 %).

Tabla 6.2.2: Parámetro cinético ( $j_{0,CO}$ ) obtenido a partir del ajuste del modelo cero dimensional de la SOFC con combustible gas de síntesis. Se incluyen parámetros estadísticos para su validación.

Símbolo	Magnitud	Desviación estándar	Intervalo de confianza	Significancia
$j_{0,CO}$	791 A m <sup>-2</sup>	8,17 A m <sup>-2</sup>	[775 A m <sup>-2</sup> ; 807 A m <sup>-2</sup> ]	Sí

Adicionalmente a los datos estadísticos de la tabla 6.2.2, a partir del ajuste del parámetro  $j_{0,CO}$  se obtiene un error cuadrático medio  $MSE = 1,4 \cdot 10^{-3} V^2$  y un valor medio absoluto de residuos igual a  $|\bar{u}| = 0,033 V$ , corroborándose una aceptable bondad de ajuste del modelo planteado a los datos experimentales. A partir de los datos presentados en la tabla 6.2.2 se desprende que la densidad de corriente de intercambio asociada a la oxidación de monóxido de carbono contribuye significativamente a la explicación de la varianza que presentan los datos experimentales, tanto estadística como fenomenológicamente, ya que las pérdidas por activación de esta reacción son una componente relevante en el sistema.

Las densidades de corriente de intercambio asociadas a cada combustible indican que la actividad electrocatalítica del hidrógeno es superior a la del monóxido de carbono, lo que significa que en términos de la química heterogénea que tiene lugar, la cinética de oxidación de CO es más lenta que la cinética de oxidación de H<sub>2</sub>. Cabe notar que en la relación de Butler–Volmer que rige la cinética de oxidación de CO existe una asimetría entre las ramas, donde el factor de simetría aparente de la rama catódica es  $(\beta_{ca}^{an} + 1)$  en lugar de  $\beta_{ca}^{an}$ . Esto ocasiona que la pendiente inicial de

la curva de sobrepotencial anódico asociada al CO sea relativamente baja en relación a las de otras curvas de sobrepotencial, ya que dicho factor de simetría aparente consigue contrarrestar el valor de la densidad de corriente de intercambio, propiciando mayoritariamente la dirección catódica de reacción para valores bajos de densidad de corriente de operación, induciendo un crecimiento inicial lento de sobrepotencial. Posterior a estos valores, existe un punto de inflexión en la curva debido a que el crecimiento exponencial de la rama anódica consigue compensar en dicho punto el factor de simetría aparente que da mayor peso a la rama catódica, consiguiendo restaurar el crecimiento rápido característico de las curvas típicas halladas para sobrepotencial de activación con respecto a la densidad de corriente.

Puesto que el CO tiene una selectividad ligeramente mayor por unirse a los sitios activos del catalizador, es posible deducir que en estado estacionario, el número de sitios activos que son ocupados por el CO supera ligeramente el número de sitios activos que ocupa el H<sub>2</sub> producto de que su cinética de oxidación es más lenta. No obstante, la buena actividad electrocatalítica del sistema con respecto al hidrógeno logra compensar en gran medida este efecto, de manera que el H<sub>2</sub> en sus sitios activos logra aportar en términos globales una densidad de corriente ligeramente superior a la densidad de corriente que aporta el CO, pese a que el CO ocupe ligeramente más sitios activos. Es por esto que se obtiene que la eficiencia de corriente de H<sub>2</sub> (51,3 %) es un tanto mayor que la eficiencia de corriente de CO (48,7 %), lo que se condice con que los sobrepotenciales de activación de cada combustible en todo el rango de densidades de corriente sigan una tendencia inversa a las eficiencias de corriente reportadas. El hecho de considerar que dichas eficiencias de corriente son constantes a lo largo de la curva de polarización y sólo dependen de la temperatura es uno de los supuestos más fuertes del modelo, ya que según estudios al respecto, las fracciones de cobertura, y por ende, la selectividad del sistema, dependen directamente del valor de la densidad de corriente de operación o del voltaje aplicado al sistema, además de la temperatura. No obstante, con las herramientas que entregan los datos experimentales, se hace necesario este supuesto para poder estimar las densidades de corriente, y por consiguiente, los sobrepotenciales de activación asociados a la oxidación de cada combustible.

A la densidad de corriente de operación de la celda ( $j_{op} = 2.106 \text{ A m}^{-2}$ ) se tiene que la densidad de corriente de intercambio asociada a la oxidación de H<sub>2</sub> es  $j_{0,H_2} = 2.470 \text{ A m}^{-2}$ , mientras que la asociada a la oxidación de CO a partir de la relación de Butler–Volmer asimétrica es  $j_{0,CO} = 791 \text{ A m}^{-2}$ , de manera que  $j_{0,H_2}$  es un 105,2 % menor que  $j_{0,CO} = 791 \text{ A m}^{-2}$ . Además, a la misma densidad de corriente de operación, el sobrepotencial de activación asociado a la oxidación de H<sub>2</sub> es  $\eta_{an,H_2}^{act} = 0,040$ , mientras que el asociado a la oxidación de CO es  $\eta_{an,CO}^{act} = 0,082$ , siendo  $\eta_{an,H_2}^{act}$  un 51,2 % menor que  $\eta_{an,CO}^{act}$ . Todo lo anterior se condice con que el CO permanezca en estado estacionario un mayor tiempo adherido a los sitios de reacción, puesto que su cinética es más lenta. Finalmente, las densidades de corriente originadas por la oxidación de H<sub>2</sub> y de CO operando a la densidad de potencia máxima ( $j_{H_2} = 1.080 \text{ A m}^{-2}$  y  $j_{CO} = 1.026 \text{ A m}^{-2}$ , respectivamente) se condicen con las eficiencias de corriente reportadas para cada combustible.

Según estudios reportados por Ong *et al.* sobre modelación de celdas de combustible de óxido sólido con gas de síntesis, para lograr un correcto estudio del impacto del CO en el desempeño de la celda debe tenerse en consideración que este combustible sufre un proceso de reformado interno, sobre todo a concentraciones altas de este relativas a la concentración de H<sub>2</sub>, como es el caso de estudio. Con frecuencia se supone que la mayoría del monóxido de carbono que ingresa al ánodo reacciona con el vapor de agua presente por vía de la reacción de *water-gas shift* antes de

alcanzar la TPB. Sin embargo, puede existir insuficiente cantidad de vapor de agua como para que todo el CO que ingresa pueda ser convertido en H<sub>2</sub>. Además, la conversión de CO en H<sub>2</sub> está sujeta a la constante de equilibrio de la reacción de *water-gas shift* (ecuación 3.1.10) a la temperatura de operación. Así, este fenómeno cobra mayor importancia cuando se tienen altas concentraciones de CO, como por ejemplo 50 % v/v, y a su vez depende fuertemente de la razón CO/H<sub>2</sub>O, ya que las concentraciones relativas de CO y H<sub>2</sub>O, al ser estos los reactantes, son las que propician que se genere dicha reacción.

Al igual que como ocurre con el sistema alimentado con hidrógeno como combustible, la actividad electrocatalítica del material no supone una limitación mayor que las pérdidas óhmicas de voltaje, pese al efecto de selectividad que existe entre los combustibles al alimentar gas de síntesis. El peso que tienen estas pérdidas por activación se mantiene relativamente igual en ambos casos, de manera que la principal limitación continúa siendo la resistencia óhmica que ofrecen los materiales anódicos debido a sus bajas conductividades.

### 6.2.2. Análisis de sensibilidad para la presión de equilibrio de desorción de hidrógeno

Uno de los supuestos más fuertes a considerar en el modelo matemático planteado para el sistema con alimentación de gas de síntesis corresponde a considerar que la presión de equilibrio de desorción de hidrógeno  $p_{\text{H}_2}^*$  del sistema, en que el H<sub>2</sub> proveniente del gas de síntesis sufre quimisorción sobre el metal Mo del ánodo de CMO/YSZ, es igual a la presión de equilibrio de desorción de hidrógeno en una celda alimentada con hidrógeno puro y compuesta por un ánodo de Ni/YSZ en que el H<sub>2</sub> sufre quimisorción sobre el Ni ( $p_{\text{H}_2}^* = 0,09$  atm). Para corroborar el impacto de este supuesto, se efectúa un análisis de sensibilidad que consiste en verificar cómo varía la densidad de corriente de intercambio ajustada ( $j_{0,\text{CO}}$ ) en función de valores mayores de  $p_{\text{H}_2}^*$  de entrada al modelo. Se escogen sólo valores mayores para este parámetro, puesto que un incremento en  $p_{\text{H}_2}^*$  desfavorece la cinética de adsorción de H<sub>2</sub> sobre el metal lo que se traduce en una menor actividad catalítica del material, y por ende, un menor valor para las densidades de corriente de intercambio de cada combustible. Lo anterior es consistente con los estudios reportados en la subsección 3.1.3 y con los resultados del modelo anterior con combustible hidrógeno presentados en la figura 6.1.2, donde se sugiere que el Ni/YSZ tiene una actividad electrocatalítica considerablemente mayor que el CMO/YSZ frente a la oxidación del hidrógeno. Los resultados para el análisis de sensibilidad descrito se muestran en la figura 6.2.3 donde se muestra el valor de  $j_{0,\text{CO}}$  ajustado en función del porcentaje de incremento sobre  $p_{\text{H}_2}^*$ .

A partir del análisis de sensibilidad presentado en la figura 6.2.3, se desprende que se requiere un incremento porcentual mayor a un 220 % sobre el valor de  $p_{\text{H}_2}^*$  para que el valor de  $j_{0,\text{CO}}$  quede fuera del intervalo de confianza de este parámetro de ajuste bajo el supuesto original para  $p_{\text{H}_2}^*$ .

Si bien los resultados obtenidos dependen del valor de la presión parcial de equilibrio de desorción de H<sub>2</sub> ( $p_{\text{H}_2}^*$ ), cuyo valor no debiese ser igual al utilizado ya que no se trata del mismo material ni de la misma mezcla gaseosa alimentada, a partir del análisis de sensibilidad realizado es posible inferir que el valor de este parámetro no influye en mayor medida la validez de los resultados del modelo. Es esperable que  $p_{\text{H}_2}^*$  sea mayor en el caso de estudio (alimentación de



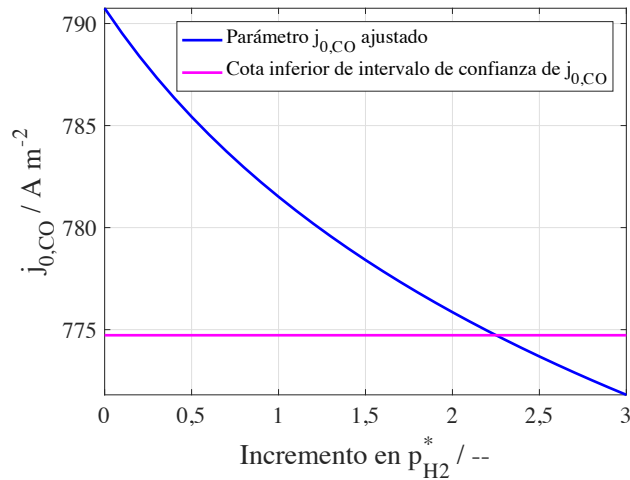


Figura 6.2.3: Análisis de sensibilidad del ajuste con respecto a  $p_{H_2}^*$ : densidad de corriente de intercambio ajustada a partir del modelo cero dimensional de la SOFC en estudio con combustible gas de síntesis. El valor constante de  $j_{0,CO}$  señalado corresponde a la cota inferior del intervalo de confianza del ajuste original (véase tabla 6.1.2) usando el parámetro  $p_{H_2}^*$  correspondiente a desorción de  $H_2$  desde Ni en un ánodo de Ni/YSZ ( $p_{H_2}^* = 0,09$  atm).

gas de síntesis con ánodo de CMO/YSZ) puesto que la actividad electrocatalítica es menor que al alimentar hidrógeno a una celda con ánodo de Ni/YSZ, ya que por principio de Le Châtelier, si la cinética está menos favorecida, es esperable que la presión de equilibrio de adsorción sobre la superficie del metal activo disminuya y que la presión de equilibrio de desorción aumente, lo que se traduce en una menor densidad de corriente de intercambio asociada a la oxidación de  $H_2$ . Luego, el análisis de sensibilidad realizado indica que a menos que el valor real de  $p_{H_2}^*$  aumente en un 220 % con respecto al valor utilizado, el parámetro  $j_{0,CO}$  ajustado no escapa del límite de confiabilidad inicial dado por su intervalo de confianza. No obstante, es esperable que  $p_{H_2}^*$  no alcance tal nivel de discrepancia con respecto al valor real, pues significaría que el equilibrio de la primera etapa del mecanismo electrooxidativo de hidrógeno se hallaría fuertemente desplazado hacia la desorción (principio de Le Châtelier), dificultando que se lleve a cabo la oxidación del hidrógeno y que éste pueda aportar una densidad de corriente significativa al sistema. Luego, como se espera que  $p_{H_2}^*$  se mantenga en magnitudes similares, la confiabilidad de los resultados obtenidos en base al supuesto considerado sobre tal parámetro, se mantiene en un nivel aceptable.

### 6.2.3. Comparación con el desempeño del sistema alimentado con hidrógeno

Como resultados del estudio comparativo del sistema entre la utilización de hidrógeno o gas de síntesis como combustible, en la figura 6.2.4 se muestran las diferentes curvas de polarización y de densidad de potencia de celda obtenidas a partir de la simulación del modelo cero dimensional del sistema y los diferentes sobrepotenciales de activación asociados. En el apéndice D.5 se encuentra el ejemplo de código utilizado para la resolución de este problema.

A partir de la figura 6.1.4 a), se obtiene que la máxima densidad de potencia al utilizar hidrógeno como combustible corresponde a  $1.295 W m^{-2}$ , de manera que la densidad de corriente de operación óptima es de  $2.394 A m^{-2}$  y se obtiene al aplicar un voltaje igual a  $0,541 V$  a la celda

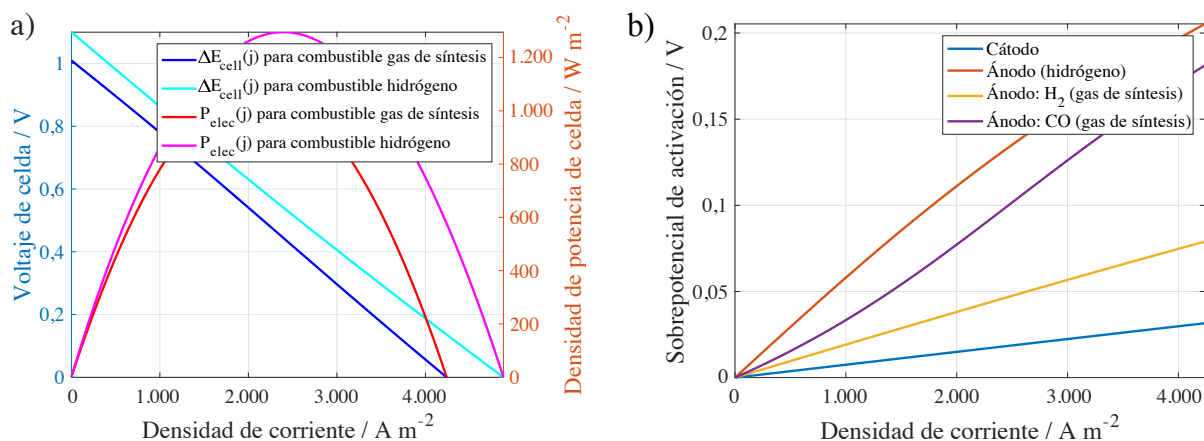


Figura 6.2.4: Resultados comparativos para una SOFC con ánodo de CMO/YSZ para diferentes combustibles: hidrógeno y gas de síntesis. a) Curva de polarización. b) Sobrepotenciales de activación.

de combustible. Por otra parte, al utilizar gas de síntesis como combustible, la densidad de potencia y densidad de corriente óptimas corresponden a  $1.084 W m^{-2}$  y  $2.106 A m^{-2}$ , respectivamente, cuyos valores se alcanzan al aplicar un voltaje de  $0,515 V$  al sistema.

Con respecto a los parámetros de estudio que sirven como base al análisis comparativo realizado, se tiene que la densidad de corriente de intercambio asociada a la oxidación de hidrógeno para el caso de alimentación de gas de síntesis ( $j_{0,H_2} = 2.470 A m^{-2}$ ) difiere del valor obtenido mediante ajuste de parámetros para el modelo de la SOFC con combustible hidrógeno ( $j_{0,H_2} = 1.568 A m^{-2}$ ), siendo el valor ajustado para el presente caso de estudio un  $57,5 \%$  mayor. En tanto, el valor de la densidad de corriente de intercambio asociada a la oxidación del monóxido de carbono es relativamente bajo ( $j_{0,CO} = 791 A m^{-2}$ ).

Al establecer la comparación entre el uso de hidrógeno o gas de síntesis en la misma SOFC estudiada, en primer lugar se observa que la densidad de corriente es un  $12,0 \%$  menor que la del sistema alimentado con hidrógeno, mientras que la densidad de potencia de operación es un  $16,3 \%$  menor que la del sistema alimentado con hidrógeno. Sin embargo, el voltaje de celda requerido al alimentar gas de síntesis ( $0,515 V$ ) es un  $4,8 \%$  menor que al alimentar hidrógeno ( $0,541 V$ ). Esto es explicado debido a las diferencias que existen en el voltaje de equilibrio de ambos sistemas, según la ecuación de Nernst que rige en cada caso, ya que al alimentar hidrógeno puro, el voltaje máximo termodinámico del sistema resulta ser ligeramente mayor que al alimentar gas de síntesis, resultado asociado netamente a los valores de las funciones termodinámicas asociadas a cada especie (entalpía y entropía) a partir de sus capacidades caloríficas. Por ejemplo, la capacidad calorífica del  $CO_2(g)$  a una temperatura particular, producto que se genera a partir de la oxidación de CO, tiene un valor inferior a la capacidad calorífica del  $H_2O(g)$  a la misma temperatura, producto que se genera a partir de la oxidación de  $H_2$ .

Para toda densidad de corriente de operación, el sobrepotencial de activación anódico total obtenido ( $\eta_{H_2}^{act} + \eta_{CO}^{act}$ ) es ligeramente mayor al alimentar gas de síntesis que al alimentar hidrógeno, debido a la competencia que se establece entre los combustibles por cada sitio activo, donde la cinética electroquímica de la oxidación de CO resulta ser más lenta que la de oxidación de  $H_2$ . No

obstante, en ambos casos, las pérdidas óhmicas de voltaje rigen principalmente el comportamiento del sistema, confiriendo un comportamiento prácticamente lineal en las curvas de polarización obtenidas y abarcando al menos un 72 % del total de pérdidas de voltaje.

# Capítulo 7

## Conclusiones

De acuerdo con los resultados obtenidos para el sistema, utilizando tanto hidrógeno como gas de síntesis como combustible, se concluye que la principal contribución a las pérdidas de voltaje del sistema, y por ende, a la capacidad de generación de energía eléctrica de la celda, corresponde a las pérdidas óhmicas asociadas a la conductividad de los materiales, principalmente del ánodo. Puesto que las pérdidas óhmicas asociadas a los materiales anódicos representan un 48,7% del total de pérdidas, se sugiere que futuras investigaciones sobre estos materiales se enfoquen en aumentar su conductividad eléctrica. Sin perjuicio de lo anterior, también supone una opción válida explorar otros materiales distintos al CMO/YSZ, tales como la ceria dopada con samaria (SDC), entre otros.

En ambos casos de estudio, se hallaron diferencias entre el voltaje de equilibrio teórico y el experimental. Una de las razones es la no idealidad de los gases en relación a sus coeficientes de fugacidad y subsecuentes actividades. Una manera de obtener mediciones más acertadas consiste en dejar operando la celda de combustible durante un periodo de tiempo que permita que el voltaje de circuito abierto se estabilice, tanto en términos de microestructura anódica como de las presiones establecidas en el seno del gas. Posterior a este pretratamiento, se debiese comenzar la toma de datos para la generación de la curva de polarización del sistema. Una posible explicación adicional a la discrepancia producida en el modelo de gas de síntesis entre las mediciones experimentales en condiciones de circuito abierto y en condiciones de polarización de la celda, corresponde a la filtración de aire hacia la cámara anódica. Lo anterior habría que corroborarlo experimentalmente a través de la medición de la composición de los gases durante la obtención de la curva de polarización. Por lo tanto, se concluye que en futuros estudios de modelación, posiblemente deba tenerse en consideración este fenómeno mediante una corrección empírica de la diferencia de potenciales de Nernst, que puede obtenerse mediante ajuste de parámetros a las mediciones de OCV en condiciones de circuito abierto.

Debido a que uno de los supuestos más fuertes del modelo es considerar que las eficiencias de corriente sólo dependen de la temperatura y por ende son constantes a lo largo de la curva de polarización, es pertinente concluir que para un estudio más riguroso del sistema, deben efectuarse mediciones experimentales para la composición del gas para cada valor de densidad de corriente, de manera de obtener una relación entre la selectividad o la eficiencia de corriente asociada al hidrógeno en el sistema con respecto a su densidad de corriente de operación o voltaje aplicado.

Dados los resultados obtenidos para el sistema con gas de síntesis, es posible establecer que en

estado estacionario, el número de sitios activos que son ocupados por el CO supera ligeramente el número de sitios activos que ocupa el H<sub>2</sub> producto de que su cinética de oxidación es más lenta. No obstante, la buena actividad electrocatalítica del sistema con respecto al hidrógeno logra compensar en gran medida este efecto, de manera que el H<sub>2</sub> en sus sitios activos logra aportar en términos globales una mayor densidad de corriente un tanto superior a la densidad de corriente que aporta el CO.

Debido a que en ambos casos de estudio, los sobrepotenciales de activación no son la limitación predominante para la capacidad de generación de energía eléctrica del sistema, es más aconsejable estudiar materiales anódicos alternativos cuya conductividad sea mayor a la del caso, en lugar de enfocar investigaciones en extender el número de sitios de reacción para mejorar la actividad electrocatalítica. Adicionalmente, el estudio más exhaustivo de los fenómenos de transferencia de masa no se justifica, puesto que en el primer caso de estudio, los sobrepotenciales de concentración representan apenas un 1,0 % del total de pérdidas de voltaje.

Para el caso de estudio con alimentación de gas de síntesis, a partir de una posterior revisión bibliográfica, es pertinente concluir que se genera un fenómeno de reformado superficial de monóxido de carbono a partir de la reacción de *water-gas shift* (ecuación 3.1.10) en la cámara anódica antes de alcanzar la frontera de triple fase, propiciado por la presencia de vapor de agua en el seno del gas. Dicho fenómeno cobra importancia tanto mayores sean las concentraciones de monóxido de carbono alimentadas y a su vez depende fuertemente de la razón CO/H<sub>2</sub>O. Es por esto que se deben realizar investigaciones exhaustivas respecto a este fenómeno, para lograr una correcta comprensión de este y posterior inclusión en cualquier modelación de una SOFC que opera con gas de síntesis.

# Capítulo 8

## Trabajo futuro

Para un trabajo futuro, se sugiere:

1. Explorar otras alternativas al CMO/YSZ como material anódico, ya que se ha demostrado que dicho material contribuye a una alta resistencia óhmica. Posteriormente, realizar estudios de conductividad eléctrica del material anódico escogido bajo atmósferas reductoras que repliquen de la mejor manera posible las condiciones de operación que se dan en una celda de combustible, para establecer la contribución óhmica posterior de dicho material.
2. Efectuar mediciones experimentales de voltaje de circuito abierto bajo condiciones de operación estacionaria del sistema, es decir, que no exista degradación de la microestructura anódica o catódica a lo largo del tiempo. Para ello se deben realizar dichas mediciones con tiempos más extensos que logren propiciar dicho estado. Posteriormente, incluir en la modelación matemática del sistema un término de filtración de aire en el cálculo del voltaje de equilibrio teórico, y hallar el valor real de OCV mediante ajuste a datos de voltaje de circuito abierto del sistema en función de la temperatura. Para el estudio de la celda con alimentación de gas de síntesis, realizar una investigación respecto al fenómeno de reformado superficial de monóxido carbono con vapor de agua a partir de la reacción de *water-gas shift* de manera de comprender su contribución a las pérdidas de voltaje del sistema e incluir posteriormente este fenómeno en la modelación.
3. Al realizar mediciones experimentales para cualquier curva de polarización, propiciar previamente las condiciones estacionarias del sistema dejando la celda en operación durante un extenso periodo, de manera que la microestructura todos los materiales alcance una estabilidad relativa.
4. Al realizar mediciones experimentales para obtener una curva de polarización con alimentación de gas de síntesis, efectuar un monitoreo de las concentraciones de cada combustible en la cámara anódica para cada valor de densidad de corriente de operación, para verificar si se produce filtración de aire hacia la cámara anódica y a la vez lograr establecer una correcta relación para las eficiencias de corriente respectivas en el caso del sistema con gas de síntesis.

# Bibliografía

- [1] N. Armaroli y V. Balzani, “Towards an electricity-powered world,” *Energy & Environmental Science*, vol. 4, no. 9, pp. 3193–3222, 2011.
- [2] International Energy Agency, “Key World Energy Statistics 2019,” reporte técnico, septiembre 2019.
- [3] British Petroleum, “BP Statistical Review of World Energy 2019,” reporte técnico, Londres SW1Y 4PD, Reino Unido, 2019.
- [4] Comisión Nacional de Energía, “Reporte Mensual Sector Energético,” reporte técnico, Ministerio de Energía, Gobierno de Chile, Santiago de Chile, enero 2020.
- [5] Lazard, “Levelised Cost of Energy Analysis,” reporte técnico, noviembre 2019.
- [6] U.S. Energy Information Administration, “Annual Energy Outlook 2020 with projections to 2050,” reporte técnico, Office of Integrated and International Energy Analysis, U.S. Department of Energy, Washington, D.C. 20585, United States, enero 2020.
- [7] C. Higman, “Gasification,” in *Combustion engineering issues for solid fuel systems*, pp. 423–468, Elsevier, 2008.
- [8] Global Syngas Technologies Council, “The Gasification Industry,” reporte técnico 2014.
- [9] A. J. Minchener, “Coal gasification for advanced power generation,” *Fuel*, vol. 84, no. 17, pp. 2222–2235, 2005.
- [10] T. M. Gür, “Critical review of carbon conversion in “carbon fuel cells”,” *Chemical Reviews*, vol. 113, no. 8, pp. 6179–6206, 2013.
- [11] A. Kirubakaran, S. Jain y R. K. Nema, “A review on fuel cell technologies and power electronic interface,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 13, no. 9, pp. 2430–2440, 2009.
- [12] M. Irshad, K. Siraj, R. Raza, A. Ali, P. Tiwari, B. Zhu, A. Rafique, A. Ali, M. Kaleem Ullah y A. Usman, “A brief description of high temperature solid oxide fuel cell’s operation, materials, design, fabrication technologies and performance,” *Applied Sciences*, vol. 6, no. 3, p. 75, 2016.
- [13] J. F. Cooper, “Design, efficiency and materials for carbon/air fuel cells,” in *Direct Carbon Fuel Cell Workshop, NETL, Pittsburgh, PA*, 2003.

- 
- [14] D. Cao, Y. Sun y G. Wang, "Direct carbon fuel cell: fundamentals and recent developments," *Journal of Power Sources*, vol. 167, no. 2, pp. 250–257, 2007.
- [15] A. C. Rady, S. Giddey, S. P. Badwal, B. P. Ladewig y S. Bhattacharya, "Review of fuels for direct carbon fuel cells," *Energy & Fuels*, vol. 26, no. 3, pp. 1471–1488, 2012.
- [16] T. M. Gür, M. Homel y A. V. Vikar, "High performance solid oxide fuel cell operating on dry gasified coal," *Journal of Power Sources*, vol. 195, no. 4, pp. 1085–1090, 2010.
- [17] T. M. Gür, "Mechanistic modes for solid carbon conversion in high temperature fuel cells," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 157, no. 5, pp. B751–B759, 2010.
- [18] R. Bove y S. Ubertini, *Modeling Solid Oxide Fuel Cells: Methods, Procedures and Techniques*. Springer Science & Business Media, 2008.
- [19] S. Campanari, "Thermodynamic model and parametric analysis of a tubular SOFC module," *Journal of Power Sources*, vol. 92, no. 1-2, pp. 26–34, 2001.
- [20] E. Riensche, U. Stimming y G. Unverzagt, "Optimization of a 200 kW SOFC cogeneration power plant: Part I: Variation of process parameters," *Journal of Power Sources*, vol. 73, no. 2, pp. 251–256, 1998.
- [21] A. Qi, B. Peppley y K. Karan, "Integrated fuel processors for fuel cell application: a review," *Fuel Processing Technology*, vol. 88, no. 1, pp. 3–22, 2007.
- [22] P. Costamagna, "The benefit of solid oxide fuel cells with integrated air pre-heater," *Journal of Power Sources*, vol. 69, no. 1-2, pp. 1–9, 1997.
- [23] A. J. Bard, L. R. Faulkner, J. Leddy y C. G. Zoski, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, vol. 2. Wiley New York, 1980.
- [24] I. Díaz-Aburto, *Anodes based on molybdenum-doped ceria for carbon-air fuel cell applications*. Universidad de Chile, Santiago de Chile, mayo 2019.
- [25] S. C. Singhal y K. Kendall, *High-Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications*. Elsevier, 2003.
- [26] R. O'Hayre, S. Cha, W. Colella y F. B. Prinz, *Fuel Cell Fundamentals*. John Wiley & Sons, 2016.
- [27] J. Larminie, A. Dicks y M. S. McDonald, *Fuel Cell Systems Explained*, vol. 2. J. Wiley Chichester, UK, 2003.
- [28] J. Upadhyaya, R. W. Peters, F. H. Fouad, R. K. Ahluwalia, E. D. Doss y T. Das, "Environmental impact of fuel cell technology for electric power generation: an overview and case studies," *Chemical Engineering Research Information Center*, 2001.
- [29] J. Fergus, R. Hui, X. Li, D. P. Wilkinson y J. Zhang, *Solid Oxide Fuel Cells: Materials, Properties and Performance*. CRC Press, 2016.
- [30] V. V. Kharton, F. M. B. Marques y A. Atkinson, "Transport properties of solid oxide electrolyte ceramics: a brief review," *Solid State Ionics*, vol. 174, no. 1-4, pp. 135–149, 2004.
-



- 
- [31] J. Brog, C. Chanez, A. Crochet y K. M. Fromm, "Polymorphism, what it is and how to identify it: a systematic review," *Rsc Advances*, vol. 3, no. 38, pp. 16905–16931, 2013.
- [32] T. H. Etsell y S. N. Flengas, "Electrical properties of solid oxide electrolytes," *Chemical Reviews*, vol. 70, no. 3, pp. 339–376, 1970.
- [33] A. Nakamura y J. B. Wagner Jr, "Defect structure, ionic conductivity, and diffusion in yttria stabilized zirconia and related oxide electrolytes with fluorite structure," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 133, no. 8, p. 1542, 1986.
- [34] O. Yamamoto, Y. Arachi, H. Sakai, Y. Takeda, N. Imanishi, Y. Mizutani, M. Kawai y Y. Nakamura, "Zirconia based oxide ion conductors for solid oxide fuel cells," *Ionics*, vol. 4, no. 5-6, pp. 403–408, 1998.
- [35] B. C. Steele y A. Heinzl, "Materials for fuel-cell technologies," in *Materials For Sustainable Energy: A Collection of Peer-Reviewed Research and Review Articles from Nature Publishing Group*, pp. 224–231, World Scientific, 2011.
- [36] H. Inaba y H. Tagawa, "Ceria-based solid electrolytes," *Solid state ionics*, vol. 83, no. 1-2, pp. 1–16, 1996.
- [37] A. Trovarelli y P. Fornasiero, "Catalytic science series," *Catalysis by ceria and related materials*, vol. 15, p. 908, 2002.
- [38] M. Mogensen, N. M. Sammes y G. A. Tompsett, "Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria," *Solid State Ionics*, vol. 129, no. 1-4, pp. 63–94, 2000.
- [39] G. B. Balazs y R. S. Glass, "AC impedance studies of rare earth oxide doped ceria," *Solid State Ionics*, vol. 76, no. 1-2, pp. 155–162, 1995.
- [40] H. Yahiro, K. Eguchi y H. Arai, "Electrical properties and reducibilities of ceria-rare earth oxide systems and their application to solid oxide fuel cell," *Solid State Ionics*, vol. 36, no. 1-2, pp. 71–75, 1989.
- [41] K. Eguchi, T. Setoguchi, T. Inoue y H. Arai, "Electrical properties of ceria-based oxides and their application to solid oxide fuel cells," *Solid State Ionics*, vol. 52, no. 1-3, pp. 165–172, 1992.
- [42] K. Yamashita, K. V. Ramanujachary y M. Greenblatt, "Hydrothermal synthesis and low temperature conduction properties of substituted ceria ceramics," *Solid State Ionics*, vol. 81, no. 1-2, pp. 53–60, 1995.
- [43] S. Kuharuangrong, "Ionic conductivity of Sm, Gd, Dy and Er-doped ceria," *Journal of Power Sources*, vol. 171, no. 2, pp. 506–510, 2007.
- [44] H. Yahiro, Y. Eguchi, K. Eguchi y H. Arai, "Oxygen ion conductivity of the ceria-samarium oxide system with fluorite structure," *Journal of applied electrochemistry*, vol. 18, no. 4, pp. 527–531, 1988.
- [45] Y. Fu, S. Wen y C. Lu, "Preparation and characterization of samaria-doped ceria electrolyte materials for solid oxide fuel cells," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 91, no. 1, pp. 127–131, 2008.
-

- [46] W. Huang, P. Shuk y M. Greenblatt, "Properties of sol-gel prepared  $Ce_{1-x}Sm_xO_{2-x^2}$  solid electrolytes," *Solid State Ionics*, vol. 100, no. 1-2, pp. 23–27, 1997.
- [47] S. Zha, C. Xia y G. Meng, "Effect of Gd (Sm) doping on properties of ceria electrolyte for solid oxide fuel cells," *Journal of Power Sources*, vol. 115, no. 1, pp. 44–48, 2003.
- [48] D. R. Ou, T. Mori, F. Ye, J. Zou, G. Auchterlonie y J. Drennan, "Oxygen-vacancy ordering in lanthanide-doped ceria: dopant-type dependence and structure model," *Physical Review B*, vol. 77, no. 2, p. 024108, 2008.
- [49] P. P. Dholabhai y J. B. Adams, "A blend of first-principles and kinetic lattice Monte Carlo computation to optimize samarium-doped ceria," *Journal of Materials Science*, vol. 47, no. 21, pp. 7530–7541, 2012.
- [50] C. Sun, R. Hui y J. Roller, "Cathode materials for solid oxide fuel cells: a review," *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 14, no. 7, pp. 1125–1144, 2010.
- [51] J. M. Ralph, A. C. Schoeler y M. Krumpelt, "Materials for lower temperature solid oxide fuel cells," *Journal of materials science*, vol. 36, no. 5, pp. 1161–1172, 2001.
- [52] S. P. Jiang, J. G. Love, J. P. Zhang, M. Hoang, Y. Ramprakash, A. E. Hughes y S. P. S. Badwal, "The electrochemical performance of LSM/zirconia–yttria interface as a function of a-site non-stoichiometry and cathodic current treatment," *Solid State Ionics*, vol. 121, no. 1-4, pp. 1–10, 1999.
- [53] O. Yamamoto, Y. Takeda, R. Kanno y M. Noda, "Perovskite-type oxides as oxygen electrodes for high temperature oxide fuel cells," *Solid State Ionics*, vol. 22, no. 2-3, pp. 241–246, 1987.
- [54] T. Kenjo y M. Nishiya, "LaMnO<sub>3</sub> air cathodes containing ZrO<sub>2</sub> electrolyte for high temperature solid oxide fuel cells," *Solid State Ionics*, vol. 57, no. 3-4, pp. 295–302, 1992.
- [55] C. Clausen, C. Bagger, J. B. Bilde-Sørensen y A. Horsewell, "Microstructural and microchemical characterization of the interface between La<sub>0.85</sub>Sr<sub>0.15</sub>MnO<sub>3</sub> and Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-stabilized ZrO<sub>2</sub>," *Solid State Ionics*, vol. 70, pp. 59–64, 1994.
- [56] H. Yokokawa, N. Sakai, T. Kawada y M. Dokiya, "Thermodynamic analysis on interface between perovskite electrode and YSZ electrolyte," *Solid State Ionics*, vol. 40, pp. 398–401, 1990.
- [57] G. Stochniol, E. Syskakis y A. Naoumidis, "Chemical compatibility between strontium-doped lanthanum manganite and yttria-stabilized zirconia," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 78, no. 4, pp. 929–932, 1995.
- [58] J. A. M. Van Roosmalen y E. H. P. Cordfunke, "Chemical reactivity and interdiffusion of (La,Sr)MnO<sub>3</sub> and (Zr,Y)O<sub>2</sub>, solid oxide fuel cell cathode and electrolyte materials," *Solid State Ionics*, vol. 52, no. 4, pp. 303–312, 1992.
- [59] W. Schäfer, A. Koch, U. Herold-Schmidt y D. Stolten, "Materials, interfaces and production techniques for planar solid oxide fuel cells," *Solid State Ionics*, vol. 86, pp. 1235–1239, 1996.

- [60] W. Z. Zhu y S. C. Deevi, "A review on the status of anode materials for solid oxide fuel cells," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 362, no. 1-2, pp. 228–239, 2003.
- [61] S. W. Chan *et al.*, "A review of anode materials development in solid oxide fuel cells," *Journal of materials science*, vol. 39, no. 14, pp. 4405–4439, 2004.
- [62] E. Ivers-Tiffée, W. Wersing, M. Schiessl y H. Greiner, "Ceramic and metallic components for a planar SOFC," *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, vol. 94, no. 9, pp. 978–981, 1990.
- [63] M. Mori, T. Yamamoto, H. Itoh, H. Inaba y H. Tagawa, "Thermal expansion of nickel-zirconia anodes in solid oxide fuel cells during fabrication and operation," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 145, no. 4, p. 1374, 1998.
- [64] T. Norby, O. J. Velle, H. Leth-Olsen y R. Tunold, "Reaction resistance in relation to three phase boundary length of Ni/YSZ electrodes," *ECS Proceedings Volumes*, vol. 1993, pp. 473–478, 1993.
- [65] J. Mizusaki, H. Tagawa, T. Saito, T. Yamamura, K. Kamitani, K. Hirano, S. Ehara, T. Takagi, T. Hikita, M. Ippommatsu *et al.*, "Kinetic studies of the reaction at the nickel pattern electrode on YSZ in H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O atmospheres," *Solid State Ionics*, vol. 70, pp. 52–58, 1994.
- [66] A. Bieberle y L. J. Gauckler, "Reaction mechanism of Ni pattern anodes for solid oxide fuel cells," *Solid State Ionics*, vol. 135, no. 1-4, pp. 337–345, 2000.
- [67] B. De Boer, M. Gonzalez, H. J. M. Bouwmeester y H. Verweij, "The effect of the presence of fine YSZ particles on the performance of porous nickel electrodes," *Solid State Ionics*, vol. 127, no. 3-4, pp. 269–276, 2000.
- [68] M. Mogensen y S. Skaarup, "Kinetic and geometric aspects of solid oxide fuel cell electrodes," *Solid state ionics*, vol. 86, pp. 1151–1160, 1996.
- [69] S. P. Jiang, "Resistance measurement in solid oxide fuel cells," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 148, no. 8, pp. A887–A897, 2001.
- [70] P. Holtappels, L. G. J. De Haart y U. Stimming, "Reaction of Hydrogen/Water Mixtures on Nickel-Zirconia Cermet Electrodes: I. DC Polarization Characteristics," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 146, no. 5, p. 1620, 1999.
- [71] C. M. Chun, J. D. Mumford y T. A. Ramanarayanan, "Carbon-induced corrosion of nickel anode," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 147, no. 10, pp. 3680–3686, 2000.
- [72] E. P. Murray, T. Tsai y S. A. Barnett, "A direct-methane fuel cell with a ceria-based anode," *Nature*, vol. 400, no. 6745, pp. 649–651, 1999.
- [73] S. Park, J. M. Vohs y R. J. Gorte, "Direct oxidation of hydrocarbons in a solid-oxide fuel cell," *Nature*, vol. 404, no. 6775, pp. 265–267, 2000.
- [74] B. C. Steele, "Running on natural gas," *Nature*, vol. 400, no. 6745, pp. 619–621, 1999.
- [75] A. L. Dicks, "Hydrogen generation from natural gas for the fuel cell systems of tomorrow," *Journal of power sources*, vol. 61, no. 1-2, pp. 113–124, 1996.

- 
- [76] J. Koh, Y. Yoo, J. Park y H. C. Lim, "Carbon deposition and cell performance of Ni-YSZ anode support SOFC with methane fuel," *Solid State Ionics*, vol. 149, no. 3-4, pp. 157–166, 2002.
- [77] P. V. Hendriksen, "Model studies of internal steam reforming in SOFC stacks," *ECS Proceedings Volumes*, vol. 1997, pp. 1319–1328, 1997.
- [78] W. J. Dollard, "Solid oxide fuel cell developments at Westinghouse," *Journal of power sources*, vol. 37, no. 1-2, pp. 133–139, 1992.
- [79] C. M. Finnerty, N. J. Coe, R. H. Cunningham, y R. M. Ormerod, "Carbon formation on and deactivation of nickel-based/zirconia anodes in solid oxide fuel cells running on methane," *Catalysis Today*, vol. 46, no. 2-3, pp. 137–145, 1998.
- [80] T. Takeguchi, Y. Kani, T. Yano, R. Kikuchi, K. Eguchi, K. Tsujimoto, Y. Uchida, A. Ueno, K. Omoshiki y M. Aizawa, "Study on steam reforming of CH<sub>4</sub> and C<sub>2</sub> hydrocarbons and carbon deposition on Ni-YSZ cermets," *Journal of Power Sources*, vol. 112, no. 2, pp. 588–595, 2002.
- [81] T. Takeguchi, T. Yano, Y. Kani, R. Kikuchi y K. Eguchi, "Effect of additive to Ni-YSZ cermet on reforming CH<sub>4</sub> and electrochemical activity for SOFC," *ECS Proceedings Volumes*, vol. 2003, pp. 704–713, 2003.
- [82] T. Takeguchi, R. Kikuchi, T. Yano, K. Eguchi y K. Murata, "Effect of precious metal addition to Ni-YSZ cermet on reforming of CH<sub>4</sub> and electrochemical activity as SOFC anode," *Catalysis Today*, vol. 84, no. 3-4, pp. 217–222, 2003.
- [83] Z. Wang, W. Weng, K. Cheng, P. Du, G. Shen y G. Han, "Catalytic modification of Ni-Sm-doped ceria anodes with copper for direct utilization of dry methane in low-temperature solid oxide fuel cells," *Journal of Power Sources*, vol. 179, no. 2, pp. 541–546, 2008.
- [84] H. Kim, C. Lu, W. L. Worrell, J. M. Vohs y R. J. Gorte, "Cu-Ni cermet anodes for direct oxidation of methane in solid-oxide fuel cells," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 149, no. 3, pp. A247–A250, 2002.
- [85] O. A. Marina y J. W. Stevenson, "Development of ceramic composites as SOFC anodes," in *SECA Core Technology Program Review Meeting, Albany, NY*, 2003.
- [86] O. Marina y J. Stevenson, "SOFC anode materials development at PNNL," *2004 Office of Fossil Energy Fuel Cell Program Annual Report*, pp. 90–92, 2004.
- [87] R. Mukundan, E. L. Brosha y F. H. Garzon, "Sulfur tolerant anodes for SOFCs," *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. 7, no. 1, pp. A5–A7, 2004.
- [88] N. U. Pujare, K. W. Semkow y A. F. Sammells, "A direct H<sub>2</sub>S/air solid oxide fuel cell," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 134, no. 10, p. 2639, 1987.
- [89] N. U. Pujare, K. J. Tsai y A. F. Sammells, "An electrochemical Claus process for sulfur recovery," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 136, no. 12, pp. 3662–3678, 1989.
- [90] C. Yates y J. Winnick, "Anode materials for a hydrogen sulfide solid oxide fuel cell," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 146, no. 8, pp. 2841–2844, 1999.
-

- [91] M. Liu, G. Wei, J. Luo, A. R. Sanger y K. T. Chuang, "Use of metal sulfides as anode catalysts in H<sub>2</sub>S-air SOFCs," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 150, no. 8, pp. A1025–A1029, 2003.
- [92] G. Wei, J. Luo, A. R. Sanger y K. T. Chuang, "High-performance anode for H<sub>2</sub>S-air SOFCs," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 151, no. 2, pp. A232–A237, 2004.
- [93] Z. Cheng, S. Zha y M. Liu, "Stability of materials as candidates for sulfur-resistant anodes of solid oxide fuel cells," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 153, no. 7, pp. A1302–A1309, 2006.
- [94] S. Choi, J. Wang, Z. Cheng y M. Liu, "Surface modification of Ni-YSZ using niobium oxide for sulfur-tolerant anodes in solid oxide fuel cells," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 155, no. 5, pp. B449–B454, 2008.
- [95] M. Smith y A. J. McEvoy, "Sulfur-tolerant cermet anodes," *ECS Proceedings Volumes*, vol. 2005, pp. 1437–1444, 2005.
- [96] H. Kurokawa, T. Z. Sholklapper, C. P. Jacobson, L. C. De Jonghe y S. J. Visco, "Ceria nanocoating for sulfur tolerant Ni-based anodes of solid oxide fuel cells," *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. 10, no. 9, pp. B135–B138, 2007.
- [97] H. Tu, H. Lv, Q. Yu, K. Hu y X. Zhu, "Ce<sub>0.8</sub>M<sub>0.2</sub>O<sub>2-δ</sub> (M=Mn, Fe, Ni, Cu) as SOFC anodes for electrochemical oxidation of hydrogen and methane," *Journal of Fuel Cell Science and Technology*, vol. 5, no. 3, 2008.
- [98] R. J. Gorte, S. Park, J. M. Vohs y G. Wang, "Anodes for direct oxidation of dry hydrocarbons in a solid-oxide fuel cell," *Advanced Materials*, vol. 12, no. 19, pp. 1465–1469, 2000.
- [99] J. B. Goodenough y Y. Huang, "Alternative anode materials for solid oxide fuel cells," *Journal of Power Sources*, vol. 173, no. 1, pp. 1–10, 2007.
- [100] F. Ramezanipour, M. Shishkin, K. Singh, J. P. Hodges, T. Ziegler y V. Thangadurai, "Interstitial oxygens and cation deficiency in Mo-doped ceria, an anode material for SOFCs," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 1, no. 29, pp. 8344–8347, 2013.
- [101] O. Marin-Flores y S. Ha, "Activity and stability studies of MoO<sub>2</sub> catalyst for the partial oxidation of gasoline," *Applied Catalysis A: General*, vol. 352, no. 1-2, pp. 124–132, 2009.
- [102] O. Marin-Flores, L. Scudiero y S. Ha, "X-ray diffraction and photoelectron spectroscopy studies of MoO<sub>2</sub> as catalyst for the partial oxidation of isooctane," *Surface Science*, vol. 603, no. 15, pp. 2327–2332, 2009.
- [103] V. Bhosle, A. Tiwari y J. Narayan, "Epitaxial growth and properties of MoO<sub>x</sub> (2 < x < 2.75) films," *Journal of applied physics*, vol. 97, no. 8, p. 083539, 2005.
- [104] N. Pernicone, F. Lazzerin, G. Liberti y G. Lanzavecchia, "On the mechanism of CH<sub>3</sub>OH oxidation to CH<sub>2</sub>O over MoO<sub>3</sub>–Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> catalyst," *Journal of Catalysis*, vol. 14, no. 4, pp. 293–302, 1969.
- [105] E. A. Saad, "Dielectric properties of molybdenum oxide thin films - INOE 2000," *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, vol. 7, no. 5, pp. 2743–2752, 2005.

- 
- [106] S. S. Sunu, E. Prabhu, V. Jayaraman, K. I. Gnanasekar, T. K. Seshagiri y T. Gnanasekaran, "Electrical conductivity and gas sensing properties of MoO<sub>3</sub>," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 101, no. 1-2, pp. 161–174, 2004.
- [107] L. D. López-Carreño, A. Pardo, M. Zuluaga, O. L. Cortés-Bracho, J. Torres y J. E. Alfonso, "Electrical transport properties of MoO<sub>3</sub> thin films prepared by laser assisted evaporation," *Physica Status Solidi (C)*, vol. 4, no. 11, pp. 4064–4069, 2007.
- [108] Q. Li y V. Thangadurai, "Synthesis, structure and electrical properties of Mo-doped CeO<sub>2</sub>–materials for SOFCs," *Fuel Cells*, vol. 9, no. 5, pp. 684–698, 2009.
- [109] I. Díaz-Aburto, F. Gracia y M. Colet-Lagrille, "Mo-doped CeO<sub>2</sub> synthesized by the combustion method for carbon-air solid oxide fuel cell (CA-SOFC) applications," *Fuel Cells*, vol. 19, no. 2, pp. 147–159, 2019.
- [110] B. R. Alexander, R. E. Mitchell y T. M. Gür, "Oxy-combustion of solid fuels in a carbon fuel cell," *Proceedings of the Combustion Institute*, vol. 34, no. 2, pp. 3445–3452, 2013.
- [111] B. R. Alexander, R. E. Mitchell y T. M. Gür, "Steam-carbon fuel cell concept for cogeneration of hydrogen and electrical power," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 158, no. 5, pp. B505–B513, 2011.
- [112] T. M. Gür, "Utilization modes for solid carbon conversion in fuel cells," *ECS Transactions*, vol. 25, no. 2, p. 1099, 2009.
- [113] S. Zecevic, E. M. Patton y P. Parhami, "Carbon–air fuel cell without a reforming process," *Carbon*, vol. 42, no. 10, pp. 1983–1993, 2004.
- [114] G. A. Hackett, J. W. Zondlo y R. Svensson, "Evaluation of carbon materials for use in a direct carbon fuel cell," *Journal of Power Sources*, vol. 168, no. 1, pp. 111–118, 2007.
- [115] M. Cassir, M. Olivry, V. Albin, B. Malinowska y J. Devynck, "Thermodynamic and electrochemical behavior of nickel in molten Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>–Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> modified by addition of calcium carbonate," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 452, no. 1, pp. 127–137, 1998.
- [116] W. H. A. Peelen, M. Olivry, S. F. Au, J. D. Fehribach y K. Hemmes, "Electrochemical oxidation of carbon in a 62/38 mol% Li/K carbonate melt," *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 30, no. 12, pp. 1389–1395, 2000.
- [117] S. Yoshida, J. Matsunami, Y. Hosokawa, O. Yokota, Y. Tamaura y M. Kitamura, "Coal/CO<sub>2</sub> gasification system using molten carbonate salt for solar/fossil energy hybridization," *Energy & Fuels*, vol. 13, no. 5, pp. 961–964, 1999.
- [118] D. G. Vutetakis, D. R. Skidmore y H. J. Byker, "Electrochemical oxidation of molten carbonate-coal slurries," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 134, no. 12, pp. 3027–3035, 1987.
- [119] R. W. Coughlin y M. Farooque, "Hydrogen production from coal, water and electrons," *Nature*, vol. 279, no. 5711, pp. 301–303, 1979.
-

- 
- [120] R. W. Coughlin y M. Farooque, "Thermodynamic, kinetic, and mass balance aspects of coal-depolarized water electrolysis," *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, vol. 21, no. 4, pp. 559–564, 1982.
- [121] R. D. Weaver, S. C. Leach, A. E. Bayce y L. Nanis, "Direct electrochemical generation of electricity from coal. Report for the period 16 May 1977 to 15 February 1979," tech. rep., SRI International, Menlo Park, CA (USA), 1979.
- [122] J. F. Cooper, "Direct conversion of coal derived carbon in fuel cells," in *Recent trends in fuel cell science and technology*, pp. 248–266, Springer, 2007.
- [123] N. J. Cherepy, R. Krueger, K. J. Fiet, A. F. Jankowski y J. F. Cooper, "Direct conversion of carbon fuels in a molten carbonate fuel cell," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 152, no. 1, pp. A80–A87, 2005.
- [124] J. F. Cooper y K. Berner, "The carbon/air fuel cell, conversion of coal-derived carbons," in *The Carbon fuel Cell Seminar*, pp. 1–16, 2005.
- [125] J. F. Cooper, "Direct conversion of coal and coal-derived carbon in fuel cells," in *ASME 2004 2nd International Conference on Fuel Cell Science, Engineering and Technology*, pp. 375–385, American Society of Mechanical Engineers Digital Collection, 2004.
- [126] J. F. Cooper, R. Krueger y N. Cherepy, "Fuel cell apparatus and method thereof," Nov. 9 2004. US Patent 6,815,105.
- [127] K. Hemmes, M. Houwing y N. Woudstra, "Modeling of a direct carbon fuel cell system," *Journal of Fuel Cell Science and Technology*, vol. 7, no. 5, 2010.
- [128] X. Li, Z. Zhu, J. Chen, R. De Marco, A. Dicks, J. Bradley y G. Lu, "Surface modification of carbon fuels for direct carbon fuel cells," *Journal of Power Sources*, vol. 186, no. 1, pp. 1–9, 2009.
- [129] N. M. Laurendeau, "Heterogeneous kinetics of coal char gasification and combustion," *Progress in energy and combustion science*, vol. 4, no. 4, pp. 221–270, 1978.
- [130] T. M. Gür y R. A. Huggins, "Direct electrochemical conversion of carbon to electrical energy in a high temperature fuel cell," Dec. 27 1994. US Patent 5,376,469.
- [131] T. M. Gür, "High temperature direct coal fuel cell," Sept. 21 2010. US Patent 7,799,472.
- [132] T. M. Gür, R. E. Mitchell, A. C. Lee y S. Li, "Integrated dry gasification fuel cell system for conversion of solid carbonaceous fuels," Oct. 22 2013. US Patent 8,563,183.
- [133] A. C. Lee, S. Li, R. Mitchell y T. M. Gür, "Conversion of solid carbonaceous fuels in a fluidized bed fuel cell," *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. 11, no. 2, pp. B20–B23, 2008.
- [134] A. C. Lee, R. Mitchell y T. M. Gür, "Modeling of CO<sub>2</sub> gasification of carbon for integration with solid oxide fuel cells," *AIChE Journal*, vol. 55, no. 4, pp. 983–992, 2009.
- [135] A. C. Lee, R. E. Mitchell y T. M. Gür, "Thermodynamic analysis of gasification-driven direct carbon fuel cells," *Journal of Power Sources*, vol. 194, no. 2, pp. 774–785, 2009.
-

- [136] B. R. Alexander, R. Mitchell y T. M. Gür, "Biomass conversion in a solid oxide fuel cell," *Ecs Transactions*, vol. 35, no. 1, pp. 2685–2692, 2011.
- [137] T. M. Gür y R. A. Huggins, "Direct electrochemical conversion of carbon to electrical energy in a high temperature fuel cell," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 139, no. 10, p. L95, 1992.
- [138] T. C. Brown y B. S. Haynes, "Interaction of carbon monoxide with carbon and carbon surface oxides," *Energy & fuels*, vol. 6, no. 2, pp. 154–159, 1992.
- [139] H. Zhu, R. J. Kee, V. M. Janardhanan, O. Deutschmann y D. G. Goodwin, "Modeling elementary heterogeneous chemistry and electrochemistry in solid-oxide fuel cells," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 152, no. 12, pp. A2427–A2440, 2005.
- [140] Y. Jiang y A. V. Virkar, "Fuel composition and diluent effect on gas transport and performance of anode-supported SOFCs," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 150, no. 7, pp. A942–A951, 2003.
- [141] Y. Matsuzaki e I. Yasuda, "Relationship between the steady-state polarization of the SOFC air electrode,  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_{3+\delta}/\text{YSZ}$ , and its complex impedance measured at the equilibrium potential," *Solid State Ionics*, vol. 126, no. 3-4, pp. 307–313, 1999.
- [142] R. De Boer, *Resource-constrained multi-project management*. PhD thesis, PhD thesis, University of Twente, The Netherlands, 1998.
- [143] M. Mogensen y T. Lindegaard, "The kinetics of hydrogen oxidation on a Ni-YSZ SOFC electrode at 1000 °C," *ECS Proceedings Volumes*, vol. 1993, pp. 484–493, 1993.
- [144] P. Holtappels, I. C. Vinke, L. G. J. De Haart y U. Stimming, "Reaction of Hydrogen/Water Mixtures on Nickel-Zirconia Cermet Electrodes: II. AC Polarization Characteristics," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 146, no. 8, pp. 2976–2982, 1999.
- [145] A. Bieberle, *The electrochemistry of solid oxide fuel cell anodes: experiments, modeling, and simulations*. PhD thesis, ETH Zurich, 2000.
- [146] A. S. Ioselevich y A. A. Kornyshev, "Phenomenological theory of solid oxide fuel cell anode," *Fuel Cells*, vol. 1, no. 1, pp. 40–65, 2001.
- [147] M. Ihara, T. Kusano y C. Yokoyama, "Competitive adsorption reaction mechanism of Ni/yttria-stabilized zirconia cermet anodes in  $\text{H}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$  solid oxide fuel cells," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 148, no. 3, pp. A209–A219, 2001.
- [148] X. Wang, N. Nakagawa y K. Kato, "Anodic polarization related to the ionic conductivity of zirconia at Ni-zirconia/zirconia electrodes," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 148, no. 6, pp. A565–A569, 2001.
- [149] R. J. Kee, H. Zhu y D. G. Goodwin, "Solid-oxide fuel cells with hydrocarbon fuels," *Proceedings of the Combustion Institute*, vol. 30, no. 2, pp. 2379–2404, 2005.
- [150] D. G. Goodwin, "Solid Oxide Fuel Cells IX Ed S," *Singhal and J. Mizusaki*, pp. 699–707, 2005.



- 
- [151] J. O. Bockris y A. K. N. Reddy, *Modern electrochemistry: an introduction to an interdisciplinary area [by] John O'M. Bockris and Amulya KN Reddy*, vol. 2. Plenum Publishing Corporation, 1970.
- [152] J. Lapujoulade y K. S. Neil, "Chemisorption of hydrogen on the (111) plane of nickel," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 57, no. 8, pp. 3535–3545, 1972.
- [153] V. M. Janardhanan y O. Deutschmann, "Modeling of solid-oxide fuel cells," *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, vol. 221, no. 4, pp. 443–478, 2007.
- [154] M. Zheng, S. Wang, M. Li y C. Xia, "H<sub>2</sub> and CO oxidation process at the three-phase boundary of Cu-ceria cermet anode for solid oxide fuel cell," *Journal of Power Sources*, vol. 345, pp. 165–175, 2017.
- [155] C. Zhang, Y. Yu, M. E. Grass, C. Dejoie, W. Ding, K. Gaskell, N. Jabeen, Y. P. Hong, A. Shavorskiy, H. Bluhm, Hendrik *et al.*, "Mechanistic studies of water electrolysis and hydrogen electro-oxidation on high temperature ceria-based solid oxide electrochemical cells," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 135, no. 31, pp. 11572–11579, 2013.
- [156] Z. A. Feng, F. El Gabaly, X. Ye, Z. Shen y W. C. Chueh, "Fast vacancy-mediated oxygen ion incorporation across the ceria–gas electrochemical interface," *Nature Communications*, vol. 5, no. 1, pp. 1–9, 2014.
- [157] Y. Yu, B. Mao, A. Geller, R. Chang, K. Gaskell, Z. Liu y B. W. Eichhorn, "CO<sub>2</sub> activation and carbonate intermediates: an operando AP-XPS study of CO<sub>2</sub> electrolysis reactions on solid oxide electrochemical cells," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 16, no. 23, pp. 11633–11639, 2014.
- [158] Z. A. Feng, M. L. Machala y W. C. Chueh, "Surface electrochemistry of CO<sub>2</sub> reduction and CO oxidation on Sm-doped CeO<sub>2-x</sub>: coupling between Ce<sup>3+</sup> and carbonate adsorbates," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 17, no. 18, pp. 12273–12281, 2015.
- [159] R. Krishna y J. A. Wesselingh, "The Maxwell-Stefan approach to mass transfer," *Chemical Engineering Science*, vol. 52, no. 6, pp. 861–911, 1997.
- [160] S. H. Chan y Z. T. Xia, "Polarization effects in electrolyte/electrode-supported solid oxide fuel cells," *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 32, no. 3, pp. 339–347, 2002.
- [161] Strategic Center for Natural Gas, U.S. Department of Energy, "Fuel Cell Handbook," reporte técnico 2002.
- [162] E. Hernández-Pacheco, D. Singh, P. N. Hutton, N. Patel y M. D. Mann, "A macro-level model for determining the performance characteristics of solid oxide fuel cells," *Journal of Power Sources*, vol. 138, no. 1-2, pp. 174–186, 2004.
- [163] R. Suwanwarangkul, E. Croiset, M. W. Fowler, P. L. Douglas, E. Entchev y M. A. Douglas, "Performance comparison of Fick's, dusty-gas and Stefan–Maxwell models to predict the concentration overpotential of a SOFC anode," *Journal of Power Sources*, vol. 122, no. 1, pp. 9–18, 2003.

- 
- [164] J. W. Veldsink, R. M. J. Van Damme, G. F. Versteeg, W. P. M. Van Swaaij *et al.*, “The use of the dusty-gas model for the description of mass transport with chemical reaction in porous media,” *Chemical Engineering Journal-Including Biochemical Engineering Journal*, vol. 57, no. 2, pp. 115–126, 1995.
- [165] B. Todd y J. B. Young, “Thermodynamic and transport properties of gases for use in solid oxide fuel cell modelling,” *Journal of power Sources*, vol. 110, no. 1, pp. 186–200, 2002.
- [166] S. Campanari y P. Iora, “Definition and sensitivity analysis of a finite volume SOFC model for a tubular cell geometry,” *Journal of Power Sources*, vol. 132, no. 1-2, pp. 113–126, 2004.
- [167] S. P. Jiang, “Development of lanthanum strontium manganite perovskite cathode materials of solid oxide fuel cells: a review,” *Journal of Materials Science*, vol. 43, pp. 6799–6833, 2008.
- [168] NIST–JANAF, “Thermochemical Tables, Fourth Edition,” *Journal of Physical Chemistry Chem. Ref. Data. Monograph 9*, pp. 1–1951, 1988.
- [169] V. M. Janardhanan y O. Deutschmann, “CFD analysis of a solid oxide fuel cell with internal reforming: coupled interactions of transport, heterogeneous catalysis and electrochemical processes,” *Journal of Power Sources*, vol. 162, no. 2, pp. 1192–1202, 2006.
- [170] O. Costa-Nunes, R. J. Gorte y J. M. Vohs, “Comparison of the performance of Cu–CeO<sub>2</sub>–YSZ and Ni–YSZ composite SOFC anodes with H<sub>2</sub>, CO, and syngas,” *Journal of power sources*, vol. 141, no. 2, pp. 241–249, 2005.
- [171] J. O. Bockris y A. K. N. Reddy, *Modern electrochemistry: an introduction to an interdisciplinary area*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [172] G. DiGiuseppe, “Seal leakage effects on the electrical performance of an SOFC button cell,” *Journal of Fuel Cell Science and Technology*, vol. 9, no. 6, 2012.
- [173] W. Y. Lee, D. Wee y A. F. Ghoniem, “An improved one-dimensional membrane-electrode assembly model to predict the performance of solid oxide fuel cell including the limiting current density,” *Journal of Power Sources*, vol. 186, no. 2, pp. 417–427, 2009.
- [174] K. M. Ong, W. Y. Lee, J. Hanna y A. F. Ghoniem, “Isolating the impact of CO concentration in syngas mixtures on SOFC performance via internal reforming and direct oxidation,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 21, pp. 9035–9047, 2016.

# Apéndice A

## Datos termodinámicos de especies químicas

En este apéndice se presentan los datos termodinámicos de especies químicas utilizados para determinar entalpías, entropías, energías libres de Gibbs, voltajes reversibles ( $\Delta E_{rev,T}$ ) y eficiencias termodinámicas ( $\Phi_{elec}^{th}$ ) asociados a las reacciones involucradas en el sistema en estudio.

### A.1. Entalpías y entropías estándar

En la tabla A.1.1 se presentan las entalpías y entropías estándar de las especies  $O_2(g)$ ,  $H_2(g)$ ,  $CO(g)$ ,  $H_2O(l)$  y  $CO_2(g)$ , y la entalpía de cambio de fase para  $H_2O(l)$ .

Tabla A.1.1: Entalpías y entropías estándar para  $O_2(g)$ ,  $H_2(g)$ ,  $CO(g)$ ,  $H_2O(l)$  y  $CO_2(g)$  [168].

Especie	$\Delta H_{298,15K}^0$ / kJ mol <sup>-1</sup>	$\Delta S_{298,15K}^0$ / J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	$T_{cf} / \Delta H_{cf}$ / K y kJ mol <sup>-1</sup>
$O_2(g)$	0	205,15	— — —
$H_2(g)$	0	130,68	— — —
$CO(g)$	-110,53	197,66	— — —
$H_2O(l)$	-285,83	69,95	373,15 / 40,7
$CO_2(g)$	-393,52	213,79	— — —

### A.2. Calores específicos

Para  $O_2(g)$ ,  $H_2(g)$ ,  $CO(g)$ ,  $H_2O(l)$  y  $CO_2(g)$ , el calor específico es una función de serie de potencias con respecto a la temperatura (en K) representada por la ecuación:

$$C_p(t) = A + Bt + Ct^2 + Dt^3 + \frac{E}{t^2} \quad (A.2.1)$$

donde  $C_p(t)$  es el calor específico en J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> y  $t = T \cdot 10^{-3}$ , siendo  $T$  la temperatura de operación del sistema en K.

La tabla A.2.1 presenta los coeficientes de la serie de potencias para el calor específico de las especies  $O_2(g)$ ,  $H_2(g)$ ,  $CO(g)$ ,  $H_2O(l)$  y  $CO_2(g)$ , en los rangos de temperatura de interés para los

cálculos realizados en este trabajo de memoria.

Tabla A.2.1: Coeficientes de la serie de potencias para el calor específico de  $O_2(g)$ ,  $H_2(g)$ ,  $CO(g)$ ,  $H_2O(l)$  y  $CO_2(g)$  [168].

<b><math>O_2(g)</math></b>		
<b>Temperatura / K</b>	298,15 – 700	700 – 2.000
<i>A</i>	31,32234	30,03235
<i>B</i>	-20,23531	8,772972
<i>C</i>	57,86644	-3,988133
<i>D</i>	-36,50624	0,788313
<i>E</i>	-0,007374	-0,741599

<b><math>H_2(g)</math></b>		
<b>Temperatura / K</b>	298,15 – 1.000	1.000 – 2.500
<i>A</i>	33,066178	18,563083
<i>B</i>	-11,363417	12,257357
<i>C</i>	11,432816	-2,859786
<i>D</i>	-2,772874	0,268238
<i>E</i>	-0,158558	1,977990

<b><math>CO(g)</math></b>	
<b>Temperatura / K</b>	298,15 – 1.300
<i>A</i>	25,56759
<i>B</i>	6,096130
<i>C</i>	4,054656
<i>D</i>	-2,671301
<i>E</i>	0,131021

<b><math>H_2O(l)</math></b>	
<b>Temperatura / K</b>	298,15 – 373,15
<i>A</i>	-203,6060
<i>B</i>	1.523,290
<i>C</i>	-3.196,413
<i>D</i>	2.474,455
<i>E</i>	3,855326

<b><math>H_2O(g)</math></b>	
<b>Temperatura / K</b>	373,15 – 1.700
<i>A</i>	30,09200
<i>B</i>	6,832514
<i>C</i>	6,793435
<i>D</i>	-2,534480
<i>E</i>	0,082189

<b>CO<sub>2</sub>(g)</b>		
<b>Temperatura / K</b>	298,15 – 1.200	1.200 – 6.000
<i>A</i>	24,99735	58,16639
<i>B</i>	55,18696	2,720074
<i>C</i>	-33,69137	-0,492289
<i>D</i>	7,948387	0,03884
<i>E</i>	-0,136638	-6,447293

# Apéndice B

## Derivación de modelos de Butler–Volmer

### B.1. Reducción electroquímica de oxígeno sobre LSM/YSZ

Como se indica en la subsección 3.3.2, el mecanismo para la reducción electroquímica del oxígeno consiste en dos etapas elementales: una etapa de adsorción/desorción (ecuación 3.3.2) y una etapa de transferencia de carga (ecuación 3.3.3). La etapa limitante es la reacción de transferencia de carga. Es razonable suponer que la densidad de sitios superficiales del cátodo y las concentraciones de  $v_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$  y de  $\text{O}_{\text{O}}^{\times}$  en el seno del electrolito son constantes, ya que el proceso migratorio de iones  $\text{O}^{2-}$  corresponde a un efecto en que sólo se intercambian las posiciones de  $v_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$  y  $\text{O}_{\text{O}}^{\times}$ .

Por balance de sitios en el cátodo, las fracciones de cobertura de las especies ( $\theta_i$ ) suman la unidad:

$$\theta_{\text{O}} + \theta_{\text{LSM}} = 1 \quad (\text{B.1.1})$$

Las fracciones de cobertura se definen como sigue:  $\theta_{\text{O}}$  es oxígeno atómico adsorbido sobre el cátodo O(LSM) y  $\theta_{\text{LSM}}$  representa un sitio vacío en la superficie del cátodo (LSM).

Suponiendo que la etapa de adsorción/desorción de oxígeno está en equilibrio, las actividades de las especies (*i.e.* presión parcial de oxígeno en el seno del gas  $p_{\text{O}_2}^{\text{bulk}}$ , y fracciones de cobertura  $\theta_{\text{O}}$  y  $\theta_{\text{LSM}}$ ) se relacionan con la constante de equilibrio  $K_1$  con referencia al sentido inverso de la reacción (notar que al tratarse de una constante es arbitrario tomar como referencia reactantes o productos) mediante la ecuación:

$$\frac{p_{\text{O}_2}^{\text{bulk}} \theta_{\text{LSM}}^2}{\theta_{\text{O}}^2} = K_1 \quad (\text{B.1.2})$$

Tomando en cuenta el balance de sitios y la relación de equilibrio, y tras manipulación algebraica, se obtienen las siguientes expresiones para  $\theta_{\text{O}}$  y  $\theta_{\text{LSM}}$ :

$$\theta_{\text{O}} = \frac{K_1^{1/2} (p_{\text{O}_2}^{\text{bulk}})^{1/2}}{1 + K_1^{1/2} (p_{\text{O}_2}^{\text{bulk}})^{1/2}} \quad (\text{B.1.3})$$

$$\theta_{\text{LSM}} = \frac{1}{1 + K_1^{1/2} (p_{\text{O}_2}^{\text{bulk}})^{1/2}} \quad (\text{B.1.4})$$

Como la etapa limitante es la reacción de transferencia de carga, la densidad de corriente del proceso global de reacción se puede escribir de forma elemental:

$$j = 2\ell_{\text{TPB}}F \left( k_2^{\text{an}}\theta_{\text{LSM}} \exp\left(\frac{\beta_2^{\text{an}}FE_{\text{ca}}}{RT}\right) - k_2^{\text{ca}}\theta_{\text{O}} \exp\left(-\frac{\beta_2^{\text{ca}}FE_{\text{ca}}}{RT}\right) \right) \quad (\text{B.1.5})$$

donde  $k_2^{\text{an}}$  y  $k_2^{\text{ca}}$  son las constantes cinéticas de la reacción en el sentido anódico y en el sentido catódico, respectivamente, que se relacionan mediante la constante de equilibrio  $K_2 = k_2^{\text{ca}}/k_2^{\text{an}}$ ,  $\beta_2^{\text{an}}$  y  $\beta_2^{\text{ca}}$  son los factores de simetría anódicos y catódicos, respectivamente y  $\ell_{\text{TPB}}$  es la extensión característica de la frontera de triple fase.

Como el factor de simetría del proceso catódico global de electrooxidación está gobernado por la etapa limitante 3.3.3, es posible denotar  $\beta_2^{\text{an}} = \beta_{\text{ca}}^{\text{an}}$  y  $\beta_2^{\text{ca}} = \beta_{\text{ca}}^{\text{ca}}$ . Sustituyendo las fracciones de cobertura en la expresión de la densidad de corriente, se obtiene:

$$j = \frac{2\ell_{\text{TPB}}Fk_2^{\text{an}}}{1 + K_1^{1/2}(p_{\text{O}_2}^{\text{bulk}})^{1/2}} \left( \exp\left(\frac{\beta_{\text{ca}}^{\text{an}}FE_{\text{ca}}}{RT}\right) - K_1^{1/2}K_2(p_{\text{O}_2}^{\text{bulk}})^{1/2} \exp\left(-\frac{\beta_{\text{ca}}^{\text{ca}}FE_{\text{ca}}}{RT}\right) \right) \quad (\text{B.1.6})$$

Teniendo en cuenta que  $\beta_{\text{ca}}^{\text{an}} + \beta_{\text{ca}}^{\text{ca}} = 1$ , y que en el equilibrio del proceso, la densidad de corriente total se anula ( $j = 0$ ), el potencial catódico en el equilibrio ( $E_{\text{ca}}^{\text{eq}}$ ) está dado por:

$$\frac{FE_{\text{ca}}^{\text{eq}}}{RT} = \ln \left( K_1^{1/2}K_2(p_{\text{O}_2}^{\text{bulk}})^{1/2} \right) \quad (\text{B.1.7})$$

Al definir el sobrepotencial de activación catódico como  $\eta_{\text{ca}}^{\text{act}} = E_{\text{ca}} - E_{\text{ca}}^{\text{eq}}$ , de manera que sea una cantidad positiva, se obtiene la siguiente relación entre densidad de corriente y sobrepotencial:

$$j = \frac{2\ell_{\text{TPB}}Fk_2^{\text{an}}K_1^{\beta_{\text{ca}}^{\text{an}}/2}K_2^{\beta_{\text{ca}}^{\text{an}}}(p_{\text{O}_2}^{\text{bulk}})^{\beta_{\text{ca}}^{\text{an}}/2}}{1 + K_1^{1/2}(p_{\text{O}_2}^{\text{bulk}})^{1/2}} \left( \exp\left(\frac{\beta_{\text{ca}}^{\text{an}}F\eta_{\text{ca}}^{\text{act}}}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{\beta_{\text{ca}}^{\text{ca}}F\eta_{\text{ca}}^{\text{act}}}{RT}\right) \right) \quad (\text{B.1.8})$$

Al hacer uso de la ecuación B.1.8, se puede escribir la densidad de corriente en forma compacta mediante la siguiente relación de Butler–Volmer:

$$j = j_{0,\text{O}_2} \left( \exp\left(\frac{\beta_{\text{ca}}^{\text{an}}F\eta_{\text{ca}}^{\text{act}}}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{\beta_{\text{ca}}^{\text{ca}}F\eta_{\text{ca}}^{\text{act}}}{RT}\right) \right) \quad (\text{B.1.9})$$

donde la densidad de corriente de intercambio catódica ( $j_{0,\text{O}_2}$ ) está definida por:

$$j_{0,\text{O}_2} = 2\ell_{\text{TPB}}Fk_2^{\text{an}}K_2^{\beta_{\text{ca}}^{\text{an}}}\frac{K_1^{\beta_{\text{ca}}^{\text{an}}/2}(p_{\text{O}_2}^{\text{bulk}})^{\beta_{\text{ca}}^{\text{an}}/2}}{1 + K_1^{1/2}(p_{\text{O}_2}^{\text{bulk}})^{1/2}} \quad (\text{B.1.10})$$

Luego se definen los parámetros  $j_{\text{O}_2}^*$  y  $p_{\text{O}_2}^*$ :

$$j_{\text{O}_2}^* = 2\ell_{\text{TPB}}Fk_2^{\text{an}}K_2^{\beta_{\text{ca}}^{\text{an}}} \quad (\text{B.1.11})$$

$$p_{\text{O}_2}^* = \frac{1}{K_1} \quad (\text{B.1.12})$$

Debido a que en la práctica las constantes que componen  $j_{\text{O}_2}^*$  no son conocidas, este valor se utiliza como un parámetro empírico que puede ser ajustado a mediciones experimentales para

la polarización de una celda de combustible. Cabe notar que  $p_{\text{O}_2}^*$  corresponde a la constante de equilibrio de la reacción 3.3.2 en el sentido de desorción de oxígeno. Así, la densidad de corriente de intercambio puede escribirse en forma compacta como:

$$j_{0,\text{O}_2} = j_{\text{O}_2}^* \frac{(p_{\text{O}_2}^{\text{bulk}}/p_{\text{O}_2}^*)^{\beta_2^{an}/2}}{1 + (p_{\text{O}_2}^{\text{bulk}}/p_{\text{O}_2}^*)^{1/2}} \quad (\text{B.1.13})$$

Suponiendo que todas las constantes cinéticas y de equilibrio asociadas al mecanismo de reducción de  $\text{O}_2$  siguen una relación de tipo Arrhenius con respecto a la temperatura, es posible escribir  $j_{\text{O}_2}^*$  y  $p_{\text{O}_2}^*$  en función de constantes de Arrhenius como sigue:

$$j_{\text{O}_2}^* = A_{\text{O}_2} \exp\left(-\frac{E_{\text{O}_2}}{RT}\right) \quad (\text{B.1.14})$$

$$p_{\text{O}_2}^* = A_{\text{O}_2}^{\text{des}} \exp\left(-\frac{E_{\text{O}_2}^{\text{des}}}{RT}\right) \quad (\text{B.1.15})$$

donde los parámetros  $A_{\text{O}_2}$  y  $A_{\text{O}_2}^{\text{des}}$  corresponden a factores preexponenciales, y los parámetros  $E_{\text{O}_2}$  y  $E_{\text{O}_2}^{\text{des}}$  corresponden a energías de activación.

## B.2. Oxidación electroquímica de hidrógeno sobre Ni/YSZ

Como se indica en la subsección 3.3.2, para la oxidación de hidrógeno sobre un ánodo de Ni/YSZ, se consideran cinco reacciones elementales en la frontera de triple fase anódica. Estas reacciones se indican en las ecuaciones 3.3.9, 3.3.10, 3.3.11, 3.3.12 y 3.3.13. Es razonable suponer que la densidad de sitios superficiales del ánodo y las concentraciones de  $\text{v}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$  y de  $\text{O}_{\text{O}}^{\times}$  en el seno del electrolito son constantes, ya que el proceso migratorio de iones  $\text{O}^{2-}$  corresponde a un efecto en que sólo se intercambian las posiciones de  $\text{v}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$  y  $\text{O}_{\text{O}}^{\times}$ . Por balance de masa, las fracciones de cobertura de las especies ( $\theta_i$ ) en los sitios del metal y del electrolito deben sumar la unidad. Esto es:

$$\theta_{\text{H}} + \theta_{\text{Ni}} = 1 \quad (\text{B.2.1})$$

$$\theta_{\text{O}} + \theta_{\text{OH}} + \theta_{\text{H}_2\text{O}} + \theta_{\text{YSZ}} = 1 \quad (\text{B.2.2})$$

Las fracciones de cobertura de sitios se definen como sigue:  $\theta_{\text{H}}$  es hidrógeno atómico adsorbido sobre níquel H(Ni),  $\theta_{\text{Ni}}$  es un sitio vacío de níquel (Ni),  $\theta_{\text{O}}$  es oxígeno atómico adsorbido sobre la fase del electrolito O(YSZ),  $\theta_{\text{OH}}$  es un ion hidroxilo adsorbido sobre la fase del electrolito  $\text{OH}^-$ (YSZ),  $\theta_{\text{H}_2\text{O}}$  representa  $\text{H}_2\text{O}$ (YSZ) y  $\theta_{\text{YSZ}}$  representa un sitio vacío en la superficie del electrolito (YSZ).

Bajo el supuesto de que la reacción 3.3.11 es la etapa limitante, las actividades de las especies (*i.e.* presiones parciales en el seno del gas  $p_i^{\text{bulk}}$  y fracciones de cobertura  $\theta_i$ ) pueden relacionarse mediante las constantes de equilibrio  $K_i$  de las reacciones no controlantes del mecanismo como:

$$\frac{\theta_{\text{H}}^2}{\theta_{\text{Ni}}^2 p_{\text{H}_2}^{\text{bulk}}} = K_1 \quad (\text{B.2.3})$$



$$\frac{\theta_{\text{Ni}}\theta_{\text{OH}}}{\theta_{\text{H}}\theta_{\text{O}}} = K_2 \exp\left(\frac{FE_{\text{an}}}{RT}\right) \quad (\text{B.2.4})$$

$$\frac{\theta_{\text{YSZ}}p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{bulk}}}{\theta_{\text{H}_2\text{O}}} = K_4 \quad (\text{B.2.5})$$

$$\frac{\theta_{\text{YSZ}}}{\theta_{\text{O}}} = K_5 \quad (\text{B.2.6})$$

Debido a que la reacción 3.3.10 es un proceso elemental de transferencia de carga, el equilibrio para esta reacción involucra la diferencia de potencial eléctrico entre el electrodo y el electrolito ( $E_{\text{an}}$ ). Luego, la velocidad de la reacción 3.3.10 puede ser escrita de manera elemental mediante la ley de acción de masas:

$$j_2 = \ell_{\text{TPB}} F \left( k_2^{\text{an}} \theta_{\text{H}} \theta_{\text{O}} \exp\left(\frac{\beta_2^{\text{an}} FE_{\text{an}}}{RT}\right) - k_2^{\text{ca}} \theta_{\text{OH}} \theta_{\text{Ni}} \exp\left(-\frac{\beta_2^{\text{ca}} FE_{\text{an}}}{RT}\right) \right) \quad (\text{B.2.7})$$

donde  $k_2^{\text{an}}$  y  $k_2^{\text{ca}}$  son las constantes cinéticas en el sentido anódico y catódico de la reacción (que son función de la temperatura), respectivamente,  $\beta_2^{\text{an}}$  y  $\beta_2^{\text{ca}}$  son los factores de simetría en el sentido anódico y catódico de la reacción, respectivamente, tal que  $\beta_3^{\text{an}} + \beta_3^{\text{ca}} = 1$ , y  $\ell_{\text{TPB}}$  es la extensión característica de la frontera de triple fase (TPB). Cuando la reacción 3.3.10 está en equilibrio, su densidad de corriente neta asociada se anula ( $j_2 = 0$ ), y considerando que  $K_2 = k_2^{\text{an}}/k_2^{\text{ca}}$ , se obtiene la relación dada por la ecuación B.2.4.

Considerando que la reacción 3.3.11 es una reacción elemental de transferencia de carga y que es el paso controlante del mecanismo electrooxidativo, la densidad de corriente neta asociada a la reacción limitante de la velocidad ( $j_3$ ) puede ser escrita como:

$$j_3 = \ell_{\text{TPB}} F \left( k_3^{\text{an}} \theta_{\text{H}} \theta_{\text{OH}} \exp\left(\frac{\beta_3^{\text{an}} FE_{\text{an}}}{RT}\right) - k_3^{\text{ca}} \theta_{\text{H}_2\text{O}} \theta_{\text{Ni}} \exp\left(-\frac{\beta_3^{\text{ca}} FE_{\text{an}}}{RT}\right) \right) \quad (\text{B.2.8})$$

Cabe notar que existen dos reacciones elementales de transferencia de carga, de manera que la reacción 3.3.11 es el paso limitante y la reacción 3.3.10 se encuentra en equilibrio. Así, la densidad de corriente total es el doble de la densidad de corriente asociada a la reacción 3.3.11 dada por la ecuación B.2.8 ( $j = 2j_3$ ).

Reconociendo que  $\theta_{\text{H}} + \theta_{\text{Ni}} = 1$  y  $\theta_{\text{O}} + \theta_{\text{OH}} + \theta_{\text{H}_2\text{O}} + \theta_{\text{YSZ}} = 1$ , y tras una considerable manipulación algebraica, cada una de las fracciones de cobertura de sitios sobre la superficie del YSZ puede ser escrita explícitamente en términos de las presiones parciales de los gases.

$$\theta_{\text{Ni}} = \frac{1}{1 + K_1^{1/2} (p_{\text{H}_2}^{\text{bulk}})^{1/2}} \quad (\text{B.2.9})$$

$$\theta_{\text{H}} = \frac{K_1^{1/2} (p_{\text{H}_2}^{\text{bulk}})^{1/2}}{1 + K_1^{1/2} (p_{\text{H}_2}^{\text{bulk}})^{1/2}} \quad (\text{B.2.10})$$

$$\theta_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{bulk}}}{p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{bulk}} + K_4 + \frac{K_4}{K_5} + \frac{K_1^{1/2} K_2 K_4}{K_5} (p_{\text{H}_2}^{\text{bulk}})^{1/2} \exp\left(\frac{FE_{\text{an}}}{RT}\right)} \quad (\text{B.2.11})$$

$$\theta_{\text{YSZ}} = \frac{K_4}{p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{bulk}} + K_4 + \frac{K_4}{K_5} + \frac{K_1^{1/2} K_2 K_4}{K_5} (p_{\text{H}_2}^{\text{bulk}})^{1/2} \exp\left(\frac{F E_{\text{an}}}{RT}\right)} \quad (\text{B.2.12})$$

$$\theta_{\text{O}} = \frac{\frac{K_4}{K_5}}{p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{bulk}} + K_4 + \frac{K_4}{K_5} + \frac{K_1^{1/2} K_2 K_4}{K_5} (p_{\text{H}_2}^{\text{bulk}})^{1/2} \exp\left(\frac{F E_{\text{an}}}{RT}\right)} \quad (\text{B.2.13})$$

$$\theta_{\text{OH}} = \frac{\frac{K_1^{1/2} K_2 K_4}{K_5} (p_{\text{H}_2}^{\text{bulk}})^{1/2} \exp\left(\frac{F E_{\text{an}}}{RT}\right)}{p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{bulk}} + K_4 + \frac{K_4}{K_5} + \frac{K_1^{1/2} K_2 K_4}{K_5} (p_{\text{H}_2}^{\text{bulk}})^{1/2} \exp\left(\frac{F E_{\text{an}}}{RT}\right)} \quad (\text{B.2.14})$$

Como el factor de simetría del proceso anódico global de electrooxidación está gobernado por la etapa limitante 3.3.11, es posible denotar  $\beta_3^{\text{an}} = \beta_{\text{an}}^{\text{an}}$  y  $\beta_3^{\text{ca}} = \beta_{\text{an}}^{\text{ca}}$ . Luego, sustituyendo las fracciones de cobertura obtenidas a partir de las restricciones de equilibrio en la ecuación B.2.8, tomando  $j = 2j_3$  y tras una mayor manipulación algebraica, se obtiene:

$$j = \frac{2\ell_{\text{TPB}} F k_3^{\text{an}} \frac{K_1 K_2 K_4}{K_5}}{1 + K_1^{1/2} (p_{\text{H}_2}^{\text{bulk}})^{1/2}} \left( \frac{p_{\text{H}_2}^{\text{bulk}} \exp\left(\frac{(\beta_{\text{an}}^{\text{an}} + 1) F E_{\text{an}}}{RT}\right) - \frac{K_5}{K_1 K_2 K_3 K_4} p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{bulk}} \exp\left(-\frac{\beta_{\text{an}}^{\text{ca}} F E_{\text{an}}}{RT}\right)}{p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{bulk}} + K_4 + \frac{K_4}{K_5} + \frac{K_1^{1/2} K_2 K_4}{K_5} (p_{\text{H}_2}^{\text{bulk}})^{1/2} \exp\left(\frac{F E_{\text{an}}}{RT}\right)} \right) \quad (\text{B.2.15})$$

Se busca hallar una expresión de tipo Butler–Volmer para la densidad de corriente total. Para ello, se necesita sustituir el voltaje de equilibrio. Tomando  $\beta_{\text{an}}^{\text{an}} + \beta_{\text{an}}^{\text{ca}} = 1$ , el voltaje de equilibrio, tal que  $j = 0$  satisface:

$$\frac{F E_{\text{an}}^{\text{eq}}}{RT} = \frac{1}{2} \ln \left( \frac{K_5}{K_1 K_2 K_3 K_4} \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{bulk}}}{p_{\text{H}_2}^{\text{bulk}}} \right) \quad (\text{B.2.16})$$

La densidad de corriente puede ser escrita en forma compacta mediante la siguiente relación de Butler–Volmer:

$$j = j_{0,\text{H}_2} \left( \exp\left(\frac{(\beta_{\text{an}}^{\text{an}} + 1) F \eta_{\text{an}}^{\text{act}}}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{\beta_{\text{an}}^{\text{ca}} F \eta_{\text{an}}^{\text{act}}}{RT}\right) \right) \quad (\text{B.2.17})$$

donde  $\eta_{\text{an}}^{\text{act}} = E_{\text{an}} - E_{\text{an}}^{\text{eq}}$  es el sobrepotencial de activación. Cabe notar que el factor de simetría aparente en la dirección anódica es  $(\beta_{\text{an}}^{\text{an}} + 1)$ , y no  $\beta_{\text{an}}^{\text{an}}$ . Este es el resultado de la sustitución de la expresión para  $\theta_{\text{OH}}$ , que contiene la diferencia de potencial eléctrico, en la expresión cinética de ley de acción de masas dada por la ecuación B.2.8.

Al sustituir la ecuación B.2.16 en la ecuación B.2.15, considerando que  $E_{\text{an}} = \eta_{\text{an}}^{\text{act}} + E_{\text{an}}^{\text{eq}}$ , y luego igualar las ecuaciones B.2.15 y B.2.17, se obtiene que la densidad de corriente de intercambio anódica corresponde a:

$$j_{0,\text{H}_2} = \frac{2\ell_{\text{TPB}} F k_3^{\text{ca}} \left(\frac{K_1 K_2 K_3 K_4}{K_5}\right)^{\beta_{\text{an}}^{\text{ca}}/2} (p_{\text{H}_2}^{\text{bulk}})^{\beta_{\text{an}}^{\text{ca}}/2} (p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{bulk}})^{1-\beta_{\text{an}}^{\text{ca}}/2}}{\left(1 + K_1^{1/2} (p_{\text{H}_2}^{\text{bulk}})^{1/2}\right) \left(p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{bulk}} + K_4 + \frac{K_4}{K_5} + \frac{K_1^{1/2} K_2 K_4}{K_5} (p_{\text{H}_2}^{\text{bulk}})^{1/2} \exp\left(\frac{F E_{\text{an}}}{RT}\right)\right)} \quad (\text{B.2.18})$$

Esta expresión para  $j_{0,H_2}$  puede simplificarse aún más, suponiendo que la superficie de YSZ está casi completamente cubierta por O(YSZ), *i.e.*  $\theta_O \approx 1$ . En este caso se cumple que:

$$p_{H_2O}^{bulk} + K_4 + \frac{K_4}{K_5} + \frac{K_1^{1/2} K_2 K_4}{K_5} (p_{H_2}^{bulk})^{1/2} \exp\left(\frac{FE_{an}}{RT}\right) \approx \frac{K_4}{K_5} \quad (B.2.19)$$

Sustituyendo la aproximación dada por la ecuación B.2.19 en la ecuación B.2.18 para la densidad de corriente de intercambio anódica, se tiene que:

$$j_{0,H_2} = 2\ell_{TPB} F k_3^{ca} (K_2 K_3)^{\beta_{an}^{ca}/2} \left(\frac{K_5}{K_4}\right)^{1-\beta_{an}^{ca}/2} \frac{K_1^{\beta_{an}^{ca}/2} (p_{H_2}^{bulk})^{\beta_{an}^{ca}/2} (p_{H_2O}^{bulk})^{1-\beta_{an}^{ca}/2}}{1 + K_1^{1/2} (p_{H_2}^{bulk})^{1/2}} \quad (B.2.20)$$

Luego se definen los parámetros  $j_{H_2}^*$  y  $p_{H_2}^*$ :

$$j_{H_2}^* = 2\ell_{TPB} F k_3^{ca} (K_2 K_3)^{\beta_{an}^{ca}/2} \left(\frac{K_5}{K_4}\right)^{1-\beta_{an}^{ca}/2} \quad (B.2.21)$$

$$p_{H_2}^* = \frac{1}{K_1} \quad (B.2.22)$$

Debido a que en la práctica las constantes que componen  $j_{H_2}^*$  no son conocidas, este valor se utiliza como un parámetro empírico que puede ser ajustado a mediciones experimentales para la polarización de una celda de combustible. Cabe notar que  $p_{H_2}^*$  corresponde a la constante de equilibrio de la reacción 3.3.9 en el sentido de desorción de hidrógeno. Así, la densidad de corriente de intercambio puede escribirse en forma compacta como:

$$j_{0,H_2} = j_{H_2}^* \frac{(p_{H_2}^{bulk}/p_{H_2}^*)^{\beta_{an}^{ca}/2} (p_{H_2O}^{bulk})^{1-\beta_{an}^{ca}/2}}{1 + (p_{H_2}^{bulk}/p_{H_2}^*)^{1/2}} \quad (B.2.23)$$

El parámetro  $j_{H_2}^*$  es dependiente de la temperatura de acuerdo con la siguiente relación de tipo Arrhenius:

$$j_{H_2}^* = A_{H_2} \exp\left(-\frac{E_{H_2}}{RT}\right) \quad (B.2.24)$$

donde  $A_{H_2}$  y  $E_{H_2}$  son el factor preexponencial y la energía de activación, respectivamente.

El parámetro  $p_{H_2}^*$ , de acuerdo con los estudios realizados por Zhu *et al.* [139] depende de la temperatura y la probabilidad de adherencia de hidrógeno ( $\gamma_0$ ) según la ecuación:

$$p_{H_2}^* = \frac{A_{H_2}^{des} \Gamma^2 \sqrt{2\pi RT M_{H_2}}}{\gamma_0} \exp\left(-\frac{E_{H_2}^{des}}{RT}\right) \quad (B.2.25)$$

donde  $A_{H_2}^{des}$  es el factor preexponencial asociado a la desorción de hidrógeno,  $E_{H_2}^{des}$  es la energía de activación asociada a la desorción de hidrógeno,  $\Gamma$  es la densidad de sitios superficiales de Ni,  $\gamma_0$  es el coeficiente de adherencia de  $H_2$  sobre Ni y  $M_{H_2}$  es la masa molar del  $H_2$ .

### B.3. Oxidación electroquímica de hidrógeno sobre CMO/YSZ

Para la oxidación de hidrógeno sobre un ánodo de CMO/YSZ, se consideran cinco reacciones elementales en la frontera de triple fase anódica. Estas reacciones se indican en las ecuaciones 5.1.25, 5.1.26, 5.1.27, 5.1.28 y 5.1.29. Es razonable suponer que la densidad de sitios superficiales del ánodo y las concentraciones de  $v_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$  y de  $\text{O}_{\text{O}}^{\times}$  en el seno del electrolito (YSZ) o del MIEC (CMO) son constantes, ya que el proceso migratorio de iones  $\text{O}^{2-}$  corresponde a un efecto en que sólo se intercambian las posiciones de  $v_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$  y  $\text{O}_{\text{O}}^{\times}$ . Por balance de masa, las fracciones de cobertura de las especies ( $\theta_i$ ) en los sitios del metal (Mo) y del MIEC (CMO) deben sumar la unidad. Esto es:

$$\theta_{\text{H}_2} + \theta_{\text{H}} + \theta_{\text{Mo}} = 1 \quad (\text{B.3.1})$$

$$\theta_{\text{OH}} + \theta_{\text{H}_2\text{O}} + \theta_{\text{CMO}} = 1 \quad (\text{B.3.2})$$

Las fracciones de cobertura de sitios se definen como sigue:  $\theta_{\text{H}_2}$  es una molécula de hidrógeno diatómica adsorbida sobre molibdeno  $\text{H}_2(\text{Mo})$ ,  $\theta_{\text{H}}$  es hidrógeno atómico adsorbido sobre molibdeno  $\text{H}(\text{Mo})$ ,  $\theta_{\text{Mo}}$  es un sitio vacío de molibdeno (Mo),  $\theta_{\text{OH}}$  es un ion hidroxilo adsorbido sobre la fase del MIEC  $\text{OH}_{\text{O}}^{\bullet}(\text{CMO})$ ,  $\theta_{\text{H}_2\text{O}}$  representa  $\text{H}_2\text{O}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}(\text{CMO})$  y  $\theta_{\text{CMO}}$  representa un sitio vacío en la superficie del MIEC (CMO).

Tomando como supuesto que la reacción 5.1.28 es la etapa limitante, las actividades de las especies (*i.e.* presiones parciales en el seno del gas  $p_i^{\text{bulk}}$  y fracciones de cobertura  $\theta_i$ ) pueden relacionarse mediante las constantes de equilibrio  $K_i$  de las reacciones rápidas no controlantes del mecanismo como:

$$\frac{\theta_{\text{H}_2}}{\theta_{\text{Mo}} p_{\text{H}_2}^{\text{bulk}}} = K_1 \quad (\text{B.3.3})$$

$$\frac{\theta_{\text{H}}^2}{\theta_{\text{Mo}} \theta_{\text{H}_2}} = K_2 \quad (\text{B.3.4})$$

$$\frac{\theta_{\text{OH}}^2}{p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{bulk}}} = K_3 \quad (\text{B.3.5})$$

$$\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{bulk}}}{\theta_{\text{H}_2\text{O}}} = K_5 \quad (\text{B.3.6})$$

Tomando en cuenta los balances de sitios sobre el Mo y sobre el CMO y las ecuaciones de equilibrio para las etapas no controlantes del mecanismo, es posible determinar expresiones para las fracciones de cobertura de cada especie. Estas son:

$$\theta_{\text{H}_2} = \frac{K_1 p_{\text{H}_2}^{\text{bulk}}}{1 + K_1 p_{\text{H}_2}^{\text{bulk}} + K_1^{1/2} K_2^{1/2} (p_{\text{H}_2}^{\text{bulk}})^{1/2}} \quad (\text{B.3.7})$$

$$\theta_{\text{H}} = \frac{K_1^{1/2} K_2^{1/2} (p_{\text{H}_2}^{\text{bulk}})^{1/2}}{1 + K_1 p_{\text{H}_2}^{\text{bulk}} + K_1^{1/2} K_2^{1/2} (p_{\text{H}_2}^{\text{bulk}})^{1/2}} \quad (\text{B.3.8})$$

$$\theta_{\text{Mo}} = \frac{1}{1 + K_1 p_{\text{H}_2}^{\text{bulk}} + K_1^{1/2} K_2^{1/2} (p_{\text{H}_2}^{\text{bulk}})^{1/2}} \quad (\text{B.3.9})$$

$$\theta_{\text{OH}} = K_3^{1/2} (p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{bulk}})^{1/2} \quad (\text{B.3.10})$$

$$\theta_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{bulk}}}{K_5} \quad (\text{B.3.11})$$

$$\theta_{\text{CMO}} = 1 - K_3^{1/2} (p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{bulk}})^{1/2} - \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{bulk}}}{K_5} \quad (\text{B.3.12})$$

Considerando que la reacción 3.3.11 de transferencia de carga es la etapa limitante del mecanismo de oxidación electroquímica de hidrógeno, la densidad de corriente del proceso global puede ser escrita a partir de la ley de acción de masas como sigue:

$$j = 2\ell_{\text{TPB}} F \left( k_4^{\text{an}} \theta_{\text{H}} \theta_{\text{OH}} \exp\left(\frac{\beta_4^{\text{an}} F E_{\text{an}}}{RT}\right) - k_4^{\text{ca}} \theta_{\text{Mo}} \theta_{\text{H}_2\text{O}} \exp\left(-\frac{\beta_4^{\text{ca}} F E_{\text{an}}}{RT}\right) \right) \quad (\text{B.3.13})$$

Como el factor de simetría del proceso anódico global de electrooxidación está gobernado por la etapa limitante 5.1.28, es posible denotar  $\beta_4^{\text{an}} = \beta_{\text{an}}^{\text{an}}$  y  $\beta_4^{\text{ca}} = \beta_{\text{an}}^{\text{ca}}$ . Luego, tomando  $\beta_{\text{an}}^{\text{an}} + \beta_{\text{an}}^{\text{ca}} = 1$ , se tiene que el voltaje de equilibrio, tal que  $j = 0$  satisface:

$$\frac{F E_{\text{an}}^{\text{eq}}}{RT} = \ln \left( \frac{\theta_{\text{Mo}} \theta_{\text{H}_2\text{O}}}{K_4 \theta_{\text{H}} \theta_{\text{OH}}} \right) \quad (\text{B.3.14})$$

Al sustituir la ecuación B.3.14 en la ecuación B.3.13, considerando que  $E_{\text{an}} = \eta_{\text{an}}^{\text{act}} + E_{\text{an}}^{\text{eq}}$ , se obtiene que la densidad de corriente de intercambio corresponde a:

$$j = 2\ell_{\text{TPB}} F k_4^{\text{an}} (\theta_{\text{H}} \theta_{\text{OH}})^{\beta_{\text{an}}^{\text{ca}}} \left( \frac{\theta_{\text{Mo}} \theta_{\text{H}_2\text{O}}}{K_4} \right)^{\beta_{\text{an}}^{\text{an}}} \left( \exp\left(\frac{\beta_{\text{an}}^{\text{an}} F \eta_{\text{an}}^{\text{act}}}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{\beta_{\text{an}}^{\text{ca}} F \eta_{\text{an}}^{\text{act}}}{RT}\right) \right) \quad (\text{B.3.15})$$

Sustituyendo las expresiones para las fracciones de cobertura en la ecuación anterior, se obtiene:

$$j = \frac{2\ell_{\text{TPB}} F k_4^{\text{an}} K_3^{\beta_{\text{an}}^{\text{ca}}/2} (K_1 K_2 p_{\text{H}_2}^{\text{bulk}})^{\beta_{\text{an}}^{\text{ca}}/2} (p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{bulk}})^{1-\beta_{\text{an}}^{\text{ca}}/2} \left( \exp\left(\frac{\beta_{\text{an}}^{\text{an}} F \eta_{\text{an}}^{\text{act}}}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{\beta_{\text{an}}^{\text{ca}} F \eta_{\text{an}}^{\text{act}}}{RT}\right) \right)}{(K_4 K_5)^{1-\beta_{\text{an}}^{\text{ca}}} \left( 1 + K_1 p_{\text{H}_2}^{\text{bulk}} + (K_1 K_2 p_{\text{H}_2}^{\text{bulk}})^{1/2} \right)} \quad (\text{B.3.16})$$

Luego, la densidad de corriente de intercambio puede escribirse en forma compacta mediante la siguiente relación de Butler–Volmer:

$$j = j_{0,\text{H}_2} \left( \exp\left(\frac{\beta_{\text{an}}^{\text{an}} F \eta_{\text{an}}^{\text{act}}}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{\beta_{\text{an}}^{\text{ca}} F \eta_{\text{an}}^{\text{act}}}{RT}\right) \right) \quad (\text{B.3.17})$$

donde la densidad de corriente de intercambio  $j_{0,\text{H}_2}$  corresponde a:

$$j_{0,\text{H}_2} = 2\ell_{\text{TPB}} F k_4^{\text{an}} \frac{K_3^{\beta_{\text{an}}^{\text{ca}}/2} (K_1 K_2 p_{\text{H}_2}^{\text{bulk}})^{\beta_{\text{an}}^{\text{ca}}/2} (p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{bulk}})^{1-\beta_{\text{an}}^{\text{ca}}/2}}{(K_4 K_5)^{1-\beta_{\text{an}}^{\text{ca}}} \left( 1 + K_1 p_{\text{H}_2}^{\text{bulk}} + (K_1 K_2 p_{\text{H}_2}^{\text{bulk}})^{1/2} \right)} \quad (\text{B.3.18})$$

Esta expresión para  $j_{0,\text{an}}$  puede simplificarse aún más, suponiendo que en la superficie del metal la velocidad de disociación de hidrógeno es relativamente rápida (ecuación 5.1.26), de manera que

la fracción de cobertura de  $\text{H}_2(\text{Mo})$  es prácticamente nula (*i.e.*  $\theta_{\text{H}_2} \approx 0$ ). En este caso se cumple que:

$$1 + K_1 p_{\text{H}_2}^{bulk} + (K_1 K_2 p_{\text{H}_2}^{bulk})^{1/2} \approx 1 + (K_1 K_2 p_{\text{H}_2}^{bulk})^{1/2} \quad (\text{B.3.19})$$

Sustituyendo la aproximación dada por la ecuación B.3.19 en la ecuación B.3.18 para la densidad de corriente de intercambio anódica, se tiene que:

$$j_{0,\text{H}_2} = 2\ell_{\text{TPB}} F k_4^{an} \frac{K_3^{-\beta_{an}^{ca}/2}}{(K_4 K_5)^{1-\beta_{an}^{ca}}} \frac{(K_1 K_2 p_{\text{H}_2}^{bulk})^{\beta_{an}^{ca}/2} (p_{\text{H}_2\text{O}}^{bulk})^{1-\beta_{an}^{ca}/2}}{1 + (K_1 K_2 p_{\text{H}_2}^{bulk})^{1/2}} \quad (\text{B.3.20})$$

Luego se definen los parámetros  $j_{\text{H}_2}^*$  y  $p_{\text{H}_2}^*$ :

$$j_{\text{H}_2}^* = 2\ell_{\text{TPB}} F k_4^{an} \frac{K_3^{-\beta_{an}^{ca}/2}}{(K_4 K_5)^{1-\beta_{an}^{ca}}} \quad (\text{B.3.21})$$

$$p_{\text{H}_2}^* = \frac{1}{K_1 K_2} \quad (\text{B.3.22})$$

Así, la densidad de corriente de intercambio puede escribirse en forma compacta como:

$$j_{0,\text{H}_2} = j_{\text{H}_2}^* \frac{(p_{\text{H}_2}^{bulk} / p_{\text{H}_2}^*)^{\beta_{an}^{ca}/2} (p_{\text{H}_2\text{O}}^{bulk})^{1-\beta_{an}^{ca}/2}}{1 + (p_{\text{H}_2}^{bulk} / p_{\text{H}_2}^*)^{1/2}} \quad (\text{B.3.23})$$

Suponiendo que todas las constantes cinéticas y de equilibrio asociadas al mecanismo de electrooxidación siguen una relación de tipo Arrhenius con respecto a la temperatura, es posible escribir  $j_{\text{H}_2}^*$  y  $p_{\text{H}_2}^*$  en función de constantes de Arrhenius como sigue:

$$j_{\text{H}_2}^* = A_{\text{H}_2} \exp\left(-\frac{E_{\text{H}_2}}{RT}\right) \quad (\text{B.3.24})$$

$$p_{\text{H}_2}^* = A_{\text{H}_2}^{des} \exp\left(-\frac{E_{\text{H}_2}^{des}}{RT}\right) \quad (\text{B.3.25})$$

donde los parámetros  $A_{\text{H}_2}$  y  $A_{\text{H}_2}^{des}$  corresponden a factores preexponenciales, y los parámetros  $E_{\text{H}_2}$  y  $E_{\text{H}_2}^{des}$  corresponden a energías de activación.

## B.4. Oxidación electroquímica de monóxido de carbono sobre CMO/YSZ

Como se indica en la subsección 5.1.3, para la oxidación de monóxido de carbono sobre un ánodo de CMO/YSZ, se consideran cinco reacciones elementales en la frontera de triple fase anódica. Estas reacciones se indican en las ecuaciones 5.1.51, 5.1.52, 5.1.53, 5.1.54 y 5.1.55. Es razonable suponer que la densidad de sitios superficiales del ánodo y las concentraciones de  $\text{v}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$  y de  $\text{O}_{\text{O}}^{\times}$  en el seno del electrolito (YSZ) o del MIEC (CMO) son constantes, ya que el proceso migratorio de iones  $\text{O}^{2-}$  corresponde a un efecto en que sólo se intercambian las posiciones de  $\text{v}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$

y  $O_O^\times$ . Por balance de masa, las fracciones de cobertura de las especies ( $\theta_i$ ) en los sitios del metal (Mo) y del MIEC (CMO) deben sumar la unidad. Esto es:

$$\theta_{CO}^{ads} + \theta_{Mo} = 1 \quad (B.4.1)$$

$$\theta_{CO} + \theta_{CO_2} + \theta_{CO_3} + \theta_{CMO} = 1 \quad (B.4.2)$$

Las fracciones de cobertura de sitios se definen como sigue:  $\theta_{CO}^{ads}$  es una molécula de monóxido de carbono adsorbida sobre molibdeno CO(Mo),  $\theta_{Mo}$  es un sitio vacío de molibdeno (Mo),  $\theta_{CO}$  es una molécula de dióxido de carbono adsorbida sobre la fase del MIEC CO<sub>2</sub>(CMO),  $\theta_{CO_3}$  representa un ion carbonato adsorbido sobre la fase del MIEC CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> (CMO) y  $\theta_{CMO}$  representa un sitio vacío en la superficie del MIEC (CMO).

Bajo el supuesto de que la reacción 5.1.53 es la etapa limitante, las actividades de las especies (*i.e.* presiones parciales en el seno del gas  $p_i^{bulk}$  y fracciones de cobertura  $\theta_i$ ) pueden relacionarse mediante las constantes de equilibrio  $K_i$  de las reacciones no controlantes del mecanismo como:

$$\frac{\theta_{CO}^{ads}}{\theta_{Mo}p_{CO}^{bulk}} = K_1 \quad (B.4.3)$$

$$\frac{\theta_{CO}\theta_{Mo}}{\theta_{CO}^{ads}\theta_{CMO}} = K_2 \quad (B.4.4)$$

$$\frac{\theta_{CO_2}}{\theta_{CO_3}} = K_4 \exp\left(\frac{FE_{an}}{RT}\right) \quad (B.4.5)$$

$$\frac{\theta_{CMO}p_{CO_2}^{bulk}}{\theta_{CO_2}} = K_5 \quad (B.4.6)$$

Debido a que la reacción 5.1.54 es un proceso elemental de transferencia de carga, el equilibrio para esta reacción involucra la diferencia de potencial eléctrico entre el electrodo y el electrolito ( $E_{an}$ ). Considerando que la reacción elemental 5.1.53 es el paso limitante del mecanismo electrooxidativo, la densidad de corriente neta asociada a la oxidación de monóxido de carbono puede ser escrita como:

$$j_{CO} = 2\ell_{TPB}F \left( k_3^{an}\theta_{CO} \exp\left(\frac{\beta_3^{an}FE_{an}}{RT}\right) - k_3^{ca}\theta_{CO_3} \exp\left(-\frac{\beta_3^{ca}FE_{an}}{RT}\right) \right) \quad (B.4.7)$$

Es posible determinar cada una de las fracciones de cobertura de sitios sobre la superficie del YSZ puede ser escrita explícitamente en términos de las presiones parciales de los gases al resolver el sistema de ecuaciones de balance de sitios y de equilibrio. Dichas fracciones de cobertura corresponden a:

$$\theta_{Mo} = \frac{1}{1 + K_1p_{CO}^{bulk}} \quad (B.4.8)$$

$$\theta_{CO}^{ads} = \frac{K_1p_{CO}^{bulk}}{1 + K_1p_{CO}^{bulk}} \quad (B.4.9)$$

$$\theta_{\text{CMO}} = \frac{1}{1 + K_1 K_2 p_{\text{CO}}^{\text{bulk}} + \frac{p_{\text{CO}_2}^{\text{bulk}}}{K_5} + \frac{p_{\text{CO}_2}^{\text{bulk}}}{K_4 K_5} \exp\left(-\frac{FE_{\text{an}}}{RT}\right)} \quad (\text{B.4.10})$$

$$\theta_{\text{CO}} = \frac{K_1 K_2 p_{\text{CO}}^{\text{bulk}}}{1 + K_1 K_2 p_{\text{CO}}^{\text{bulk}} + \frac{p_{\text{CO}_2}^{\text{bulk}}}{K_5} + \frac{p_{\text{CO}_2}^{\text{bulk}}}{K_4 K_5} \exp\left(-\frac{FE_{\text{an}}}{RT}\right)} \quad (\text{B.4.11})$$

$$\theta_{\text{CO}_2} = \frac{\frac{p_{\text{CO}_2}^{\text{bulk}}}{K_5}}{1 + K_1 K_2 p_{\text{CO}}^{\text{bulk}} + \frac{p_{\text{CO}_2}^{\text{bulk}}}{K_5} + \frac{p_{\text{CO}_2}^{\text{bulk}}}{K_4 K_5} \exp\left(-\frac{FE_{\text{an}}}{RT}\right)} \quad (\text{B.4.12})$$

$$\theta_{\text{CO}_3} = \frac{\frac{p_{\text{CO}_2}^{\text{bulk}}}{K_4 K_5} \exp\left(-\frac{FE_{\text{an}}}{RT}\right)}{1 + K_1 K_2 p_{\text{CO}}^{\text{bulk}} + \frac{p_{\text{CO}_2}^{\text{bulk}}}{K_5} + \frac{p_{\text{CO}_2}^{\text{bulk}}}{K_4 K_5} \exp\left(-\frac{FE_{\text{an}}}{RT}\right)} \quad (\text{B.4.13})$$

Como el factor de simetría del proceso anódico global de electrooxidación está gobernado por la etapa limitante 5.1.53, es posible denotar  $\beta_3^{\text{an}} = \beta_{\text{an}}^{\text{an}}$  y  $\beta_3^{\text{ca}} = \beta_{\text{an}}^{\text{ca}}$ . Luego, sustituyendo las fracciones de cobertura obtenidas a partir de las restricciones de equilibrio en la ecuación B.4.7, se obtiene:

$$j_{\text{CO}} = \frac{2\ell_{\text{TPB}} F k_3^{\text{an}} \left( K_1 K_2 p_{\text{CO}}^{\text{bulk}} \exp\left(\frac{\beta_{\text{an}}^{\text{an}} FE_{\text{an}}}{RT}\right) - \frac{1}{K_3 K_4 K_5} p_{\text{CO}_2}^{\text{bulk}} \exp\left(-\frac{(\beta_{\text{an}}^{\text{ca}} + 1) FE_{\text{an}}}{RT}\right) \right)}{1 + K_1 K_2 p_{\text{CO}}^{\text{bulk}} + \frac{p_{\text{CO}_2}^{\text{bulk}}}{K_5} + \frac{p_{\text{CO}_2}^{\text{bulk}}}{K_4 K_5} \exp\left(-\frac{FE_{\text{an}}}{RT}\right)} \quad (\text{B.4.14})$$

Tomando  $\beta_{\text{an}}^{\text{an}} + \beta_{\text{an}}^{\text{ca}} = 1$ , el voltaje de equilibrio, tal que  $j = 0$  satisface:

$$\frac{FE_{\text{an}}^{\text{eq}}}{RT} = \frac{1}{2} \ln \left( \frac{1}{K_1 K_2 K_3 K_4 K_5} \frac{p_{\text{CO}_2}^{\text{bulk}}}{p_{\text{CO}}^{\text{bulk}}} \right) \quad (\text{B.4.15})$$

La densidad de corriente puede ser escrita en forma compacta mediante la siguiente relación de Butler–Volmer:

$$j = j_{0,\text{CO}} \left( \exp\left(\frac{\beta_{\text{an}}^{\text{an}} F \eta_{\text{an}}^{\text{act}}}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{(\beta_{\text{an}}^{\text{ca}} + 1) F \eta_{\text{an}}^{\text{act}}}{RT}\right) \right) \quad (\text{B.4.16})$$

donde  $\eta_{\text{an}}^{\text{act}} = E_{\text{an}} - E_{\text{an}}^{\text{eq}}$  es el sobrepotencial de activación. Cabe notar que el factor de simetría aparente en la dirección catódica es  $(\beta_{\text{an}}^{\text{ca}} + 1)$ , y no  $\beta_{\text{an}}^{\text{ca}}$ . Este es el resultado de la sustitución de la expresión para  $\theta_{\text{CO}_3}$ , que contiene la diferencia de potencial eléctrico, en la expresión cinética de ley de acción de masas dada por la ecuación B.4.7.

Al sustituir la ecuación B.4.15 en la ecuación B.4.14, considerando que  $E_{\text{an}} = \eta_{\text{an}}^{\text{act}} + E_{\text{an}}^{\text{eq}}$ , y luego igualar las ecuaciones B.4.14 y B.4.16, se obtiene que la densidad de corriente de intercambio anódica asociada al CO corresponde a:

$$j_{0,\text{CO}} = \frac{2\ell_{\text{TPB}} F k_3 \left( \frac{1}{K_3 K_4 K_5} \right)^{\beta_{\text{an}}^{\text{an}}/2} \left( K_1 K_2 p_{\text{CO}}^{\text{bulk}} \right)^{1-\beta_{\text{an}}^{\text{an}}/2} \left( p_{\text{CO}_2}^{\text{bulk}} \right)^{\beta_{\text{an}}^{\text{an}}/2}}{1 + K_1 K_2 p_{\text{CO}}^{\text{bulk}} + \frac{p_{\text{CO}_2}^{\text{bulk}}}{K_5} + \frac{p_{\text{CO}_2}^{\text{bulk}}}{K_4 K_5} \exp\left(-\frac{FE_{\text{an}}}{RT}\right)} \quad (\text{B.4.17})$$



Esta expresión para  $j_{0,\text{CO}}$  puede simplificarse aún más, suponiendo que en la superficie de CMO, en estado estacionario, las fracciones de cobertura de las especies intermediarias presentes en el MIEC ( $\theta_{\text{CO}_2}$  y  $\theta_{\text{CO}_3}$ ) son despreciables. En este caso se cumple que:

$$1 + K_1 K_2 p_{\text{CO}}^{\text{bulk}} + \frac{p_{\text{CO}_2}^{\text{bulk}}}{K_5} + \frac{p_{\text{CO}_2}^{\text{bulk}}}{K_4 K_5} \exp\left(-\frac{F E_{\text{an}}}{RT}\right) \approx 1 + K_1 K_2 p_{\text{CO}}^{\text{bulk}} \quad (\text{B.4.18})$$

Sustituyendo la aproximación dada por la ecuación B.4.18 en la ecuación B.4.17 para la densidad de corriente de intercambio anódica, se tiene que:

$$j_{0,\text{CO}} = 2\ell_{\text{TPB}} F k_3 \left(\frac{1}{K_3 K_4 K_5}\right)^{\beta_{\text{an}}^{\text{an}}/2} \frac{(K_1 K_2 p_{\text{CO}}^{\text{bulk}})^{1-\beta_{\text{an}}^{\text{an}}/2} (p_{\text{CO}_2}^{\text{bulk}})^{\beta_{\text{an}}^{\text{an}}/2}}{1 + K_1 K_2 p_{\text{CO}}^{\text{bulk}}} \quad (\text{B.4.19})$$

Luego se definen los parámetros  $j_{\text{CO}}^*$  y  $p_{\text{CO}}^*$ :

$$j_{\text{CO}}^* = 2\ell_{\text{TPB}} F k_3 \left(\frac{1}{K_3 K_4 K_5}\right)^{\beta_{\text{an}}^{\text{an}}/2} \quad (\text{B.4.20})$$

$$p_{\text{CO}}^* = \frac{1}{K_1 K_2} \quad (\text{B.4.21})$$

Debido a que en la práctica las constantes que componen  $j_{\text{CO}}^*$  y  $p_{\text{CO}}^*$  no son conocidas, estos valores se utilizan como parámetros empíricos que pueden ser ajustados a mediciones experimentales para la curva de polarización de una celda de combustible. Así, la densidad de corriente de intercambio puede escribirse en forma compacta como:

$$j_{0,\text{CO}} = j_{\text{CO}}^* \frac{(p_{\text{CO}}^{\text{bulk}}/p_{\text{CO}}^*)^{1-\beta_{\text{an}}^{\text{an}}/2} (p_{\text{CO}_2}^{\text{bulk}})^{\beta_{\text{an}}^{\text{an}}/2}}{1 + p_{\text{CO}}^{\text{bulk}}/p_{\text{CO}}^*} \quad (\text{B.4.22})$$

Suponiendo que todas las constantes cinéticas y de equilibrio siguen una relación de tipo Arrhenius con respecto a la temperatura, se deduce el parámetro  $j_{\text{CO}}^*$  es dependiente de la temperatura de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$j_{\text{CO}}^* = A_{\text{CO}} \exp\left(-\frac{E_{\text{CO}}}{RT}\right) \quad (\text{B.4.23})$$

donde  $A_{\text{CO}}$  y  $E_{\text{CO}}$  son el factor preexponencial y la energía de activación, respectivamente.

De la misma forma que con el parámetro  $j_{\text{CO}}^*$ , suponiendo que todas las constantes cinéticas y de equilibrio siguen una relación de tipo Arrhenius con respecto a la temperatura, es posible expresar el parámetro  $p_{\text{CO}}^*$  como función de la temperatura según la ecuación:

$$p_{\text{CO}}^* = A_{\text{CO}}^{\text{des}} \exp\left(-\frac{E_{\text{CO}}^{\text{des}}}{RT}\right) \quad (\text{B.4.24})$$

donde  $A_{\text{CO}}^{\text{des}}$  es el factor preexponencial y  $E_{\text{H}_2}^{\text{des}}$  es la energía de activación.

# Apéndice C

## Determinación de adivinanzas iniciales y parámetros

### C.1. Estimación de adivinanza inicial para resistencia óhmica total

Para determinar una adivinanza inicial para el valor de resistencia óhmica total en la celda de combustible de óxido sólido se tiene el conjunto de datos experimentales que se observa en la tabla C.1.1. Estos datos se obtuvieron para la resistencia óhmica total–área de electrodos ( $\Omega \text{ cm}^2$ ) de la celda en operación con combustible hidrógeno con respecto a la temperatura de operación y corresponden a los de la figura 3.3.4.

Tabla C.1.1: Datos experimentales para resistencia óhmica total–área de electrodos de la celda con respecto a la temperatura en operación con combustible hidrógeno. Se especifica el área catódica  $A_{\text{LSM/YSZ}}$  como área de referencia.

Temperatura $T / ^\circ\text{C}$	Resistencia óhmica–área $R_{\text{total}} A_{\text{LSM/YSZ}} / \Omega \text{ cm}^2$
800	2,901
750	3,159
700	4,743
650	7,079
600	12,292

Al tener en consideración el área de los electrodos (área catódica), es posible determinar la resistencia óhmica total de la celda. Así, se obtiene para la temperatura de operación de  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  un valor de  $R_{\text{total}} = (2,901 \Omega \text{ cm}^2) / A_{\text{LSM/YSZ}} = 1,885 \Omega$  como adivinanza inicial.

### C.2. Estimación de conductividades de CMO/YSZ y CMO

Para estimar los valores de las conductividades del CMO/YSZ ( $\sigma_{\text{CMO/YSZ}}$ ) y del CMO ( $\sigma_{\text{CMO}}$ ) en el modelo de polarización de celda con combustible hidrógeno a la temperatura de operación ( $800 \text{ }^\circ\text{C}$ ) se tome en cuenta la configuración geométrica de la celda y los datos de parámetros

de Arrhenius para las conductividades de LSM, LSM/YSZ y YSZ. Con lo anterior es posible establecer que las conductividades eléctricas de estos materiales corresponden a las gobernadas por las ecuaciones 5.1.80, 5.1.79 y 5.1.78, respectivamente, en función de la temperatura. Así, al aplicar la ecuación 5.1.76 para la resistencia óhmica total, se obtiene:

$$R_{total} = \sum_i \frac{\delta_i}{A_i \sigma_i} + \frac{\delta_{CMO/YSZ}}{A_{CMO/YSZ} \sigma_{CMO/YSZ}} + \frac{\delta_{CMO}}{A_{CMO} \sigma_{CMO}} \quad (C.2.1)$$

donde  $i$  corresponde al material de la celda cuya conductividad sea conocida (es decir,  $i = \text{LSM, LSM/YSZ, YSZ}$ ).

Tomando como supuesto que las conductividades del CMO/YSZ sigue un comportamiento lineal con respecto a la composición del compuesto y las conductividades respectivas del CMO y el YSZ puro, se puede establecer que se cumple la ecuación 6.1.1. Para el material en estudio, el CMO/YSZ está compuesto aproximadamente de un 50 % p/p de CMO y un 50 % p/p de YSZ. Así,  $x_{CMO} = x_{YSZ} = 0,5$ . Luego, al reemplazar la ecuación 6.1.1 en la ecuación C.2.1 y considerando que  $A_{CMO/YSZ} = A_{CMO} = A_{an}$ , se obtiene:

$$R_{total} = \sum_i \frac{\delta_i}{A_i \sigma_i} + \frac{\delta_{CMO/YSZ}}{A_{an}(x_{CMO} \sigma_{CMO} + x_{YSZ} \sigma_{YSZ})} + \frac{\delta_{CMO}}{A_{an} \sigma_{CMO}} \quad (C.2.2)$$

Tras un desarrollo algebraico de la expresión dada por la ecuación C.2.2, se obtiene una ecuación cuadrática con respecto a la conductividad del CMO ( $\sigma_{CMO}$ ) de la forma:

$$A \sigma_{CMO}^2 + B \sigma_{CMO} + C = 0 \quad (C.2.3)$$

donde los términos  $A$ ,  $B$  y  $C$  de la ecuación de segundo grado corresponden a:

$$A = A_{an} \left( R_{total} - \sum_i \frac{\delta_i}{A_i \sigma_i} \right) x_{CMO} \quad (C.2.4)$$

$$B = A_{an} \left( R_{total} - \sum_i \frac{\delta_i}{A_i \sigma_i} \right) x_{YSZ} \sigma_{YSZ} - \delta_{CMO} x_{CMO} - \delta_{CMO/YSZ} \quad (C.2.5)$$

$$C = -\delta_{CMO} x_{YSZ} \sigma_{YSZ} \quad (C.2.6)$$

Luego, la solución de la ecuación C.2.3 (con sentido físico) para la conductividad del CMO es:

$$\sigma_{CMO} = \frac{-B + \sqrt{B^2 - 4AC}}{2A} \quad (C.2.7)$$

Así, es posible determinar una aproximación a la conductividad del CMO en base a los datos experimentales presentados en la tabla C.1.1 utilizando como  $R_{total}$  la resistencia óhmica total ajustada tomando como base el área catódica. Por consiguiente, para la temperatura de operación de 800 °C, se obtiene un valor de  $\sigma_{CMO} = 0,501 \text{ S m}^{-1}$ . Finalmente, mediante el uso de la ecuación 6.1.1, es posible determinar una estimación para la conductividad del CMO/YSZ, cuyo valor considerando el parámetro  $R_{total}$  ajustado es  $\sigma_{CMO/YSZ} = 1,352 \text{ S m}^{-1}$ .

Cabe mencionar que al determinar la conductividad del CMO a partir de los datos experimentales presentados en la tabla C.1.1 se observa que dicha conductividad dista de un

comportamiento de tipo Arrhenius, como se observa en la figura C.2.1. Esto se condice con las observaciones reportadas por I. Díaz-Aburto [24], donde se indica que la conductividad de este material presenta una desviación del comportamiento de tipo Arrhenius entre los 550 °C y los 800 °C bajo atmósferas de hidrógeno. Esto se explica debido a que por encima de los 550 °C es probable que se produzca la reducción de los óxidos metálicos que componen el CMO, como la reducción de  $\text{Mo}^{4+}$  a  $\text{Mo}$  metálico que se produce a *ca.* 600 °C junto con la reducción de los cationes  $\text{Ce}^{4+}$  presentes en la ceria ( $\text{CeO}_2$ ) a  $\text{Ce}^{3+}$ . En contraste, al igual que como sucede en los resultados reportados por I. Díaz-Aburto [24], la conductividad de los metales no se favorece a altas temperaturas, lo que explica que alrededor de los 700°C la conductividad eléctrica se aproxime a una meseta en torno a un valor constante (véase figura C.2.1).

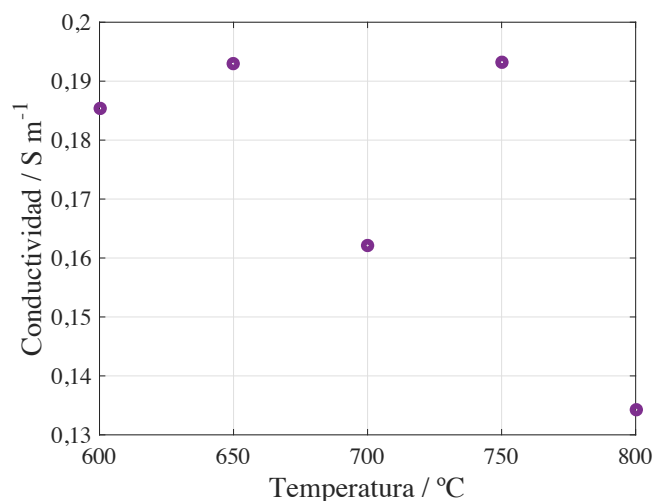
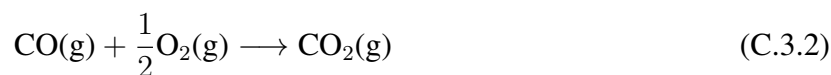


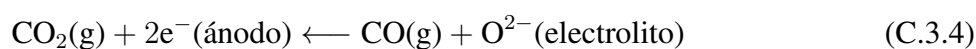
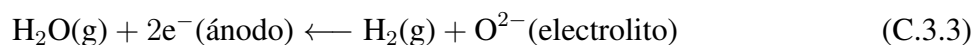
Figura C.2.1: Conductividad de CMO estimada con respecto a la temperatura de operación de la SOFC con combustible hidrógeno.

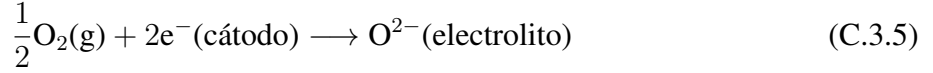
### C.3. Determinación del voltaje de equilibrio para operación con gas de síntesis

Para la SOFC en estudio que utiliza gas de síntesis como combustible, existen dos reacciones globales competitivas asociadas al sistema electroquímico. Estas son:



Para la reacción C.3.1, la semirreacción anódica está dada por la ecuación C.3.3, y para la reacción C.3.2, la semirreacción anódica está dada por la ecuación C.3.4. Para ambas reacciones globales competitivas, la semirreacción catódica es la misma y está dada por la ecuación C.3.5.





Tomando como supuesto que las semirreacciones anódicas no se ven afectadas entre sí, de manera que las interacciones son independientes entre las especies para la oxidación de cada combustible. Despreciando además la diferencia de potencial establecida entre ellas y los efectos de corrosión que puedan ocurrir, es posible establecer una pseudorreacción global única mediante la ponderación estequiométrica de cada semirreacción anódica por la selectividad respectiva para la conversión de cada combustible. En la figura C.3.1 se esquematiza un diagrama de entrada y salida para la construcción de esta reacción, y dicha reacción se representa en la ecuación C.3.6.

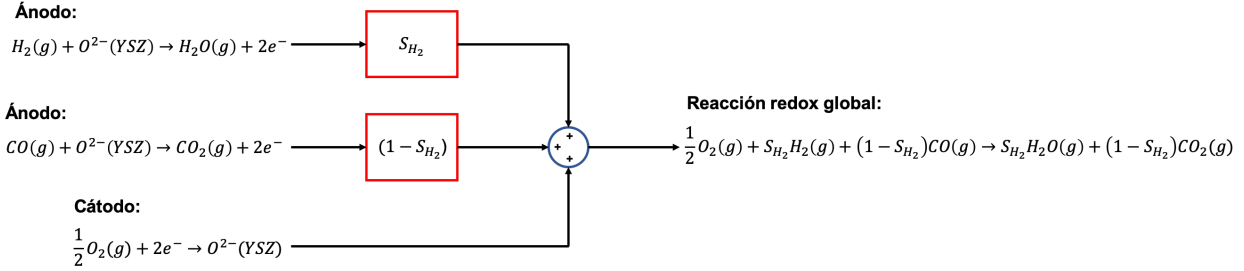
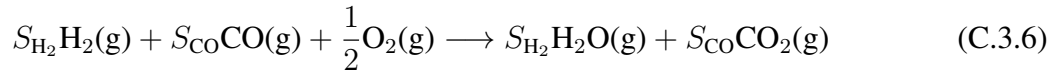


Figura C.3.1: Diagrama de entrada y salida que representa la construcción de la reacción global que ocurre en la SOFC con combustible gas de síntesis utilizando la selectividad de la oxidación de hidrógeno ( $S_{\text{H}_2}$ ).



En la ecuación C.3.6,  $S_{\text{H}_2}$  y  $S_{\text{CO}}$  corresponden a la selectividad para el consumo de  $\text{H}_2$  según la reacción C.3.1 y a la selectividad para el consumo de  $\text{CO}$  según la reacción C.3.2, respectivamente, de manera que  $S_{\text{H}_2} + S_{\text{CO}} = 1$ . Luego, extendiendo la formulación de la ecuación de Nernst para la reacción global planteada en la ecuación C.3.6, el voltaje de equilibrio del sistema está dado por:

$$\Delta E_{N,T} = \Delta E_{rev,T} + \frac{RT}{\nu_e F} \ln \left( \frac{(p_{\text{H}_2}^{bulk})^{S_{\text{H}_2}} (p_{\text{CO}}^{bulk})^{S_{\text{CO}}} (p_{\text{O}_2}^{bulk})^{1/2}}{(p_{\text{H}_2\text{O}}^{bulk})^{S_{\text{H}_2}} (p_{\text{CO}_2}^{bulk})^{S_{\text{CO}}}} \right) \quad (\text{C.3.7})$$

La diferencia de potencial reversible asociado al sistema electroquímico a la temperatura de operación ( $\Delta E_{rev,T}$ ) puede expresarse en función de las selectividades de los combustibles a partir de la ecuación:

$$\Delta E_{rev,T} = S_{\text{H}_2} \Delta E_{rev,T}^{\text{H}_2} + S_{\text{CO}} \Delta E_{rev,T}^{\text{CO}} \quad (\text{C.3.8})$$

donde  $\Delta E_{rev,T}^{\text{H}_2}$  y  $\Delta E_{rev,T}^{\text{CO}}$  son las diferencias de potencial reversible asociadas a las reacciones globales de consumo de  $\text{H}_2$  (ecuación C.3.1) y  $\text{CO}$  (ecuación C.3.2), respectivamente.

Para determinar las presiones parciales de las especies en el seno del gas anódico, es posible plantear un balance de masa para el flujo molar ( $\dot{n}_i^k$ ) de cada especie  $i$  ( $i = \text{H}_2, \text{CO}, \text{H}_2\text{O}, \text{CO}_2$ ). Considerando un volumen de control delimitado por la posición del flujo de alimentación como la entrada y el seno del gas como la salida, este balance está dado por la ecuación general:

$$\dot{n}_i^{bulk} = \dot{n}_i^{in} - \dot{n}_i^{cons} + \dot{n}_i^{gen} \quad (\text{C.3.9})$$

donde los superíndices  $k = bulk, in, cons, gen$  representan la salida, entrada, consumo y generación, respectivamente.

Suponiendo que todas las especies participantes tienen comportamiento de gas ideal, el flujo molar de cada especie es directamente proporcional a su presión parcial, considerando el flujo volumétrico del gas ( $\dot{V}$ ):

$$\dot{n}_i^k = p_i^k \frac{\dot{V}}{RT} \quad (C.3.10)$$

Así, es posible expresar el mismo balance de masa para las especies en términos de sus presiones parciales:

$$p_i^{bulk} = p_i^{in} - p_i^{cons} + p_i^{gen} \quad (C.3.11)$$

Al considerar la estequiometría de cada reacción y expresar los términos de generación y consumo en función de las presiones parciales de reactivo limitante, conversión y selectividad, la ecuación anterior puede escribirse como sigue:

$$p_i^{bulk} = p_i^{in} \pm X_{RL} S_{RL} p_{RL}^{in} \quad (C.3.12)$$

donde  $X_{RL}$ ,  $S_{RL}$ ,  $p_{RL}^{in}$  son la conversión, selectividad y presión parcial de alimentación del reactivo limitante (combustible gaseoso  $RL = H_2, CO$ ) correspondiente según la reacción a considerar (ecuación C.3.1 o C.3.2).

Para la ecuación C.3.1, el balance de masa para cada especie está representado en la tabla de reacción que se muestra en la tabla C.3.1.

Tabla C.3.1: Tabla de reacción para la reacción electroquímica global con oxidación de  $H_2$ .

	$H_2(g)$	$+ \frac{1}{2}O_2(g)$	$\longrightarrow$	$H_2O(g)$
$p_i^{in} / atm$	$p_{H_2}^{in}$	-		$p_{H_2O}^{in}$
$p_i^{out} = p_i^{bulk} / atm$	$p_{H_2}^{in} - X_{H_2} S_{H_2} p_{H_2}^{in}$	-		$p_{H_2O}^{in} + X_{H_2} S_{H_2} p_{H_2}^{in}$

Para la ecuación C.3.2, el balance de masa para cada especie está representado en la tabla de reacción que se muestra en la tabla C.3.2.

Tabla C.3.2: Tabla de reacción para la reacción electroquímica global con oxidación de  $CO$ .

	$CO(g)$	$+ \frac{1}{2}O_2(g)$	$\longrightarrow$	$CO_2(g)$
$p_i^{in} / atm$	$p_{CO}^{in}$	-		0
$p_i^{out} = p_i^{bulk} / atm$	$p_{CO}^{in} - X_{CO} S_{CO} p_{CO}^{in}$	-		$X_{CO} S_{CO} p_{CO}^{in}$

Las selectividades y las conversiones asociadas a cada reactivo ( $H_2$  y  $CO$ ) pueden expresarse en términos de las cinéticas de oxidación de estos combustibles. Estas leyes dependen de las constantes cinéticas que controlan la oxidación de cada combustible, las fracciones de cobertura de las especies sobre los electrodos, el área de extensión de la TPB y las presiones parciales de las especies en el seno del gas.

En primer lugar, es razonable suponer que las constantes cinéticas siguen un comportamiento de tipo Arrhenius con respecto a la temperatura, y que el área de extensión de la TPB es constante debido a que el sistema se encuentra en estado estacionario y los sitios de reacción son simultánea y constantemente ocupados y desalojados. En segundo lugar, como las presiones parciales en el seno del gas son iguales tanto para el H<sub>2</sub> como para el CO en el sistema en estudio, es posible eliminar la dependencia de estas variables de la ley cinética aun cuando estas presiones puedan variar, mientras sus valores no se alejen considerablemente entre sí. En tercer lugar, es posible suponer que las fracciones de cobertura de los sitios en el MIEC está dominada por la ocupación de los iones O<sup>2-</sup> ( $\theta_O \approx 1$ ), y que las fracciones de cobertura de los sitios en el metal está dominada por la ocupación de hidrógeno y de dióxido de carbono. Finalmente, las fracciones de cobertura de los combustibles pueden considerarse constantes bajo el supuesto de operación estacionaria, donde estos sitios de reacción son simultánea y constantemente ocupados y desocupados por hidrógeno o monóxido de carbono. Así, teniendo en consideración todos estos supuestos mencionados, es posible escribir las selectividades y las conversiones referidas a cada combustible sólo como expresiones de tipo Arrhenius en función de la temperatura, de acuerdo con las ecuaciones:

$$S_{H_2} = A_{S_{H_2}} \exp\left(-\frac{E_{S_{H_2}}}{RT}\right) \quad (C.3.13)$$

$$X_{H_2} = A_{X_{H_2}} \exp\left(-\frac{E_{X_{H_2}}}{RT}\right) \quad (C.3.14)$$

$$X_{CO} = A_{X_{CO}} \exp\left(-\frac{E_{X_{CO}}}{RT}\right) \quad (C.3.15)$$

donde  $A_{S_{H_2}}$ ,  $A_{X_{H_2}}$  y  $A_{X_{CO}}$  corresponden a factores preexponenciales, y  $E_{S_{H_2}}$ ,  $E_{X_{H_2}}$  y  $E_{X_{CO}}$  corresponden a energías de activación.

Para la determinación de estos parámetros de Arrhenius relacionados con  $S_{H_2}$ ,  $X_{H_2}$  y  $X_{CO}$  se utilizan los datos experimentales reportados en la tabla C.3.3 donde se mide el voltaje de circuito abierto (OCV) para esta celda a diferentes temperaturas.

Tabla C.3.3: Voltaje de circuito abierto (OCV) para una SOFC con combustible gas de síntesis (50 % H<sub>2</sub> y 50 % CO) para diferentes temperaturas.

Temperatura	Voltaje de circuito abierto	Desviación estándar
$T / ^\circ\text{C}$	OCV / V	SD / V
600	1,104	0,002
650	1,081	0,010
700	1,063	0,010
750	1,024	0,010
800	1,014	0,003

En primer lugar, para determinar una estimación de  $S_{H_2}$ ,  $X_{H_2}$  y  $X_{CO}$ , se ejecuta una rutina de optimización que encuentra dichos valores para cada temperatura de operación a partir de adivinanzas iniciales razonablemente cercanas al valor real esperado. Esta rutina consiste en minimizar el error entre el voltaje de equilibrio del sistema calculado mediante la ecuación C.3.7 y el valor experimental del voltaje de circuito abierto, modificando los valores de  $S_{H_2}$ ,  $X_{H_2}$  y  $X_{CO}$ .

Para construir dichas adivinanzas iniciales, se utilizan los datos reportados por Ong *et al.* [174] para un sistema de SOFC con gas de síntesis que se muestran en la tabla C.3.4. En dicha tabla se reportan las fracciones de cobertura de cada combustible sobre un ánodo de Ni/YSZ para diferentes composiciones de gas de síntesis.

Tabla C.3.4: Fracciones de cobertura de hidrógeno y monóxido de carbono sobre níquel en la TPB bajo condiciones de circuito abierto para diferentes mezclas de gas de síntesis a 800 °C [174].

Composición molar del gas de síntesis	Fracción de cobertura de H(Ni) $\theta_H / -$	Fracción de cobertura de CO(Ni) $\theta_{CO} / -$
54 % H <sub>2</sub> + 46 % CO	0,17	0,40
45 % H <sub>2</sub> + 55 % CO	0,15	0,42
32 % H <sub>2</sub> + 68 % CO	0,12	0,44
20 % H <sub>2</sub> + 80 % CO	0,10	0,47

Dado que la composición del gas de síntesis del sistema en estudio guarda la mayor similitud con el primer dato de la tabla C.3.4, se utiliza como adivinanza inicial para la selectividad de H<sub>2</sub> a 800 °C  $S_{H_2} = \theta_H = 0,17$ , mientras que para construir una primera adivinanza para  $X_{H_2}$  se supone que  $X_{H_2} = X_{CO}$  y se procede a ajustar de manera visual al primer dato experimental. Posteriormente a este ajuste, para todas las temperaturas que siguen en la tabla C.3.3 se utiliza como adivinanza inicial para  $S_{H_2}$ ,  $X_{H_2}$  y  $X_{CO}$  los valores obtenidos del ajuste con la temperatura anterior. De este modo, es posible construir una tabla para los  $S_{H_2}$ ,  $X_{H_2}$  y  $X_{CO}$  ajustados en función de la temperatura y efectuar un gráfico de Arrhenius mediante la linealización de los modelos que describen estos parámetros en función de la temperatura. Luego, se efectúa una regresión lineal a los datos de cada parámetro de desempeño de manera independiente, cuyos resultados se observan en la figura C.3.2.

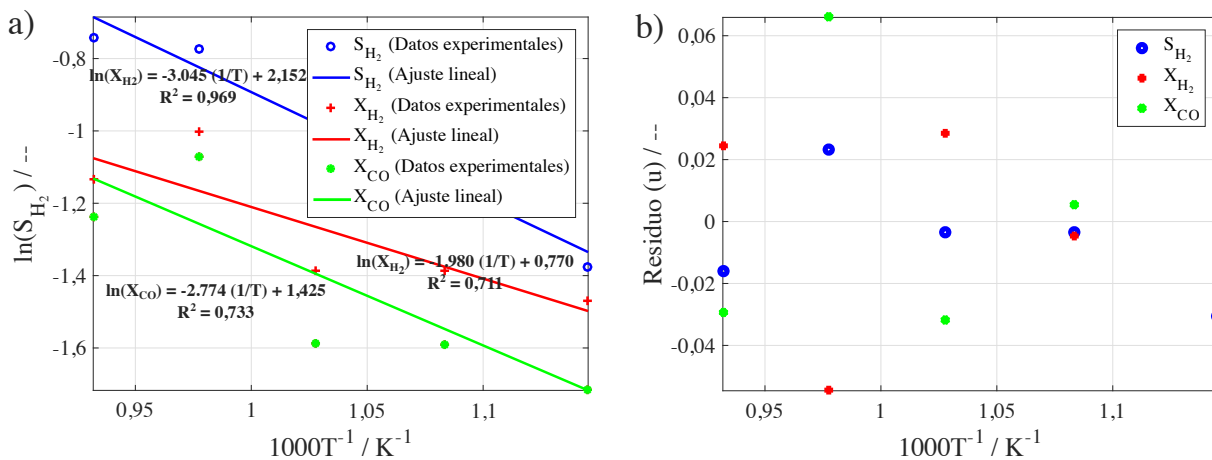


Figura C.3.2: Resultados de ajuste de parámetros de Arrhenius asociados a cada indicador de desempeño ( $S_{H_2}$ ,  $X_{H_2}$  y  $X_{CO}$ ) de la SOFC con combustible gas de síntesis. a) Gráfico de Arrhenius. b) Gráfico de residuos.

La tabla C.3.5 muestra los valores de los parámetros de Arrhenius ajustados para cada modelo de regresión lineal.



Tabla C.3.5: Parámetros cinéticos de Arrhenius obtenidos para cada indicador de desempeño ( $S_{H_2}$ ,  $X_{H_2}$  y  $X_{CO}$ ) de la SOFC con combustible gas de síntesis mediante regresión lineal. Se incluyen los parámetros estadísticos para cada caso.

Símbolo	Magnitud	Desviación estándar	Intervalo de confianza	Significancia
$A_{S_{H_2}}$	5,542	1,506	[1,002; 30,662]	Sí
$E_{S_{H_2}}$	21.592 J mol <sup>-1</sup>	3.383 J mol <sup>-1</sup>	[7.463 J mol <sup>-1</sup> ; 35.721 J mol <sup>-1</sup> ]	Sí
$A_{X_{H_2}}$	2,913	3,863	[0,010; 823,280]	No
$E_{X_{H_2}}$	18.995 J mol <sup>-1</sup>	11.161 J mol <sup>-1</sup>	[-27.622 J mol <sup>-1</sup> ; 65.614 J mol <sup>-1</sup> ]	No
$A_{X_{CO}}$	6,075	6,033	[0,003; 11.056]	No
$E_{X_{CO}}$	26.269 J mol <sup>-1</sup>	14.844 J mol <sup>-1</sup>	[-35.730 J mol <sup>-1</sup> ; 88.269 J mol <sup>-1</sup> ]	No

Finalmente, en la figura C.3.3 se muestra el modelo ajustado para el voltaje de equilibrio usando la ecuación C.3.7 y los parámetros de Arrhenius de la tabla C.3.5 para  $S_{H_2}$ ,  $X_{H_2}$  y  $X_{CO}$  junto con los datos experimentales de la tabla C.3.3.

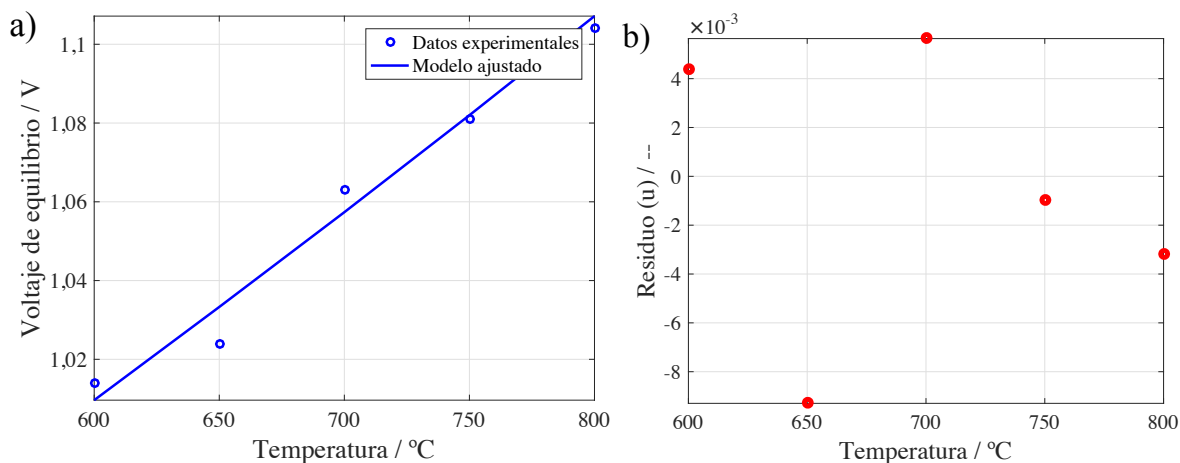


Figura C.3.3: Resultados de ajuste del modelo del voltaje de equilibrio a los datos de OCV para la SOFC con combustible gas de síntesis: a) Gráfico de comparación entre modelo y datos experimentales. b) Gráfico de residuos.

El voltaje de equilibrio ajustado mediante la ecuación C.3.7 y los parámetros de la tabla C.3.5 presenta un error cuadrático medio  $MSE = 2,96 \cdot 10^{-5} V^2$  con respecto a los datos experimentales de OCV y una media de residuos absolutos de  $|\bar{u}| = 0,005 V$ . Lo anterior indica una bondad aceptable de ajuste de parámetros en términos estadísticos.

# Apéndice D

## Ejemplos de código

Códigos implementados en MATLAB®. Los tildes han sido omitidos intencionalmente.

### D.1. Código para modelo cero dimensional

```
1 clc;
2 clear all;
3 close all;
4
5 %% Inicializador de programa
6 res = input('Mostrar grafico de residuos (1: si - 0: no): ');
7 if res ≠ 1 && res ≠ 0
8     disp('Opcion de simulacion no valida');
9     return;
10 end
11 disp('1: Modelo de SOFC con hidrogeno');
12 disp('2: Modelo de SOFC con gas de sintesis');
13 sim = input('Opcion de simulacion (1 o 2): ');
14 if sim ≠ 1 && sim ≠ 2
15     disp('Opcion de simulacion no valida');
16     return;
17 end
18
19 %% Cargar datos
20 j_exp = xlsread('Data_CMO.xlsx','H2','B3:B1020'); % Densidad de ...
    corriente experimental [A/m^2]
21 dE_exp = xlsread('Data_CMO.xlsx','H2','C3:C1020'); % Voltaje de celda ...
    experimental [V]
22 P_elecexp = xlsread('Data_CMO.xlsx','H2','D3:D1020'); % Densidad de ...
    potencia experimental [W/m^2]
23 j_exp = j_exp';
24 dE_exp = dE_exp';
25 P_elecexp = P_elecexp';
26
27 %% Constantes
28 nu_e = 2; % Cuociente estequiometrico del electron [mol-eq./mol]
29 F = 96485; % Constante de Faraday [C/mol-eq.]
```

```

30 R = 8.314; % Constante de los gases ideales [J/(mol*K)]
31 M_O2 = 2*15.999; % Masa molar del O2(g) [g/mol]
32 M_H2 = 2*1.00784; % Masa molar del H2(g) [g/mol]
33 M_H2O = 18.01528; % Masa molar del H2O(g) [g/mol]
34 M_N2 = 2*14.0067; % Masa molar del N2(g) [g/mol]
35 V_O2 = 16.3; % Volumen molecular de difusion de Fuller et al. para O2 ...
    [-]
36 V_H2 = 6.12; % Volumen molecular de difusion de Fuller et al. para H2 ...
    [-]
37 V_H2O = 13.1; % Volumen molecular de difusion de Fuller et al. para H2O ...
    [-]
38 V_N2 = 18.5; % Volumen molecular de difusion de Fuller et al. para N2 ...
    [-]
39
40 %% Dimensiones
41 A_ca = pi/4*(14/1000)^2; % Area transversal del anodo [m^2]
42 A_an = pi/4*(14/1000)^2; % Area transversal del catodo [m^2]
43 A_el = pi/4*(20/1000)^2; % Area transversal del electrolito [m^2]
44 d_LSM = 8.47e-6; % Espesor del colector de corriente catodico [m]
45 d_LSMYSZ = 14.53e-6; % Espesor del catodo [m]
46 d_YSZ = 250e-6; % Espesor del electrolito [m]
47 d_CMOYSZ = 16.74e-6; % Espesor del anodo [m]
48 d_CMO = 21.79e-6; % Espesor del colector de corriente anodico [m]
49
50 %% Parametros de microestructura de materiales
51 e_ca = 0.350; % Porosidad del catodo [-]
52 e_an = 0.297; % Porosidad del anodo [-]
53 t_ca = 3.80; % Tortuosidad del catodo [-]
54 t_an = 3.00; % Tortuosidad del anodo [-]
55 d_pca = 1.0e-6; % Diametro medio de poros del catodo [m]
56 d_pan = 0.352e-6; % Diametro medio de poros del anodo [m]
57
58 %% Condiciones de operacion
59 P_T = 1; % Presion de operacion [atm]
60 T = 800 + 273.15; % Temperatura de operacion [K]
61 y_O2 = 0.21; % Fraccion molar de O2(g) de alimentacion [mol O2/mol]
62 y_H2 = 0.97; % Fraccion molar de H2(g) de alimentacion [mol H2/mol]
63 y_H2O = 0.03; % Fraccion molar de H2O(g) de alimentacion [mol H2O/mol]
64 pbulk_O2 = y_O2*P_T; % Presion parcial de O2(g) en el seno del gas [atm]
65 pbulk_H2 = y_H2*P_T; % Presion parcial de H2(g) en el seno del gas [atm]
66 pbulk_H2O = y_H2O*P_T; % Presion parcial de H2O(g) en el seno del gas [...
    atm]
67
68 %% Voltaje de equilibrio
69 rev = reversible(nu_e,F,T); % Voltaje reversible [V] y eficiencia ...
    termodinamica [-]
70 dE_rev1 = rev(1); % Voltaje reversible [V]
71 PhiTh_elec1 = rev(2); % Eficiencia termodinamica [-]
72 dE_N = dE_rev1 + R*T/(nu_e*F)*log(pbulk_H2*pbulk_O2^0.5/pbulk_H2O); % ...
    Voltaje de equilibrio [V]
73
74 %% Densidad de corriente de intercambio catodica
75 A_O2des = 4.9e8; % Factor preexponencial de p*O2 [atm]
76 E_O2des = 200000; % Energia de activacion de p*O2 [J/mol]
77 A_O2 = 5.19e8; % Factor preexponencial de j*O2 [A/m^2]
78 E_O2 = 88600; % Energia de activacion de j*O2 [J/mol]

```

```

79 pp_O2 = A_O2des*exp(-E_O2des/(R*T)); % Parametro de presion parcial de ...
    O2(g) para j0,O2 [atm]
80 j_0O2 = A_O2*exp(-E_O2/(R*T))*(pbulk_O2/pp_O2)^(1/4)/(1 + (pbulk_O2/...
    pp_O2)^(1/2)); % Densidad de corriente de intercambio asociada a O2(g...
    ) [A/m^2]
81
82 %% Densidad de corriente de intercambio anodica
83 A_H2des_guess = A_O2des; % Factor preexponencial de p*H2 [atm] (...
    adivinanza inicial)
84 E_H2des_guess = E_O2des; % Energia de activacion de p*H2 [J/mol] (...
    adivinanza inicial)
85 A_H2_guess = 2.07e9; % Factor preexponencial de j*H2 [A/m^2] (adivinanza...
    inicial)
86 E_H2_guess = 87800; % Energia de activacion de j*H2 [J/mol] (adivinanza ...
    inicial)
87 pp_H2_guess = A_H2des_guess*exp(-E_H2des_guess/(R*T)); % Parametro de ...
    presion parcial de H2(g) para j0,H2 [atm] (adivinanza inicial)
88 jj_H2_guess = A_H2_guess*exp(-E_H2_guess/(R*T)); % Parametro j*H2 para ...
    j0,H2 [A/m^2] (adivinanza inicial)
89 j_0H2_guess = jj_H2_guess*(pbulk_H2O)^(3/4)*(pbulk_H2/pp_H2_guess)^(1/4)...
    /(1 + (pbulk_H2/pp_H2_guess)^(1/2)); % Densidad de corriente de ...
    intercambio asociada a H2(g) [A/m^2] (adivinanza inicial)
90
91 %% Coeficientes de difusion efectivos
92 M_O2N2 = 2/(1/M_O2 + 1/M_N2); % Masa molar promedio entre O2(g) y N2(g) ...
    [g/mol]
93 D_O2N2 = sqrt(2)*10^(-3)*T^1.75/(P_T*M_O2N2^0.5*(V_O2^(1/3)+V_N2^(1/3))...
    ^2)*10^(-4); % Coeficiente de difusion molecular del sistema O2(g)-N2...
    (g) [m^2/s]
94 D_O2k = d_pca/3*(8000*R*T/(pi*M_O2))^0.5; % Coeficiente de difusion de ...
    Knudsen del O2(g) [m^2/s]
95 M_H2H2O = 2/(1/M_H2 + 1/M_H2O); % Masa molar promedio entre H2(g) y H2O(...
    g) [g/mol]
96 D_H2H2O = sqrt(2)*10^(-3)*T^1.75/(P_T*M_H2H2O^0.5*(V_H2^(1/3)+V_H2O...
    ^2)*10^(-4); % Coeficiente de difusion molecular del sistema ...
    H2(g)-H2O(g) [m^2/s]
97 D_H2k = d_pan/3*(8000*R*T/(pi*M_H2))^0.5; % Coeficiente de difusion de ...
    Knudsen del H2(g) [m^2/s]
98 D_H2Ok = d_pan/3*(8000*R*T/(pi*M_H2O))^0.5; % Coeficiente de difusion de...
    Knudsen del H2O(g) [m^2/s]
99 Deff_O2 = e_ca/(t_ca*(1/D_O2N2 + 1/D_O2k)); % Coeficiente de difusion ...
    efectivo del O2(g) [m^2/s]
100 Deff_H2 = e_an/(t_an*(1/D_H2H2O + 1/D_H2k)); % Coeficiente de difusion ...
    efectivo del H2(g) [m^2/s]
101 Deff_H2O = e_an/(t_an*(1/D_H2H2O + 1/D_H2Ok)); % Coeficiente de difusion...
    efectivo del H2O(g) [m^2/s]
102
103 %% Densidades de corriente limite
104 j_O2L = 101325*nu_e*F*pbulk_O2*Deff_O2/(0.5*R*T*d_LSMYSZ); % Densidad de...
    corriente limite del O2(g) [A/m^2]
105 j_H2L = 101325*nu_e*F*pbulk_H2*Deff_H2/(R*T*(d_CMOYSZ+d_CMO)); % ...
    Densidad de corriente limite del H2(g) [A/m^2]
106 j_H2OL = 101325*nu_e*F*pbulk_H2O*Deff_H2O/(R*T*(d_CMOYSZ+d_CMO)); % ...
    Densidad de corriente limite del H2O(g) [A/m^2]
107
108 %% Resistencia ohmica total

```

```

109 R_tot_guess = 1.885; % Resistencia ohmica total [ohm] (adivinanza ...
    inicial)
110
111 %% Ajuste de parametros: modelo de SOFC con hidrogeno
112 x0 = [j_0H2_guess; R_tot_guess]; % Adivinanzas iniciales para los ...
    parametros
113 [beta, resid, J, CovB, MSE, ErrorModelInfo] = nlinfit(j_exp, dE_exp, @(x, j_exp) ...
    mse_h2(j_exp, R, T, nu_e, F, A_ca, dE_N, j_0O2, j_02L, j_H2L, j_H2OL, x), x0); %...
    Regresion no lineal
114 ci = nlparci(beta, resid, 'covar', CovB); % Intervalos de confianza de los ...
    parametros
115 for i = 1:length(beta)
116     t(i) = beta(i)/sqrt(CovB(i,i)); % Test de significancia de los ...
        parametros
117     ts(i) = tinv(1-.05/2, length(j_exp)-length(beta)); % Test de ...
        significancia de los parametros
118 end
119
120 %% Parametros ajustados: modelo de SOFC con hidrogeno
121 j_0H2 = beta(1); % Densidad de corriente de intercambio anodica j_0,H2 [...
    A/m^2] ajustada
122 R_tot = beta(2); % Resistencia ohmica total [ohm] ajustada
123
124 %% Curva de polarizacion
125 j = j_exp;
126 for i = 1:length(j);
127     etaact_ca(i) = 2*R*T/F*asinh(j(i)/(2*j_0O2)); % Sobrepotencial de ...
        activacion catodico [V]
128     etaact_an(i) = 2*R*T/F*asinh(j(i)/(2*j_0H2)); % Sobrepotencial de ...
        activacion anodico [V]
129     etaconc_ca(i) = -R*T/(2*nu_e*F)*log(1-j(i)/j_02L); % Sobrepotencial ...
        de concentracion catodico [V]
130     etaconc_an(i) = R*T/(nu_e*F)*log((1+j(i)/j_H2OL)/(1-j(i)/j_H2L)); % ...
        Sobrepotencial de concentracion anodico [V]
131     dphiIR_total(i) = j(i)*A_ca*R_tot; % Perdidas ohmicas de voltaje [V]
132     dE(i) = dE_N - etaact_ca(i) - etaact_an(i) - etaconc_ca(i) - ...
        etaconc_an(i) - dphiIR_total(i); % Voltaje de celda [V]
133     if dE(i) < 0
134         dE(i) = 0;
135     end
136     P_elec(i) = j(i)*dE(i); % Densidad de potencia de celda [W/m^2]
137     u(i) = dE_exp(i) - dE(i); % Residuos de regresion para voltaje de ...
        celda [V]
138 end
139
140 %% Modelo de SOFC con gas de sintesis
141 if sim == 2
142     pbulk_H2_H2 = pbulk_H2; % Presion parcial de H2(g) en el seno del ...
        gas [atm]
143     pbulk_H2O_H2 = pbulk_H2O; % Presion parcial de H2O(g) en el seno del...
        gas [atm]
144
145     %% Cargar datos
146     j_exp = xlsread('Data_CMO.xlsx', 'Syngas', 'B3:B1067'); % Densidad de ...
        corriente experimental [A/m^2]

```

```

147 dE_exp = xlsread('Data_CMO.xlsx','Syngas','C3:C1067'); % Voltaje de ...
      celda experimental [V]
148 P_elecexp = xlsread('Data_CMO.xlsx','Syngas','E3:E1067'); % Densidad...
      de potencia experimental [W/m^2]
149 j_exp = j_exp';
150 dE_exp = dE_exp';
151 P_elecexp = P_elecexp';
152
153 %% Condiciones de operacion
154 y_H2 = 0.485; % Fraccion molar de H2(g) de alimentacion [mol H2/mol]
155 y_CO = 0.485; % Fraccion molar de CO(g) de alimentacion [mol CO/mol]
156 y_H2O = 0.03; % Fraccion molar de H2O(g) de alimentacion [mol H2O/...
      mol]
157 p0_H2 = y_H2*P_T; % Presion parcial de O2(g) en el flujo de ...
      alimentacion [atm]
158 p0_CO = y_CO*P_T; % Presion parcial de H2(g) en el flujo de ...
      alimentacion [atm]
159 p0_H2O = y_H2O*P_T; % Presion parcial de H2O(g) en el flujo de ...
      alimentacion [atm]
160
161 %% Indicadores de desempeno de reaccion
162 A_S = 5.542; % Factor preexponencial de selectividad de H2(g) [-]
163 E_S = 21592; % Energia de activacion de selectividad de H2(g) [J/mol...
      ]
164 A_XH2 = 2.913; % Factor preexponencial de conversion de H2(g) [-]
165 E_XH2 = 18996; % Energia de activacion de conversion de H2(g) [J/mol...
      ]
166 A_XCO = 6.075; % Factor preexponencial de conversion de CO(g) [-]
167 E_XCO = 26269; % Energia de activacion de conversion de CO(g) [J/mol...
      ]
168 S = A_S*exp(-E_S/(R*T)); % Selectividad de H2(g) [-]
169 X_H2 = A_XH2*exp(-E_XH2/(R*T)); % Conversion de H2(g) [-]
170 X_CO = A_XCO*exp(-E_XCO/(R*T)); % Conversion de CO(g) [-]
171
172 %% Voltaje de equilibrio
173 rev = reversible(nu_e,F,T); % Voltaje reversible [V] y eficiencia ...
      termodinamica
174 dE_rev2 = rev(3); % Voltaje reversible asociado a CO(g) [V]
175 PhiTh_elec2 = rev(4); % Eficiencia termodinamica asociada a CO [-]
176 pbulk_H2 = p0_H2 - S*X_H2*p0_H2; % Presion parcial de H2(g) en el ...
      seno del gas [atm]
177 pbulk_CO = p0_CO - (1-S)*X_CO*p0_CO; % Presion parcial de CO(g) en ...
      el seno del gas [atm]
178 pbulk_H2O = p0_H2O + S*X_H2*p0_H2; % Presion parcial de H2O(g) en el...
      seno del gas [atm]
179 pbulk_CO2 = (1-S)*X_CO*p0_CO; % Presion parcial de CO2(g) en el seno...
      del gas [atm]
180 dE_N = S*dE_rev1 + (1-S)*dE_rev2 + R*T/(nu_e*F)*log(pbulk_O2^0.5*...
      pbulk_H2^S*pbulk_CO^(1-S)*pbulk_H2O^(-S)*pbulk_CO2^(S-1)); % ...
      Voltaje de equilibrio [V]
181
182 %% Eficiencias de corriente
183 eff_H2 = X_H2*S*p0_H2/(X_H2*S*p0_H2 + X_CO*(1-S)*p0_CO); % ...
      Eficiencia de corriente de H2(g) [-]
184 eff_CO = 1 - eff_H2; % Eficiencia de corriente de CO(g) [-]
185

```

```

186 %% Densidades de corriente de intercambio
187 j_0O2 = A_O2*exp(-E_O2/(R*T))*(pbulk_O2/pp_O2)^(1/4)/(1 + (pbulk_O2/...
    pp_O2)^(1/2)); % Densidad de corriente de intercambio asociada a ...
    O2(g) [A/m^2]
188 j_0H2 = j_0H2*(pbulk_H2/pbulk_H2_H2)^(1/4)*(pbulk_H2O/pbulk_H2O_H2)...
    ^ (3/4)/((1 + (pbulk_H2_H2/pp_H2_guess)^(1/2))/(1 + (pbulk_H2/...
    pp_H2_guess)^(1/2)));
189 A_COdes_guess = 4.9e8; % Factor preexponencial de p*CO [atm] (...
    adivinanza inicial)
190 E_COdes_guess = 200000; % Energia de activacion de p*CO [J/mol] (...
    adivinanza inicial)
191 A_CO_guess = 2.07e9; % Factor preexponencial de j*CO [A/m^2] (...
    adivinanza inicial)
192 E_CO_guess = 87800; % Energia de activacion de j*CO [J/mol] (...
    adivinanza inicial)
193 pp_CO_guess = A_COdes_guess*exp(-E_COdes_guess/(R*T)); % Parametro ...
    de presion parcial de CO(g) para j0,CO [atm] (adivinanza inicial)
194 j_0CO_guess = A_CO_guess*exp(-E_CO_guess/(R*T))*(pbulk_CO/...
    pp_CO_guess)^(3/4)*(pbulk_CO2)^(1/4)/(1 + pbulk_CO/pp_CO_guess); ...
    % Densidad de corriente de intercambio asociada a CO(g) [A/m^2] (...
    adivinanza inicial)
195
196 %% Ajuste de parametros: modelo de SOFC con gas de sintesis
197 y0 = j_0CO_guess; % Adivinanza inicial para el parametro
198 [beta,resid,J,CovB,MSE,ErrorModelInfo] = nlinfit(j_exp,dE_exp,@(y,...
    j_exp) mse_syngas(j_exp,R,T,F,A_ca,eff_H2,eff_CO,dE_N,j_0O2,j_0H2...
    ,R_tot,y),y0); % Regresion no lineal
199 ci = nlparci(beta,resid,'covar',CovB); % Intervalos de confianza de ...
    los parametros
200 for i = 1:length(beta)
201     t(i) = beta(i)/sqrt(CovB(i,i)); % Test de significancia de los ...
        parametros
202     ts(i) = tinv(1-.05/2,length(j_exp)-length(beta)); % Test de ...
        significancia de los parametros
203 end
204 j_0CO = beta(1); % Densidad de corriente de intercambio j_0,CO [A/m...
    ^2] ajustada
205
206 %% Curva de polarizacion
207 j = j_exp;
208 for i = 1:length(j);
209     etaact_ca(i) = 2*R*T/F*asinh(j(i)/(2*j_0O2)); % Sobrepotencial ...
        de activacion catodico [V]
210     etaact_H2(i) = 2*R*T/F*asinh(eff_H2*j(i)/(2*j_0H2)); % ...
        Sobrepotencial de activacion anodico para H2(g) [V]
211     fun = @(eta) j_0CO*(exp(0.5*F*eta/(R*T)) - exp(-1.5*F*eta/(R*T))...
        ) - eff_CO*j(i);
212     etaact_CO(i) = fzero(fun,2*R*T/F*asinh(eff_CO*j(i)/(2*j_0CO))); ...
        % Sobrepotencial de activacion anodico para CO(g) [V]
213     dphiIR_total(i) = j(i)*A_ca*R_tot; % Perdidas ohmicas de voltaje...
        [V]
214     dE(i) = dE_N - etaact_ca(i) - etaact_H2(i) - etaact_CO(i) - ...
        dphiIR_total(i); % Voltaje de celda [V]
215     if dE(i) < 0
216         dE(i) = 0;
217     end

```

```

218     P_elec(i) = dE(i)*j(i); % Densidad de potencia de celda [W/m^2]
219     j_H2(i) = j_0H2*2*sinh(F*etaact_H2(i)/(2*R*T)); % Densidad de ...
        corriente especifica del H2(g) [A/m^2]
220     j_CO(i) = j_0CO*(exp(0.5*F*etaact_CO(i)/(R*T)) - exp(-1.5*F*...
        etaact_CO(i)/(R*T))); % Densidad de corriente especifica del ...
        CO(g) [A/m^2]
221     j_total(i) = j_H2(i) + j_CO(i); % Densidad de corriente total [A...
        /m^2]
222     u(i) = dE_exp(i) - dE(i); % Residuos de regresion para voltaje ...
        de celda [V]
223     end
224 end
225
226 %% Salida grafica
227 if res == 0
228     if sim == 1
229         subplot(2,2,2);
230         plot(j,etaact_ca,'r','linewidth',2); set(gca,'FontSize',17,'...
            FontName','times');
231         hold on; plot(j,etaact_an,'b','linewidth',2);
232         hold on; grid on; axis tight;
233         xlabel('Densidad de corriente / A m^-^2','FontSize',21,'FontName...
            ','times');
234         ylabel('Sobrepotencial de activacion / V','FontSize',21,'...
            FontName','times');
235         legend('Catodo','Anodo');
236     else
237         subplot(2,2,2);
238         plot(j,etaact_ca,'r','linewidth',2); set(gca,'FontSize',17,'...
            FontName','times');
239         hold on; plot(j,etaact_H2,'Color',[0.9290 0.6940 0.1250],'...
            linewidth',2);
240         hold on; plot(j,etaact_CO,'Color',[0.4660 0.6740 0.1880],'...
            linewidth',2);
241         hold on; grid on;
242         xlabel('Densidad de corriente / A m^-^2','FontSize',21,'FontName...
            ','times');
243         ylabel('Sobrepotencial de activacion / V','FontSize',21,'...
            FontName','times');
244         legend('Catodo','Anodo (H_2)','Anodo (CO)');
245     end
246     if sim == 1
247         subplot(2,2,3);
248         plot(j,etaconc_ca,'r','linewidth',2); set(gca,'FontSize',17,'...
            FontName','times');
249         hold on; plot(j,etaconc_an,'b','linewidth',2);
250         hold on; grid on; axis tight;
251         xlabel('Densidad de corriente / A m^-^2','FontSize',21,'FontName...
            ','times');
252         ylabel('Sobrepotencial de concentracion / V','FontSize',21,'...
            FontName','times');
253         legend('Catodo','Anodo');
254     else
255         subplot(2,2,3);
256         plot(j,j_H2,'Color',[0.9290 0.6940 0.1250],'linewidth',2); set(...
            gca,'FontSize',17,'FontName','times');

```



```

257     hold on; plot(j, j_CO, 'Color', [0.4660 0.6740 0.1880], 'linewidth'...
        ,2);
258     hold on; grid on;
259     ylabel('Densidad de corriente especifica / A m^-^2', 'FontSize'...
        ,21, 'FontName', 'times');
260     xlabel('Densidad de corriente total / A m^-^2', 'FontSize',21, '...
        FontName', 'times');
261     legend('Densidad de corriente H_2', 'Densidad de corriente CO');
262 end
263 subplot(2,2,1);
264 yyaxis left; plot(j, dE, '-', 'linewidth',2); set(gca, 'FontSize',17, '...
        FontName', 'times');
265 hold on; plot(j_exp, dE_exp, 'linewidth',2);
266 ylabel('Voltaje de celda / V', 'FontSize',21, 'FontName', 'times');
267 yyaxis right; plot(j, P_elec, '-', 'linewidth',2); hold on; plot(j_exp, ...
        P_elecexp, 'linewidth',2);
268 ylabel('Densidad de potencia de celda / W m^-^2', 'FontSize',21, '...
        FontName', 'times');
269 hold on; grid on; axis tight;
270 xlabel('Densidad de corriente / A m^-^2', 'FontSize',21, 'FontName', '...
        times');
271 legend('Modelo ajustado', 'Datos experimentales');
272
273 subplot(2,2,4);
274 plot(j, dphiIR_total, 'Color', [0.4660 0.6740 0.1880], 'linewidth',2); ...
        set(gca, 'FontSize',17, 'FontName', 'times');
275 hold on; grid on; axis tight;
276 xlabel('Densidad de corriente / A m^-^2', 'FontSize',21, 'FontName', '...
        times');
277 ylabel('Perdidas ohmicas / V', 'FontSize',21, 'FontName', 'times');
278 end
279 if res == 1
280     subplot(1,2,1);
281     yyaxis left; plot(j, dE, '-', 'linewidth',2); set(gca, 'FontSize',17, '...
        FontName', 'times');
282     hold on; plot(j_exp, dE_exp, 'linewidth',2);
283     ylabel('Voltaje de celda / V', 'FontSize',21, 'FontName', 'times');
284     yyaxis right; plot(j, P_elec, '-', 'linewidth',2); hold on; plot(j_exp, ...
        P_elecexp, 'linewidth',2);
285     ylabel('Densidad de potencia de celda / W m^-^2', 'FontSize',21, '...
        FontName', 'times');
286     hold on; grid on; axis tight;
287     xlabel('Densidad de corriente / A m^-^2', 'FontSize',21, 'FontName', '...
        times');
288     legend('Modelo ajustado', 'Datos experimentales');
289
290     subplot(1,2,2);
291     plot(j, u, '.', 'linewidth',2); set(gca, 'FontSize',17, 'FontName', 'times...
        ');
292     hold on; grid on; axis tight;
293     xlabel('Densidad de corriente / A m^-^2', 'FontSize',21, 'FontName', '...
        times');
294     ylabel('Residuo (u) / V', 'FontSize',21, 'FontName', 'times');
295 end

```

## D.2. Función auxiliar para el cálculo de voltajes reversibles

```
1 function dE_rev = reversible(nu_e,F,T)
2
3 %% Datos termodinamicos: Entalpia y entropia estandar y calor de cambio ...
4 de fase
5 dH0_O2 = 0; % Entalpia estandar de formacion del O2(g) [J/mol]
6 dH0_H2 = 0; % Entalpia estandar de formacion del H2(g) [J/mol]
7 dH0_CO = -110.53e3; % Entalpia estandar de formacion del CO(g) [J/mol]
8 dH0_H2O1 = -285.83e3; % Entalpia estandar de formacion del H2O(l) [J/mol...
9 ]
10 dH0_CO2 = -393.52e3; % Entalpia estandar de formacion del CO2(g) [J/mol]
11
12 ds0_O2 = 205.15; % Entropia estandar de formacion del O2(g) [J/(mol*K)]
13 ds0_H2 = 130.68; % Entropia estandar de formacion del H2(g) [J/(mol*K)]
14 ds0_CO = 197.66; % Entropia estandar de formacion del CO(g) [J/(mol*K)]
15 ds0_H2O1 = 69.95; % Entropia estandar de formacion del H2O(l) [J/(mol*K)...
16 ]
17 ds0_CO2 = 213.79; % Entropia estandar de formacion del CO2(g) [J/(mol*K)...
18 ]
19
20 dHcf_H2O = 40.7e3; % Entalpia de cambio de fase del H2O [J/mol]
21 Tcf_H2O = 373.15; % Temperatura de cambio de fase del H2O [K]
22
23 %% Datos termodinamicos: Capacidades calorificas Cp = a + b*T + c*T^2 + ...
24 d*T^3 + e*T^(-2)
25 a_O21 = 31.32234; % Coeficiente a de la serie de potencias del Cp del O2...
26 (g) [J/(mol*K)]
27 b_O21 = -20.253531e-3; % Coeficiente b de la serie de potencias del Cp ...
28 del O2(g) [J/(mol*K^2)]
29 c_O21 = 57.86644e-6; % Coeficiente c de la serie de potencias del Cp del...
30 O2(g) [J/(mol*K^3)]
31 d_O21 = -36.50624e-9; % Coeficiente d de la serie de potencias del Cp ...
32 del O2(g) [J/(mol*K^4)]
33 e_O21 = -0.007374e6; % Coeficiente e de la serie de potencias del Cp del...
34 O2(g) [(J*K)/mol]
35
36 a_O22 = 30.03235; % Coeficiente a de la serie de potencias del Cp del O2...
37 (g) [J/(mol*K)]
38 b_O22 = 8.772972e-3; % Coeficiente b de la serie de potencias del Cp del...
39 O2(g) [J/(mol*K^2)]
40 c_O22 = -3.988133e-6; % Coeficiente c de la serie de potencias del Cp ...
41 del O2(g) [J/(mol*K^3)]
42 d_O22 = 0.788313e-9; % Coeficiente d de la serie de potencias del Cp del...
43 O2(g) [J/(mol*K^4)]
44 e_O22 = -0.741599e6; % Coeficiente e de la serie de potencias del Cp del...
45 O2(g) [(J*K)/mol]
46
47 a_H21 = 33.066178; % Coeficiente a de la serie de potencias del Cp del ...
48 H2(g) [J/(mol*K)]
49 b_H21 = -11.363417e-3; % Coeficiente b de la serie de potencias del Cp ...
50 del H2(g) [J/(mol*K^2)]
51 c_H21 = 11.432816e-6; % Coeficiente c de la serie de potencias del Cp ...
52 del H2(g) [J/(mol*K^3)]
```

```

35 d_H21 = -2.772874e-9; % Coeficiente d de la serie de potencias del Cp ...
    del H2(g) [J/(mol*K^4)]
36 e_H21 = -0.158558e6; % Coeficiente e de la serie de potencias del Cp del...
    H2(g) [(J*K)/mol]
37
38 a_H22 = 18.563083; % Coeficiente a de la serie de potencias del Cp del ...
    H2(g) [J/(mol*K)]
39 b_H22 = 12.257357e-3; % Coeficiente b de la serie de potencias del Cp ...
    del H2(g) [J/(mol*K^2)]
40 c_H22 = -2.859786e-6; % Coeficiente c de la serie de potencias del Cp ...
    del H2(g) [J/(mol*K^3)]
41 d_H22 = 0.268238e-9; % Coeficiente d de la serie de potencias del Cp del...
    H2(g) [J/(mol*K^4)]
42 e_H22 = 1.977990e6; % Coeficiente e de la serie de potencias del Cp del ...
    H2(g) [(J*K)/mol]
43
44 a_CO = 25.56759; % Coeficiente a de la serie de potencias del Cp del CO(...
    g) [J/(mol*K)]
45 b_CO = 6.096130e-3; % Coeficiente b de la serie de potencias del Cp del ...
    CO(g) [J/(mol*K^2)]
46 c_CO = 4.054656e-6; % Coeficiente c de la serie de potencias del Cp del ...
    CO(g) [J/(mol*K^3)]
47 d_CO = -2.671301e-9; % Coeficiente d de la serie de potencias del Cp del...
    CO(g) [J/(mol*K^4)]
48 e_CO = 0.131021e6; % Coeficiente e de la serie de potencias del Cp del ...
    CO(g) [(J*K)/mol]
49
50 a_H2O1 = -203.6060; % Coeficiente a de la serie de potencias del Cp del ...
    O2(g) [J/(mol*K)]
51 b_H2O1 = 1523.290e-3; % Coeficiente b de la serie de potencias del Cp ...
    del O2(g) [J/(mol*K^2)]
52 c_H2O1 = -3196.413e-6; % Coeficiente c de la serie de potencias del Cp ...
    del O2(g) [J/(mol*K^3)]
53 d_H2O1 = 2474.455e-9; % Coeficiente d de la serie de potencias del Cp ...
    del O2(g) [J/(mol*K^4)]
54 e_H2O1 = 3.855326e6; % Coeficiente e de la serie de potencias del Cp del...
    O2(g) [(J*K)/mol]
55
56 a_H2Ov = 30.09200; % Coeficiente a de la serie de potencias del Cp del ...
    O2(g) [J/(mol*K)]
57 b_H2Ov = 6.832514e-3; % Coeficiente b de la serie de potencias del Cp ...
    del O2(g) [J/(mol*K^2)]
58 c_H2Ov = 6.793435e-6; % Coeficiente c de la serie de potencias del Cp ...
    del O2(g) [J/(mol*K^3)]
59 d_H2Ov = -2.534480e-9; % Coeficiente d de la serie de potencias del Cp ...
    del O2(g) [J/(mol*K^4)]
60 e_H2Ov = 0.082189e6; % Coeficiente e de la serie de potencias del Cp del...
    O2(g) [(J*K)/mol]
61
62 a_CO2 = 24.99735; % Coeficiente a de la serie de potencias del Cp del ...
    CO2(g) [J/(mol*K)]
63 b_CO2 = 55.18696e-3; % Coeficiente b de la serie de potencias del Cp del...
    CO2(g) [J/(mol*K^2)]
64 c_CO2 = -33.69137e-6; % Coeficiente c de la serie de potencias del Cp ...
    del CO2(g) [J/(mol*K^3)]

```

```

65 d_CO2 = 7.948387e-9; % Coeficiente d de la serie de potencias del Cp del...
    CO2(g) [J/(mol*K^4)]
66 e_CO2 = -0.136638e6; % Coeficiente e de la serie de potencias del Cp del...
    CO2(g) [(J*K)/mol]
67
68 %% Calculo de integrales para entalpias
69 intH_O21 = a_O21*(700-298.15) + b_O21/2*(700^2-298.15^2) + c_O21...
    /3*(700^3-298.15^3) + d_O21/4*(700^4-298.15^4) - e_O21*(700^(-1)-298...
    .15^(-1));
70 intH_O22 = a_O22*(T-700) + b_O22/2*(T^2-700^2) + c_O22/3*(T^3-700^3) + ...
    d_O22/4*(T^4-700^4) - e_O22*(T^(-1)-700^(-1));
71 intH_O2 = intH_O21 + intH_O22;
72 intH_O2 = a_O21*(T-298.15) + b_O21/2*(T^2-298.15^2) + c_O21/3*(T^3-298...
    .15^3) + d_O21/4*(T^4-298.15^4) - e_O21*(T^(-1)-298.15^(-1));
73
74 if T <= 1000
75     intH_H2 = a_H21*(T-298.15) + b_H21/2*(T^2-298.15^2) + c_H21/3*(T...
        ^3-298.15^3) + d_H21/4*(T^4-298.15^4) - e_H21*(T^(-1)-298.15^(-1)...
        );
76 else
77     intH_H21 = a_H21*(1000-298.15) + b_H21/2*(1000^2-298.15^2) + c_H21...
        /3*(1000^3-298.15^3) + d_H21/4*(1000^4-298.15^4) - e_H21...
        *(1000^(-1)-298.15^(-1));
78     intH_H22 = a_H22*(T-1000) + b_H22/2*(T^2-1000^2) + c_H22/3*(T...
        ^3-1000^3) + d_H22/4*(T^4-1000^4) - e_H22*(T^(-1)-1000^(-1));
79     intH_H2 = intH_H21 + intH_H22;
80 end
81 intH_H2 = a_H21*(T-298.15) + b_H21/2*(T^2-298.15^2) + c_H21/3*(T^3-298...
    .15^3) + d_H21/4*(T^4-298.15^4) - e_H21*(T^(-1)-298.15^(-1));
82
83 intH_CO = a_CO*(T-298.15) + b_CO/2*(T^2-298.15^2) + c_CO/3*(T^3-298.15...
    ^3) + d_CO/4*(T^4-298.15^4) - e_CO*(T^(-1)-298.15^(-1));
84
85 intH_H2O1 = a_H2O1*(Tcf_H2O-298.15) + b_H2O1/2*(Tcf_H2O^2-298.15^2) + ...
    c_H2O1/3*(Tcf_H2O^3-298.15^3) + d_H2O1/4*(Tcf_H2O^4-298.15^4) - ...
    e_H2O1*(Tcf_H2O^(-1)-298.15^(-1));
86     % Entalpia sensible del H2O(l) respecto a Tref = 298.15 [K] [J/mol]
87 intH_H2Ov = a_H2Ov*(T-Tcf_H2O) + b_H2Ov/2*(T^2-Tcf_H2O^2) + c_H2Ov/3*(T...
    ^3-Tcf_H2O^3) + d_H2Ov/4*(T^4-Tcf_H2O^4) - e_H2Ov*(T^(-1)-Tcf_H2O...
    ^(-1));
88     % Entalpia sensible del H2O(v) respecto a Tref = 373.15 [K] [J/mol]
89
90 intH_CO2 = a_CO2*(T-298.15) + b_CO2/2*(T^2-298.15^2) + c_CO2/3*(T^3-298...
    .15^3) + d_CO2/4*(T^4-298.15^4) - e_CO2*(T^(-1)-298.15^(-1));
91
92 %% Entalpias de especies quimicas
93 dH_O2 = dH0_O2 + intH_O2; % Cambio de entalpia del O2(g) [J/mol]
94 dH_H2 = dH0_H2 + intH_H2; % Cambio de entalpia del H2(g) [J/mol]
95 dH_CO = dH0_CO + intH_CO; % Cambio de entalpia del CO(g) [J/mol]
96 dH_H2O = dH0_H2O1 + intH_H2O1 + dHcf_H2O + intH_H2Ov; % Cambio de ...
    entalpia del H2O(v) [J/mol]
97 dH_CO2 = dH0_CO2 + intH_CO2; % Cambio de entalpia del CO2(g) [J/mol]
98
99 dH_T1 = dH_H2O - dH_H2 - 0.5*dH_O2; % Cambio de entalpia total del ...
    sistema con H2(g) [J/mol]

```

```

100 dH_T2 = dH_CO2 - dH_CO - 0.5*dH_O2; % Cambio de entalpia total del ...
      sistema con CO(g) [J/mol]
101
102 %% Calculo de integrales para entropias
103 intS_O21 = a_O21*log(700/298.15) + b_O21*(700-298.15) + c_O21...
      /2*(700^2-298.15^2) + d_O21/3*(700^3-298.15^3) - e_O21/2*(700^(-2)...
      -298.15^(-2));
104 intS_O22 = a_O22*log(T/700) + b_O22*(T-700) + c_O22/2*(T^2-700^2) + ...
      d_O22/3*(T^3-700^3) - e_O22/2*(T^(-2)-700^(-2));
105 intS_O2 = intS_O21 + intS_O22;
106 intS_O2 = a_O21*log(T/298.15) + b_O21*(T-298.15) + c_O21/2*(T^2-298.15...
      ^2) + d_O21/3*(T^3-298.15^3) - e_O21/2*(T^(-2)-298.15^(-2));
107
108 if T <= 1000
109     intS_H2 = a_H21*log(T/298.15) + b_H21*(T-298.15) + c_H21/2*(T^2-298...
      .15^2) + d_H21/3*(T^3-298.15^3) - e_H21/2*(T^(-2)-298.15^(-2));
110 else
111     intS_H21 = a_H21*log(1000/298.15) + b_H21*(1000-298.15) + c_H21...
      /2*(1000^2-298.15^2) + d_H21/3*(1000^3-298.15^3) - e_H21...
      /2*(1000^(-2)-298.15^(-2));
112     intS_H22 = a_H22*log(T/1000) + b_H22*(T-1000) + c_H22/2*(T^2-1000^2) ...
      + d_H22/3*(T^3-1000^3) - e_H22/2*(T^(-2)-1000^(-2));
113     intS_H2 = intS_H21 + intS_H22;
114 end
115 intS_H2 = a_H21*log(T/298.15) + b_H21*(T-298.15) + c_H21/2*(T^2-298.15...
      ^2) + d_H21/3*(T^3-298.15^3) - e_H21/2*(T^(-2)-298.15^(-2));
116
117 intS_CO = a_CO*log(T/298.15) + b_CO*(T-298.15) + c_CO/2*(T^2-298.15^2) + ...
      d_CO/3*(T^3-298.15^3) - e_CO/2*(T^(-2)-298.15^(-2));
118
119 intS_H2O1 = a_H2O1*log(Tcf_H2O/298.15) + b_H2O1*(Tcf_H2O-298.15) + ...
      c_H2O1/2*(Tcf_H2O^2-298.15^2) + d_H2O1/3*(Tcf_H2O^3-298.15^3) - ...
      e_H2O1/2*(Tcf_H2O^(-2)-298.15^(-2));
120     % Cambio de entropia del H2O(l) respecto a Tref = 298.15 [K] [J/(mol...
      *K)]
121 intS_H2Ov = a_H2Ov*log(T/Tcf_H2O) + b_H2Ov*(T-Tcf_H2O) + c_H2Ov/2*(T^2-...
      Tcf_H2O^2) + d_H2Ov/3*(T^3-Tcf_H2O^3) - e_H2Ov/2*(T^(-2)-Tcf_H2O^(-2)...
      );
122     % Cambio de entropia del H2O(v) respecto a Tref = 373.15 [K] [J/(mol...
      *K)]
123
124 intS_CO2 = a_CO2*log(T/298.15) + b_CO2*(T-298.15) + c_CO2/2*(T^2-298.15...
      ^2) + d_CO2/3*(T^3-298.15^3) - e_CO2/2*(T^(-2)-298.15^(-2));
125
126 %% Entropias de especies quimicas
127 dS_O2 = dS0_O2 + intS_O2; % Cambio de entropia del O2(g) [J/(mol*K)]
128 dS_H2 = dS0_H2 + intS_H2; % Cambio de entropia del H2(g) [J/(mol*K)]
129 dS_CO = dS0_CO + intS_CO; % Cambio de entropia del CO(g) [J/(mol*K)]
130 dS_H2O = dS0_H2O1 + intS_H2O1 + dHcf_H2O/Tcf_H2O + intS_H2Ov; % Cambio ...
      de entropia del H2O(v) [J/(mol*K)]
131 dS_CO2 = dS0_CO2 + intS_CO2; % Cambio de entropia del CO2(g) [J/(mol*K)]
132
133 dS_T1 = dS_H2O - dS_H2 - 0.5*dS_O2; % Cambio de entropia total del ...
      sistema con hidrogeno [J/(mol*K)]
134 dS_T2 = dS_CO2 - dS_CO - 0.5*dS_O2; % Cambio de entalpia total del ...
      sistema con CO(g) [J/mol]

```

```

135
136 %% Calculo de voltaje reversible (dE_rev)
137 dG_T1 = dH_T1 - T*dS_T1; % Energia libre de Gibbs del sistema [J/mol]
138 dE_rev1 = -dG_T1/(nu_e*F); % Voltaje reversible de celda [V]
139 PhiTh_elec1 = dG_T1/dH_T1; % Eficiencia termodinamica
140
141 dG_T2 = dH_T2 - T*dS_T2; % Energia libre de Gibbs del sistema [J/mol]
142 dE_rev2 = -dG_T2/(nu_e*F); % Voltaje reversible de celda [V]
143 PhiTh_elec2 = dG_T2/dH_T2; % Eficiencia termodinamica
144
145 %% Salida de funcion
146 dE_rev = [dE_rev1 PhiTh_elec1 dE_rev2 PhiTh_elec2]';
147
148 end

```

### D.3. Función auxiliar para el modelo cero dimensional de la celda con hidrógeno

```

1 function dE = mse_h2(j_exp,R,T,nu_e,F,A_ca,dE_N,j_0O2,j_02L,j_H2L,j_H2OL...
  ,x)
2
3 %% Parametros de ajuste
4 j_0H2 = x(1);
5 R_tot = x(2);
6
7 %% Curva de polarizacion
8 j = j_exp;
9 for i = 1:length(j);
10     etaact_ca(i) = 2*R*T/F*asinh(j(i)/(2*j_0O2)); % Sobrepotencial de ...
      activacion catodico [V]
11     etaact_an(i) = 2*R*T/F*asinh(j(i)/(2*j_0H2)); % Sobrepotencial de ...
      activacion anodico [V]
12     etaconc_ca(i) = -R*T/(2*nu_e*F)*log(1-j(i)/j_02L); % Sobrepotencial ...
      de concentracion catodico [V]
13     etaconc_an(i) = R*T/(nu_e*F)*log((1+j(i)/j_H2OL)/(1-j(i)/j_H2L)); % ...
      Sobrepotencial de concentracion anodico [V]
14     dphiIR_total(i) = j(i)*A_ca*R_tot; % Perdidas ohmicas de voltaje [V]
15     dE(i) = dE_N - etaact_ca(i) - etaact_an(i) - etaconc_ca(i) - ...
      etaconc_an(i) - dphiIR_total(i); % Voltaje de celda [V]
16     if dE(i) < 0
17         dE(i) = 0;
18     end
19 end
20
21 end

```

## D.4. Función auxiliar para el modelo cero dimensional de la celda con gas de síntesis

```
1 function dE = mse_syngas(j_exp,R,T,F,A_ca,eff_H2,eff_CO,dE_N,j_0O2,j_0H2...
   ,R_tot,y)
2
3 %% Parametros de ajuste
4 j_0CO = y(1);
5
6 %% Curva de polarizacion
7 j = j_exp;
8 for i = 1:length(j);
9     etaact_ca(i) = 2*R*T/F*asinh(j(i)/(2*j_0O2)); % Sobrepotencial de ...
   activacion catodico [V]
10    etaact_H2(i) = 2*R*T/F*asinh(eff_H2*j(i)/(2*j_0H2)); % ...
   Sobrepotencial de activacion anodico para H2(g) [V]
11    fun = @(eta) j_0CO*(exp(0.5*F*eta/(R*T)) - exp(-1.5*F*eta/(R*T))) - ...
   eff_CO*j(i);
12    etaact_CO(i) = fzero(fun,2*R*T/F*asinh(eff_CO*j(i)/(2*j_0CO))); % ...
   Sobrepotencial de activacion anodico para CO(g) [V]
13    dphiIR_total(i) = j(i)*A_ca*R_tot; % Perdidas ohmicas de voltaje [V]
14    dE(i) = dE_N - etaact_ca(i) - etaact_H2(i) - etaact_CO(i) - ...
   dphiIR_total(i); % Voltaje de celda [V]
15    if dE(i) < 0
16        dE(i) = 0;
17    end
18 end
19
20 end
```

## D.5. Código para comparación con una celda con ánodo de Ni/YSZ

```
1 clc;
2 clear all;
3 close all;
4
5 %% Inicializador de programa
6 disp('1: Comparacion entre anodo de CMO/YSZ y de Ni/YSZ');
7 disp('2: Comparacion entre combustible H2 y gas de sintesis');
8 sim = input('Opcion de simulacion (1 o 2): ');
9 if sim ≠ 1 && sim ≠ 2
10     disp('Opcion de simulacion no valida');
11     return;
12 end
13
14 %% Cargar datos
15 j_exp = xlsread('Data_CMO.xlsx','H2','B3:B1020'); % Densidad de ...
   corriente experimental [A/m^2]
```

```

16 j = j_exp';
17
18 %% Constantes
19 nu_e = 2; % Cuociente estequiometrico del electron [mol-eq./mol]
20 F = 96485; % Constante de Faraday [C/mol-eq.]
21 R = 8.314; % Constante de los gases ideales [J/(mol*K)]
22 M_O2 = 2*15.999; % Masa molar del O2(g) [g/mol]
23 M_H2 = 2*1.00784; % Masa molar del H2(g) [g/mol]
24 M_H2O = 18.01528; % Masa molar del H2O(g) [g/mol]
25 M_N2 = 2*14.0067; % Masa molar del N2(g) [g/mol]
26 V_O2 = 16.3; % Volumen molecular de difusion de Fuller et al. para O2 ...
    [-]
27 V_H2 = 6.12; % Volumen molecular de difusion de Fuller et al. para H2 ...
    [-]
28 V_H2O = 13.1; % Volumen molecular de difusion de Fuller et al. para H2O ...
    [-]
29 V_N2 = 18.5; % Volumen molecular de difusion de Fuller et al. para N2 ...
    [-]
30
31 %% Dimensiones
32 A_ca = pi/4*(14/1000)^2; % Area transversal del anodo [m^2]
33 A_an = pi/4*(14/1000)^2; % Area transversal del catodo [m^2]
34 A_el = pi/4*(20/1000)^2; % Area transversal del electrolito [m^2]
35 d_LSM = 8.47e-6; % Espesor del colector de corriente catodico [m]
36 d_LSMYSZ = 14.53e-6; % Espesor del catodo [m]
37 d_YSZ = 250e-6; % Espesor del electrolito [m]
38 d_CMOYSZ = 16.74e-6; % Espesor del anodo [m]
39 d_CMO = 21.79e-6; % Espesor del colector de corriente anodico [m]
40
41 %% Parametros de microestructura de materiales
42 e_ca = 0.350; % Porosidad del catodo [-]
43 e_an = 0.297; % Porosidad del anodo [-]
44 t_ca = 3.80; % Tortuosidad del catodo [-]
45 t_an = 3.00; % Tortuosidad del anodo [-]
46 d_pca = 1.0e-6; % Diametro medio de poros del catodo [m]
47 d_pan = 0.352e-6; % Diametro medio de poros del anodo [m]
48
49 %% Condiciones de operacion
50 P_T = 1; % Presion de operacion [atm]
51 T = 800 + 273.15; % Temperatura de operacion [K]
52 y_O2 = 0.21; % Fraccion molar de O2(g) de alimentacion [mol O2/mol]
53 y_H2 = 0.97; % Fraccion molar de H2(g) de alimentacion [mol H2/mol]
54 y_H2O = 0.03; % Fraccion molar de H2O(g) de alimentacion [mol H2O/mol]
55 pbulk_O2 = y_O2*P_T; % Presion parcial de O2(g) en el seno del gas [atm]
56 pbulk_H2 = y_H2*P_T; % Presion parcial de H2(g) en el seno del gas [atm]
57 pbulk_H2O = y_H2O*P_T; % Presion parcial de H2O(g) en el seno del gas [...
    atm]
58
59 %% Voltaje de equilibrio
60 rev = reversible(nu_e,F,T); % Voltaje reversible [V] y eficiencia ...
    termodinamica [-]
61 dE_rev1 = rev(1); % Voltaje reversible [V]
62 PhiTh_elecl = rev(2); % Eficiencia termodinamica [-]
63 dE_N = dE_rev1 + R*T/(nu_e*F)*log(pbulk_H2*pbulk_O2^0.5/pbulk_H2O); % ...
    Voltaje de equilibrio [V]
64

```



```

65 %% Densidad de corriente de intercambio catodica
66 A_O2des = 4.9e8; % Factor preexponencial de p*O2 [atm]
67 E_O2des = 200000; % Energia de activacion de p*O2 [J/mol]
68 A_O2 = 5.19e8; % Factor preexponencial de j*O2 [A/m^2]
69 E_O2 = 88600; % Energia de activacion de j*O2 [J/mol]
70 pp_O2 = A_O2des*exp(-E_O2des/(R*T)); % Parametro de presion parcial de ...
    O2(g) para j0,O2 [atm]
71 j_0O2 = A_O2*exp(-E_O2/(R*T))*(pbulk_O2/pp_O2)^(1/4)/(1 + (pbulk_O2/...
    pp_O2)^(1/2)); % Densidad de corriente de intercambio asociada a O2(g...
    ) [A/m^2]
72
73 %% Densidad de corriente de intercambio anodica
74 j_0H2 = 1.5675e3;
75
76 %% Coeficientes de difusion efectivos
77 M_O2N2 = 2/(1/M_O2 + 1/M_N2); % Masa molar promedio entre O2(g) y N2(g) ...
    [g/mol]
78 D_O2N2 = sqrt(2)*10^(-3)*T^1.75/(P_T*M_O2N2^0.5*(V_O2^(1/3)+V_N2^(1/3))...
    ^2)*10^(-4); % Coeficiente de difusion molecular del sistema O2(g)-N2...
    (g) [m^2/s]
79 D_O2k = d_pca/3*(8000*R*T/(pi*M_O2))^0.5; % Coeficiente de difusion de ...
    Knudsen del O2(g) [m^2/s]
80 M_H2H2O = 2/(1/M_H2 + 1/M_H2O); % Masa molar promedio entre H2(g) y H2O(...
    g) [g/mol]
81 D_H2H2O = sqrt(2)*10^(-3)*T^1.75/(P_T*M_H2H2O^0.5*(V_H2^(1/3)+V_H2O...
    ^2)*10^(-4); % Coeficiente de difusion molecular del sistema ...
    H2(g)-H2O(g) [m^2/s]
82 D_H2k = d_pan/3*(8000*R*T/(pi*M_H2))^0.5; % Coeficiente de difusion de ...
    Knudsen del H2(g) [m^2/s]
83 D_H2Ok = d_pan/3*(8000*R*T/(pi*M_H2O))^0.5; % Coeficiente de difusion de...
    Knudsen del H2O(g) [m^2/s]
84 Deff_O2 = e_ca/(t_ca*(1/D_O2N2 + 1/D_O2k)); % Coeficiente de difusion ...
    efectivo del O2(g) [m^2/s]
85 Deff_H2 = e_an/(t_an*(1/D_H2H2O + 1/D_H2k)); % Coeficiente de difusion ...
    efectivo del H2(g) [m^2/s]
86 Deff_H2O = e_an/(t_an*(1/D_H2H2O + 1/D_H2Ok)); % Coeficiente de difusion...
    efectivo del H2O(g) [m^2/s]
87
88 %% Densidades de corriente limite
89 j_O2L = 101325*nu_e*F*pbulk_O2*Deff_O2/(0.5*R*T*d_LSMYSZ); % Densidad de...
    corriente limite del O2(g) [A/m^2]
90 j_H2L = 101325*nu_e*F*pbulk_H2*Deff_H2/(R*T*(d_CMOYSZ+d_CMO)); % ...
    Densidad de corriente limite del H2(g) [A/m^2]
91 j_H2OL = 101325*nu_e*F*pbulk_H2O*Deff_H2O/(R*T*(d_CMOYSZ+d_CMO)); % ...
    Densidad de corriente limite del H2O(g) [A/m^2]
92
93 %% Resistencias ohmicas de materiales
94 R_tot = 1.0999;
95
96 %% Curva de polarizacion
97 i = 1;
98 while 1;
99     % Sobrepotenciales de activacion [V]
100     etaact_ca_H2(i) = 2*R*T/F*asinh(j_exp(i)/(2*j_0O2));
101     etaact_an_H2(i) = 2*R*T/F*asinh(j_exp(i)/(2*j_0H2));
102     % Sobrepotenciales de concentracion [V]

```

```

103   etaconc_ca_H2(i) = -R*T/(2*nu_e*F)*log(1-j_exp(i)/j_O2L);
104   etaconc_an_H2(i) = R*T/(nu_e*F)*log((1+j_exp(i)/j_H2OL)/(1-j_exp(i)/...
      j_H2L));
105   % Perdidas ohmicas de voltaje [V]
106   dphiIR_total_H2(i) = j_exp(i)*A_ca*R_tot;
107   % Voltaje de celda [V]
108   dE_H2(i) = dE_N - etaact_ca_H2(i) - etaact_an_H2(i) - etaconc_ca_H2(...
      i) - etaconc_an_H2(i) - dphiIR_total_H2(i);
109   P_elec_H2(i) = dE_H2(i)*j_exp(i);
110   if dE_H2(i) < 0
111       break;
112   end
113   i = i + 1;
114   if i > length(j_exp)
115       j_exp(i) = j_exp(i-1) + 1;
116   end
117 end
118
119 %% Dimensiones
120 d_NiYSZ = d_CMOYSZ + d_CMO; % Espesor del anodo [m]
121
122 %% Parametros de microestructura de materiales
123 e_an = 0.35; % Porosidad del anodo [-]
124 t_an = 3.8; % Tortuosidad del anodo [-]
125 d_pan = 1.0e-6; % Diametro medio de poros del anodo [m]
126
127 %% Densidad de corriente de intercambio anodica
128 A_H2des = 5.59e15; % Factor preexponencial de p*H2 [atm/K^0.5]
129 E_H2des = 88120; % Energia de activacion de p*H2 [J/mol]
130 A_H2 = 2.07e9; % Factor preexponencial de j*H2 [A/m^2]
131 E_H2 = 87800; % Energia de activacion de j*H2 [J/mol]
132 Gamma_Ni = 2.6e-5;
133 gamma_0 = 0.01;
134 pp_H2 = A_H2des*Gamma_Ni^2*sqrt(2*pi*R*T*M_H2)/gamma_0*exp(-E_H2des/(R*T...
      ));
135 j_0H2 = A_H2*exp(-E_H2/(R*T))*(pbulk_H2/pp_H2)^(1/4)*(pbulk_H2O)^(3/4)...
      /(1 + (pbulk_H2/pp_H2)^(1/2));
136
137 %% Coeficientes de difusion efectivos
138 D_H2k = d_pan/3*(8000*R*T/(pi*M_H2))^0.5; % Coeficiente de difusion de ...
      Knudsen del H2(g) [m^2/s]
139 D_H2Ok = d_pan/3*(8000*R*T/(pi*M_H2O))^0.5; % Coeficiente de difusion de...
      Knudsen del H2O(g) [m^2/s]
140 Deff_H2 = e_an/(t_an*(1/D_H2H2O + 1/D_H2k)); % Coeficiente de difusion ...
      efectivo del H2(g) [m^2/s]
141 Deff_H2O = e_an/(t_an*(1/D_H2H2O + 1/D_H2Ok)); % Coeficiente de difusion...
      efectivo del H2O(g) [m^2/s]
142
143 %% Densidades de corriente limite
144 j_H2L = 101325*nu_e*F*pbulk_H2*Deff_H2/(R*T*d_NiYSZ); % Densidad de ...
      corriente limite del H2(g) [A/m^2]
145 j_H2OL = 101325*nu_e*F*pbulk_H2O*Deff_H2O/(R*T*d_NiYSZ); % Densidad de ...
      corriente limite del H2O(g) [A/m^2]
146
147 %% Resistencias ohmicas de materiales

```

```

148 A_LSM = 4.58e7; % Factor preexponencial de la conductividad del LSM [S/m...
    ]
149 E_LSM = 13728; % Energia de activacion de la conductividad del LSM [J/...
    mol]
150 A_LSMYSZ = 12330.5; % Factor preexponencial de la conductividad del LSM/...
    YSZ [S/m]
151 E_LSMYSZ = 4988.4; % Energia de activacion de la conductividad del LSM/...
    YSZ [J/mol]
152 A_YSZ = 34013.6; % Factor preexponencial de la conductividad del YSZ [S/...
    m]
153 E_YSZ = 86049.9; % Energia de activacion de la conductividad del YSZ [J/...
    mol]
154 A_NiYSZ = 3.35e4;
155 E_NiYSZ = 11573;
156
157 %% Conductividades electricas de materiales
158 sigma_LSM = A_LSM/T*exp(-E_LSM/(R*T)); % Conductividad del LSM [S/m]
159 sigma_LSMYSZ = A_LSMYSZ*exp(-E_LSMYSZ/(R*T)); % Conductividad del LSM/...
    YSZ [S/m]
160 sigma_YSZ = A_YSZ*exp(-E_YSZ/(R*T)); % Conductividad del YSZ [S/m]
161 sigma_NiYSZ = A_NiYSZ*exp(-E_NiYSZ/(R*T));
162
163 %% Resistencias ohmicas de materiales
164 R_LSM = d_LSM/(A_ca*sigma_LSM); % Resistencia ohmica del LSM [ohm]
165 R_LSMYSZ = d_LSMYSZ/(A_ca*sigma_LSMYSZ); % Resistencia ohmica del LSM/...
    YSZ [ohm]
166 R_YSZ = d_YSZ/(A_el*sigma_YSZ); % Resistencia ohmica del YSZ [ohm]j
167 R_NiYSZ = d_NiYSZ/(A_an*sigma_NiYSZ); % Resistencia ohmica del CMO [ohm]
168 R_tot = R_LSM + R_LSMYSZ + R_YSZ + R_NiYSZ; % Resistencia ohmica total [...
    ohm]
169
170 %% Curva de polarizacion
171 i = 1;
172 while 1;
173     % Sobrepotenciales de activacion [V]
174     etaact_ca_NiYSZ(i) = 2*R*T/F*asinh(j(i)/(2*j_0O2));
175     fun = @(eta) j_0H2*(exp(1.5*F*eta/(R*T)) - exp(-0.5*F*eta/(R*T))) - ...
        j(i);
176     etaact_an_NiYSZ(i) = fzero(fun,2*R*T/F*asinh(j(i)/(2*j_0H2)));
177     % Sobrepotenciales de concentracion [V]
178     etaconc_ca_NiYSZ(i) = -R*T/(2*nu_e*F)*log(1-j(i)/j_0O2L);
179     etaconc_an_NiYSZ(i) = R*T/(nu_e*F)*log((1+j(i)/j_H2OL)/(1-j(i)/j_H2L...
        ));
180     % Perdidas ohmicas de voltaje [V]
181     dphiIR_total_NiYSZ(i) = j(i)*A_ca*R_tot;
182     % Voltaje de celda [V]
183     dE_NiYSZ(i) = dE_N - etaact_ca_NiYSZ(i) - etaact_an_NiYSZ(i) - ...
        etaconc_ca_NiYSZ(i) - etaconc_an_NiYSZ(i) - dphiIR_total_NiYSZ(i)...
        ;
184     P_elec_NiYSZ(i) = dE_NiYSZ(i)*j(i);
185     if dE_NiYSZ(i) < 0
186         break;
187     end
188     if i > 1 && i < 1053
189         if etaact_an_H2(i) - etaact_an_NiYSZ(i) >= 0 && etaact_an_H2(i-1)...
            - etaact_an_NiYSZ(i-1) < 0

```

```

190         indice = i;
191     end
192 end
193 i = i + 1;
194 if i > length(j)
195     j(i) = j(i-1) + 1;
196 end
197 end
198
199 if sim == 2
200     %% Cargar datos
201     j_sg = xlsread('Data_CMO.xlsx','Syngas','B3:B1067'); % Densidad de ...
        corriente experimental [A/m^2]
202     j = j_sg';
203
204     %% Condiciones de operacion
205     y_H2 = 0.485; % Fraccion molar de H2(g) de alimentacion [mol H2/mol]
206     y_CO = 0.485; % Fraccion molar de CO(g) de alimentacion [mol CO/mol]
207     y_H2O = 0.03; % Fraccion molar de H2O(g) de alimentacion [mol H2O/...
        mol]
208     p0_H2 = y_H2*P_T; % Presion parcial de O2(g) en el flujo de ...
        alimentacion [atm]
209     p0_CO = y_CO*P_T; % Presion parcial de H2(g) en el flujo de ...
        alimentacion [atm]
210     p0_H2O = y_H2O*P_T; % Presion parcial de H2O(g) en el flujo de ...
        alimentacion [atm]
211
212     %% Indicadores de desempeno de reaccion
213     A_S = 5.542; % Factor preexponencial de selectividad de H2(g) [-]
214     E_S = 21592; % Energia de activacion de selectividad de H2(g) [J/mol...
        ]
215     A_XH2 = 2.913; % Factor preexponencial de conversion de H2(g) [-]
216     E_XH2 = 18996; % Energia de activacion de conversion de H2(g) [J/mol...
        ]
217     A_XCO = 6.075; % Factor preexponencial de conversion de CO(g) [-]
218     E_XCO = 26269; % Energia de activacion de conversion de CO(g) [J/mol...
        ]
219     S = A_S*exp(-E_S/(R*T)); % Selectividad de H2(g) [-]
220     X_H2 = A_XH2*exp(-E_XH2/(R*T)); % Conversion de H2(g) [-]
221     X_CO = A_XCO*exp(-E_XCO/(R*T)); % Conversion de CO(g) [-]
222
223     %% Voltaje de equilibrio
224     rev = reversible(nu_e,F,T); % Voltaje reversible [V] y eficiencia ...
        termodinamica
225     dE_rev2 = rev(3); % Voltaje reversible asociado a CO(g) [V]
226     PhiTh_elec2 = rev(4); % Eficiencia termodinamica asociada a CO [-]
227     pbulk_H2 = p0_H2 - S*X_H2*p0_H2; % Presion parcial de H2(g) en el ...
        seno del gas [atm]
228     pbulk_CO = p0_CO - (1-S)*X_CO*p0_CO; % Presion parcial de CO(g) en ...
        el seno del gas [atm]
229     pbulk_H2O = p0_H2O + S*X_H2*p0_H2; % Presion parcial de H2O(g) en el...
        seno del gas [atm]
230     pbulk_CO2 = (1-S)*X_CO*p0_CO; % Presion parcial de CO2(g) en el seno...
        del gas [atm]
231     dE_N = S*dE_rev1 + (1-S)*dE_rev2 + R*T/(nu_e*F)*log(pbulk_O2^0.5*...
        pbulk_H2^S*pbulk_CO^(1-S)*pbulk_H2O^(-S)*pbulk_CO2^(S-1)); % ...

```

```

    Voltaje de equilibrio [V]
232
233 %% Eficiencias de corriente
234 eff_H2 = X_H2*S*p0_H2/(X_H2*S*p0_H2 + X_CO*(1-S)*p0_CO); % ...
    Eficiencia de corriente de H2(g) [-]
235 eff_CO = 1 - eff_H2; % Eficiencia de corriente de CO(g) [-]
236
237 %% Densidades de corriente de intercambio
238 j_0O2 = A_O2*exp(-E_O2/(R*T))*(pbulk_O2/pp_O2)^(1/4)/(1 + (pbulk_O2/...
    pp_O2)^(1/2)); % Densidad de corriente de intercambio asociada a ...
    O2(g) [A/m^2]
239 j_0H2 = 2.4698e03;
240 j_0CO = 790.7489;
241
242 R_tot = 1.0999;
243
244 %% Curva de polarizacion
245 i = 1;
246 while 1
247     % Sobrepotenciales de activacion [V]
248     etaact_ca_syngas(i) = 2*R*T/F*asinh(j(i)/(2*j_0O2));
249     etaact_H2(i) = 2*R*T/F*asinh(eff_H2*j(i)/(2*j_0H2));
250     fun = @(eta) j_0CO*(exp(0.5*F*eta/(R*T)) - exp(-1.5*F*eta/(R*T))...
        ) - eff_CO*j(i);
251     etaact_CO(i) = fzero(fun,2*R*T/F*asinh(eff_CO*j(i)/(2*j_0CO)));
252     % Perdidas ohmicas de voltaje [V]
253     dphiIR_total_syngas(i) = j(i)*A_ca*R_tot;
254     % Voltaje de celda [V]
255     dE_syngas(i) = dE_N - etaact_ca_syngas(i) - etaact_H2(i) - ...
        etaact_CO(i) - dphiIR_total_syngas(i);
256     P_elec_syngas(i) = dE_syngas(i)*j(i);
257     % Densidades de corriente [A/m^2]
258     j_H2(i) = j_0H2*2*sinh(F*etaact_H2(i)/(2*R*T));
259     j_CO(i) = j_0CO*(exp(0.5*F*etaact_CO(i)/(R*T)) - exp(-1.5*F*...
        etaact_CO(i)/(R*T)));
260     j_total(i) = j_H2(i) + j_CO(i);
261     if dE_syngas(i) < 0
262         break;
263     end
264     i = i + 1;
265     if i > length(j)
266         j(i) = j(i-1) + 1;
267     end
268 end
269 end
270
271 etaconc_ca_H2 = etaconc_ca_H2.*1000;
272 etaconc_an_H2 = etaconc_an_H2.*1000;
273 etaconc_an_NiYSZ = etaconc_an_NiYSZ.*1000;
274
275 %% Salida grafica
276 if sim == 1
277     subplot(2,2,1);
278     yyaxis left; plot(j_exp,dE_H2,'-b','linewidth',2); set(gca,'FontSize...
        ',17,'FontName','times');
279     hold on; plot(j,dE_NiYSZ,'-c','linewidth',2);

```

```

280 ylabel('Voltaje de celda / V','FontSize',21,'FontName','times');
281 yyaxis right; plot(j_exp,P_elec_H2,'-r','linewidth',2); hold on; ...
    plot(j,P_elec_NiYSZ,'-m','linewidth',2);
282 ylabel('Densidad de potencia de celda / W m-2','FontSize',21,'...
    FontName','times');
283 hold on; grid on; axis tight;
284 xlabel('Densidad de corriente / A m-2','FontSize',21,'FontName','...
    times');
285 legend('dE_c_e_l_1(j) para anodo de CMO/YSZ','dE_c_e_l_1(j) para ...
    anodo de Ni/YSZ','P_e_l_e_c(j) para anodo de CMO/YSZ','P_e_l_e_c(...
    j) para anodo de Ni/YSZ');
286
287 subplot(2,2,2);
288 plot(j_exp,etaact_ca_H2,'linewidth',2); set(gca,'FontSize',17,'...
    FontName','times');
289 hold on; plot(j_exp,etaact_an_H2,'linewidth',2);
290 hold on; plot(j,etaact_an_NiYSZ,'linewidth',2);
291 hold on; grid on;
292 xlabel('Densidad de corriente / A m-2','FontSize',21,'FontName','...
    times');
293 ylabel('Sobrepotencial de activacion / V','FontSize',21,'FontName','...
    times');
294 legend('Catodo (LSM/YSZ)','Anodo (CMO/YSZ)', 'Anodo (Ni/YSZ)');
295 xlim([0 min(j_exp(length(j_exp))),j(length(j))]);
296
297 subplot(2,2,3);
298 plot(j_exp,etaconc_ca_H2,'linewidth',2); set(gca,'FontSize',17,'...
    FontName','times');
299 hold on; plot(j_exp,etaconc_an_H2,'linewidth',2);
300 hold on; plot(j,etaconc_an_NiYSZ,'linewidth',2);
301 hold on; grid on; axis tight;
302 xlabel('Densidad de corriente / A m-2','FontSize',21,'FontName','...
    times');
303 ylabel('Sobrepotencial de concentracion / mV','FontSize',21,'...
    FontName','times');
304 legend('Catodo (LSM/YSZ)','Anodo (CMO/YSZ)', 'Anodo (Ni/YSZ)');
305 xlim([0 min(j_exp(length(j_exp))),j(length(j))]);
306
307 subplot(2,2,4);
308 plot(j_exp,dphiIR_total_H2,'Color',[0.8500 0.3250 0.0980],'linewidth...
    ',2); set(gca,'FontSize',17,'FontName','times');
309 hold on; plot(j,dphiIR_total_NiYSZ,'Color',[0.9290 0.6940 0.1250],'...
    linewidth',2);
310 hold on; grid on; axis tight;
311 xlabel('Densidad de corriente / A m-2','FontSize',21,'FontName','...
    times');
312 ylabel('Perdidas ohmicas / V','FontSize',21,'FontName','times');
313 legend('Anodo de CMO/YSZ','Anodo de Ni/YSZ');
314 xlim([0 min(j_exp(length(j_exp))),j(length(j))]);
315
316 else
317 subplot(1,2,1);
318 yyaxis left; plot(j,dE_syngas,'-b','linewidth',2); set(gca,'FontSize...
    ',17,'FontName','times');
319 hold on; plot(j_exp,dE_H2,'-c','linewidth',2);
320 ylabel('Voltaje de celda / V','FontSize',21,'FontName','times');

```

```

321 yyaxis right; plot(j,P_elec_syngas,'-r','linewidth',2);
322 hold on; plot(j_exp,P_elec_H2,'-m','linewidth',2);
323 ylabel('Densidad de potencia de celda / W m^-^2','FontSize',21,'...
      FontName','times');
324 hold on; grid on; axis tight;
325 xlabel('Densidad de corriente / A m^-^2','FontSize',21,'FontName','...
      times');
326 legend('dE_c_e_l_l(j) para combustible gas de sintesis','dE_c_e_l_l(...
      j) para combustible hidrogeno','P_e_l_e_c(j) para combustible gas...
      de sintesis','P_e_l_e_c(j) para combustible hidrogeno');
327
328 subplot(1,2,2);
329 plot(j_exp,etaact_ca_H2,'linewidth',2); set(gca,'FontSize',17,'...
      FontName','times');
330 hold on; plot(j_exp,etaact_an_H2,'linewidth',2);
331 hold on; plot(j,etaact_H2,'linewidth',2);
332 hold on; plot(j,etaact_CO,'linewidth',2);
333 hold on; grid on; axis tight;
334 xlabel('Densidad de corriente / A m^-^2','FontSize',21,'FontName','...
      times');
335 ylabel('Sobrepotencial de activacion / V','FontSize',21,'FontName','...
      times');
336 legend('Catodo','Anodo (hidrogeno)','Anodo: H_2 (gas de sintesis)', ...
      'Anodo: CO (gas de sintesis)');
337 xlim([0 min(j_exp(length(j_exp)),j(length(j)))]);
338 end

```

## D.6. Código para el cálculo de voltajes de equilibrio y eficiencias termodinámicas

```

1 clc;
2 clear all;
3 close all;
4
5 %% Constantes
6 nu_e = 2; % Cuociente estequiometrico del electron [mol-eq./mol]
7 F = 96485; % Constante de Faraday [C/mol-eq.]
8 R = 8.314; % Constante de los gases ideales [J/(mol*K)]
9
10 %% Condiciones de operacion
11 P_T = 1;
12 y_H2 = 0.485; % Fraccion molar de H2(g) de alimentacion [mol H2/mol]
13 y_CO = 0.485; % Fraccion molar de CO(g) de alimentacion [mol CO/mol]
14 y_H2O = 0.03; % Fraccion molar de H2O(g) de alimentacion [mol H2O/mol]
15 p0_H2 = y_H2*P_T; % Presion parcial de O2(g) en el flujo de alimentacion...
      [atm]
16 p0_CO = y_CO*P_T; % Presion parcial de H2(g) en el flujo de alimentacion...
      [atm]
17 p0_H2O = y_H2O*P_T; % Presion parcial de H2O(g) en el flujo de ...
      alimentacion [atm]
18 pbulk_O2 = 0.21; % Presion parcial de O2(g) en el seno del gas [atm]
19

```

```

20 %% Indicadores de desempeño de reaccion
21 A_S = 5.542; % Factor preexponencial de selectividad de H2(g) [-]
22 E_S = 21592; % Energia de activacion de selectividad de H2(g) [J/mol]
23 A_XH2 = 2.913; % Factor preexponencial de conversion de H2(g) [-]
24 E_XH2 = 18996; % Energia de activacion de conversion de H2(g) [J/mol]
25 A_XCO = 6.075; % Factor preexponencial de conversion de CO(g) [-]
26 E_XCO = 26269; % Energia de activacion de conversion de CO(g) [J/mol]
27
28 %% Dominio de temperaturas
29 T = 600:900; % Temperatura de operacion [°C]
30 T = T + 273.15; % Temperatura de operacion [K]
31
32 %% Potencial reversible y eficiencia termodinamica
33 for i = 1:length(T)
34     S(i) = A_S*exp(-E_S/(R*T(i))); % Selectividad de H2(g) [-]
35     X_H2(i) = A_XH2*exp(-E_XH2/(R*T(i))); % Conversion de H2(g) [-]
36     X_CO(i) = A_XCO*exp(-E_XCO/(R*T(i))); % Conversion de CO(g) [-]
37     pbulk_H2(i) = p0_H2 - S(i)*X_H2(i)*p0_H2; % Presion parcial de H2(g)...
        en el seno del gas [atm]
38     pbulk_CO(i) = p0_CO - (1-S(i))*X_CO(i)*p0_CO; % Presion parcial de ...
        CO(g) en el seno del gas [atm]
39     pbulk_H2O(i) = p0_H2O + S(i)*X_H2(i)*p0_H2; % Presion parcial de H2O...
        (g) en el seno del gas [atm]
40     pbulk_CO2(i) = (1-S(i))*X_CO(i)*p0_CO; % Presion parcial de CO2(g) ...
        en el seno del gas [atm]
41     rev = reversible(nu_e,F,T(i));
42     dE_rev1(i) = rev(1); % Voltaje reversible asociado a H2(g) [V]
43     dE_N1(i) = dE_rev1(i) + R*T(i)/(nu_e*F)*log(pbulk_H2(i)*pbulk_O2^0.5...
        /pbulk_H2O(i)); % Voltaje de equilibrio asociado a H2(g) [V]
44     PhiTh_elec1(i) = rev(2); % Eficiencia termodinamica asociada a H2(g)...
        [-]
45     dE_rev2(i) = rev(3); % Voltaje reversible asociado a CO(g) [V]
46     dE_N2(i) = dE_rev2(i) + R*T(i)/(nu_e*F)*log(pbulk_CO(i)*pbulk_O2^0.5...
        /pbulk_CO2(i)); % Voltaje de equilibrio asociado a CO(g) [V]
47     PhiTh_elec2(i) = rev(4); % Eficiencia termodinamica asociada a CO(g)...
        [-]
48 end
49 T = T - 273.15; % Temperatura [Celsius]
50
51 %% Salida grafica
52 subplot(1,2,1);
53 plot(T,dE_N1,'Color',[0.3010 0.7450 0.9330],'linewidth',2); set(gca,'...
        FontSize',17,'FontName','times');
54 hold on; plot(T,dE_N2,'Color',[0.4660 0.6740 0.1880],'linewidth',2);
55 hold on; grid on; axis tight;
56 xlabel('Temperatura / C','FontSize',21,'FontName','times');
57 ylabel('Voltaje de equilibrio / V','FontSize',21,'FontName','times');
58 legend('H_2(g) + 1/2O_2(g) -> H_2O(g)', 'CO(g) + 1/2O_2(g) -> CO_2(g)');
59
60 subplot(1,2,2);
61 plot(T,PhiTh_elec1,'Color',[0.3010 0.7450 0.9330],'linewidth',2); set(...
        gca,'FontSize',17,'FontName','times');
62 hold on; plot(T,PhiTh_elec2,'Color',[0.4660 0.6740 0.1880],'linewidth'...
        ,2);
63 hold on; grid on; axis tight;
64 xlabel('Temperatura / C','FontSize',21,'FontName','times');

```



```
65 ylabel('Eficiencia termodinamica / --', 'FontSize', 21, 'FontName', 'times')...  
    ;  
66 legend('H_2(g) + 1/2O_2(g) -> H_2O(g)', 'CO(g) + 1/2O_2(g) -> CO_2(g)');
```