



**Diseño y construcción de un electrolizador experimental para la medición de la
producción de hidrógeno verde**

Mario Alejandro Muñoz León

Tesis de maestría presentada para optar al título de Magíster en Ingeniería

Asesores

Héctor Darío Sánchez Londoño, Magíster (MSc)

Edwin García Quintero, Doctor (PhD)

Universidad de Antioquia

Facultad de Ingeniería

Maestría en Ingeniería

Medellín, Antioquia, Colombia

2023

Cita	(Muñoz León, 2023)
Referencia	Muñoz León, M. A. (2023). <i>Diseño y construcción de un electrolizador experimental para la medición de la producción de hidrógeno verde</i>
Estilo APA 7 (2020)	[Tesis de maestría]. Universidad de Antioquia, Medellín, Colombia.



Maestría en Ingeniería, Cohorte XXXIV.

Grupo de Investigación Materiales y Sistemas Energéticos (TESLA).



Elija un elemento.

Centro de Documentación Ingeniería (CENDOI)

Repositorio Institucional: <http://bibliotecadigital.udea.edu.co>

Universidad de Antioquia - www.udea.edu.co

El contenido de esta obra corresponde al derecho de expresión de los autores y no compromete el pensamiento institucional de la Universidad de Antioquia ni desata su responsabilidad frente a terceros. Los autores asumen la responsabilidad por los derechos de autor y conexos.

Contenido

Resumen	5
Abstract	5
Introducción y explicación del problema	7
Objetivos	11
<i>Objetivo general</i>	11
<i>Objetivos específicos</i>	11
Marco teórico	12
<i>Electroquímica</i>	12
<i>Electrolisis del agua</i>	13
<i>Hidrógeno</i>	18
<i>Electrolizadores y sistemas híbridos</i>	19
<i>Electrodos</i>	23
Electrodos de metales nobles	24
Electrodos de metales no nobles	24
Electrodos de elementos no metálicos	25
Electrodos de materiales compuestos	25
<i>Electrolito</i>	27
<i>Metodología de Superficie de respuesta (RSM)</i>	28
1. Diseño y construcción del electrolizador	31
1.1 <i>Materiales</i>	32
1.2 <i>Diseño mecánico</i>	33
1.3 <i>Diseño electrónico</i>	35
2. Diseño experimental	40
<i>Propósito del diseño</i>	40
2.1 <i>Variables</i>	41
Potencia	41
Electrolito y concentración	42
Electrodos	43
2.2 <i>Metodología</i>	46
3. Resultados experimentales	49
3.1 <i>Relación flujo de hidrógeno-potencia</i>	50
3.2 <i>Relación eficiencia energética-potencia</i>	56
3.3 <i>Evolución temporal del flujo de hidrógeno y la eficiencia</i>	61
4. Análisis y modelamiento estadístico	64
	3

4.1	<i>ANOVA y regresión lineal</i>	64
	Flujo de hidrogeno	64
	Eficiencia	65
4.2	<i>Metodología de Superficie de Respuesta (RSM)</i>	66
4.3	<i>Validación del modelo</i>	69
4.3.1	Normalidad	69
4.3.2	Independencia	70
4.3.3	Homocedasticidad	71
5	Discusión	73
6	Conclusiones	75
7	Futuros trabajos	77
	Referencias bibliográficas	79

Resumen

El hidrógeno molecular (H_2), el cual en condiciones normales de temperatura y presión se encuentra en estado gaseoso, se posiciona actualmente como una de las opciones más llamativas y viables para almacenar energía excedente de fuentes renovables como la energía fotovoltaica (*hidrógeno verde*), esto con el fin de apoyar la iniciativa actual de reducción de la huella de carbono, proveniente de la utilización de combustibles fósiles.

La electrólisis es el proceso por el cual se obtiene hidrógeno y oxígeno gaseoso, a partir del agua y un sistema de electrodos (cátodo y ánodo) en los cuales ocurren los procesos de óxido-reducción necesarios para romper los enlaces H-O.

Con el propósito de realizar aportes científicos con bases experimentales en el área de estudio de materiales para electrodos destinados a la producción de hidrógeno, eficiencia energética y evolución temporal de los sistemas relacionados, desde el grupo de investigación TESLA de la Universidad de Antioquia, se desarrolló el presente proyecto de investigación de maestría, el cual consistió en el diseño y construcción de un electrolizador de electrolito líquido sin membrana, adecuado para medir variables de interés influyentes en la Reacción de Evolución de Hidrógeno (HER). Para probar el prototipo construido, se propuso y ejecutó un diseño experimental para determinar las eficiencias energéticas relacionadas con el flujo de hidrógeno en función de la potencia suministrada (voltaje y corriente) y la concentración de electrolito, empleando diferentes soluciones de hidróxido de potasio, cloruro de sodio y bicarbonato de sodio (KOH, NaCl y $NaHCO_3$).

Palabras clave: Hidrógeno, electrolizador, diseño experimental, modelamiento.

Abstract

Molecular hydrogen (H_2), which under normal conditions of temperature and pressure is in a gaseous state, is currently positioned as one of the most attractive and viable options for storing surplus energy from renewable sources such as photovoltaic energy (green hydrogen), to support the current initiative to reduce the carbon footprint from the use of fossil fuels.

Electrolysis is the process by which hydrogen and gaseous oxygen are obtained from water and a system of electrodes (cathode and anode) in which the oxidation-reduction processes necessary to break the H-O bonds occur.

With the purpose of making scientific contributions with experimental bases in the area of study of materials for electrodes for hydrogen production, energy efficiency and time

evolution of the related systems, from the TESLA research group of the University of Antioquia, the present master's research project was developed, which consisted of the design and construction of a liquid electrolyte electrolyzer without membrane suitable for measuring variables of interest influencing the Hydrogen Evolution Reaction (HER). To test the builded device, an experimental design was proposed and executed to determine the energy efficiencies related to the hydrogen flux as a function of the power supplied (voltage and current) and the electrolyte concentration, using different solutions of KOH, NaCl and NaHCO₃.

Keywords: Hydrogen, electrolyzer, experimental design, modeling.

Introducción y explicación del problema

El planeta en la actualidad se enfrenta al gran desafío de alcanzar la carbono-neutralidad reduciendo drásticamente el uso de combustibles fósiles (gasolina, diésel, gas natural, carbón) usados principalmente en la industria de la energía y la movilidad; principales causantes de emisiones de gases de efecto invernadero como dióxido de carbono, monóxido de carbono, metano y óxidos de nitrógeno (CO₂, CO, CH₄, NO_x) promotores del cambio climático (Lamb *et al.*, 2021), que a su vez, alteran condiciones ambientales que degradan la salud humana. Conforme avanza el tiempo, se puede apreciar un cambio en el comportamiento del clima y dicho cambio tiene un impacto negativo en la dinámica del mundo tal y como lo conocemos, afectando principalmente aspectos relacionados con la radiación solar, la temperatura y la calidad del aire.

La radiación solar es uno de los factores influyentes en las modificaciones que se presentan relacionados con el cambio climático. Como lo ha estudiado y explicado la comunidad científica en las últimas décadas, la existencia de concentraciones excesivas de ciertos tipos de gases en la atmósfera promueve la descomposición de la capa de ozono que rodea al planeta tierra (EEA, 2023), cuya función es filtrar una gran parte de la radiación comprendida en el rango del espectro electromagnético de los 100nm a los 314nm (UVC y UVB). Aunque algunos de estos gases también tienen la propiedad de interactuar con este tipo de radiación y desviar su trayectoria hacia la tierra, su aparición excesiva en el ambiente provoca el efecto invernadero, debido a que la radiación que logra atravesar la atmósfera no encuentra fácilmente una salida de vuelta al espacio exterior, quedando confinada y disipando su energía al interior del planeta. La disipación de energía, conforme a la teoría termodinámica, causa un aumento en la temperatura (Barnes *et al.*, 2019). Adicional a la afectación ambiental, parte del espectro los rayos UVB y el UVC en su totalidad, son considerados como radiación ionizante, la cual es nociva para la salud humana y de otras especies vivientes, principalmente por incrementar los casos de cáncer de piel, quemaduras cutáneas y afecciones visuales (Gallagher & Lee, 2006).

La temperatura es por naturaleza una cualidad propia de cada región del planeta, de ella depende gran cantidad de las características físicas y biológicas, las cuales se mantienen estables durante largos periodos de tiempo, hasta que por algún motivo se ven alteradas. Actualmente, es evidente que la manera en la cual los seres humanos experimentan los cambios de temperatura ha surtido cambios en los últimos tiempos (Wang *et al.*, 2022); prueba determinante de ello, son las transformaciones drásticas entre temporadas en regiones al norte del trópico de cáncer y al sur del trópico de capricornio, la acelerada actividad de deshielo en los círculos polares y el incremento de la intensidad temporadas lluviosas y secas en la zona intertropical. De esta forma es correcto afirmar que la dinámica

de las lluvias, los vientos y las corrientes marinas son principalmente influenciadas por cambios de temperatura.

Por su parte, la calidad del aire es un indicativo creado para medir la concentración de material particulado en suspensión, el cual afecta la salud humana y de otras especies vivas. El material particulado se clasifica en 3 tipos según su tamaño. Mayor a $10\mu\text{m}$, en el rango de $10\mu\text{m}$ a $2,5\mu\text{m}$ e inferior a $2,5\mu\text{m}$ (Murillo *et al.*, 2019). Esta clasificación se debe a que cada una de estas partículas tiene un impacto diferente en la salud siendo aquellas inferiores a $2,5\mu\text{m}$ las más perjudiciales, dado que su tamaño les permite adentrarse profundamente en las estructuras respiratorias e incluso llegar al sistema circulatorio (Zhang *et al.*, 2022). En la actualidad, un gran porcentaje de este material particulado es producido directa o parcialmente por procesos de combustión. Algunas de estas formas de polución son la aparición de carbón sólido en forma de partículas micrométricas y las reacciones foto catalíticas que ocurren entre compuestos orgánicos volátiles (VOC) y óxidos de nitrógeno (NO_x) (Liu & Shi, 2021) provenientes de la reacción de combustión de alta temperatura en la que el nitrógeno molecular N_2 y el oxígeno O_2 reaccionan.

Todo lo anterior, ha propiciado una búsqueda intensiva de posibles sustitutos portadores de energía, que posean ciertas características similares a los combustibles carbonados (Ej. Facilidad de almacenamiento, densidad de energía, autonomía, tiempo de recarga). El hidrógeno molecular, ha sido un recurso energético que ha sido investigado desde mediados del siglo XX y con el transcurso del tiempo y el avance de la tecnología, su implementación se ha vuelto más llamativa por las circunstancias anteriormente mencionadas (Cho *et al.*, 2023); sin embargo, aún hay desafíos científicos e ingenieriles que deben ser superados para que este recurso pueda ser generado, almacenado, transportado y aprovechado de forma eficiente y a un nivel igual o superior al ofrecido por los combustibles fósiles.

El proceso de generación de hidrógeno es el primer eslabón de la cadena y en la actualidad el hidrógeno verde es el recurso apropiado en lo que conservación de medio ambiente y mitigación de cambio climático concierne. En razón a esta observación, se puede considerar al hidrógeno un pilar en la implementación masiva de fuentes de energía renovable, dado que se convierte en un vector de almacenamiento y transporte de dichas energías (Oshiro & Fujimori, 2022), que hoy en día cuentan en su mayoría, con bancos baterías para almacenar los excedentes de energía que son de gran importancia para suplir la demanda en momentos del día o temporadas donde la capacidad instalada de las plantas no es suficiente. Así, la optimización energética ligada a la eficiencia de los sistemas de generación de hidrógeno verde se convierte en un factor fundamental para que la aplicación de ésta sea viable económicamente y pueda ser implementada rápidamente por las empresas dedicadas a la generación y/o almacenamiento de energía eléctrica y los gobiernos que financian grandes proyectos de infraestructura energética.

Dado que el grupo de investigación TESLA de la Universidad de Antioquia no ha tratado anteriormente con el hidrógeno verde, el presente trabajo es el punto de partida de una iniciativa con la cual se pretende crear proyectos de investigación relacionados con cada una de las fases del ciclo del hidrógeno verde en la industria (generación, almacenamiento, transporte y uso) empezando con la etapa de la generación del gas. El proceso de formación de hidrógeno gaseoso a partir de agua y electricidad presenta varios desafíos, estos se pueden resumir en dos aspectos principales que son la eficiencia energética proceso de conversión y la durabilidad de los materiales involucrados. La proposición de soluciones a los desafíos enunciados requiere un previo relacionamiento con las prácticas experimentales y la fenomenología del proceso de la electrólisis el cual se lleva a cabo en un electrolizador. Por tal razón este trabajo tuvo como objetivo principal el diseño y construcción de un electrolizador que permita la realización de experimentos relacionados con la eficiencia y los materiales involucrados en la producción de hidrógeno verde, priorizando aspectos importantes para el grupo de investigación como son el presupuesto, la observación de los procesos al interior del dispositivo, la resistencia de los materiales, la facilidad para medir parámetros de interés ligados al proceso.

A partir de la revisión de literatura y teniendo en cuenta la practicidad requerida en el proyecto, se optó por acoger el principio de operación de un electrolizador de electrolito líquido sin membrana. Este tipo de electrolizadores brinda la posibilidad de realizar experimentos para apreciar con claridad los fenómenos electroquímicos que ocurren durante la electrólisis con las ventajas de tener un costo de elaboración bajo y una fácil construcción. Sin embargo, características físicas necesarias para evitar la mezcla de los gases en este tipo de electrolizadores limitan su operación a fines académicos y experimentales. Si bien el electrolizador resultado de este trabajo no soluciona la problemática planteada al inicio de esta sección, si resulta ser una herramienta de utilidad en el diseño y construcción de electrolizadores con la capacidad de producir hidrógeno verde en las cantidades requeridas y con las eficiencias necesarias para hacer frente a los combustibles fósiles.

El electrolizador resultante fue dotado con un sistema de medición de variables eléctricas de interés (voltaje y corriente), y sensores para monitoreo de temperatura y flujo de hidrógeno, con el fin de determinar la eficiencia energética de la producción de hidrógeno empleando la Metodología de Superficie de Respuesta (RSM) a través de un diseño experimental en el cual se contempla el uso de soluciones de hidróxido de potasio, cloruro de sodio y bicarbonato de sodio, cada uno con cuatro concentraciones diferentes.

El presente trabajo contiene inicialmente un sucinto marco teórico, donde se explican conceptos electroquímicos fundamentales para el análisis de la electrólisis del agua y la generación de hidrógeno en el proceso, las propiedades fisicoquímicas del hidrógeno y tipos de electrolizadores con sus características. Posteriormente se aborda la sección del

diseño y construcción del electrolizador donde se explica el porqué de los materiales escogidos para el dispositivo y se detallan cada uno de los aspectos funcionales del mismo. Seguidamente, se explica a profundidad el diseño experimental considerado para optimizar la eficiencia energética del proceso junto con los resultados y el análisis estadístico de los datos. Para terminar, se encuentra la sección de conclusiones, discusión y trabajos futuros.

Objetivos

Objetivo general

Obtener un electrolizador completamente funcional usando los recursos del grupo de investigación TESLA de la Universidad de Antioquia, capaz de medir la cantidad de hidrógeno generado y determinar la eficiencia energética empleando la Metodología de Superficie de Respuesta.

Objetivos específicos

- Desarrollar los diseños mecánico y electrónico del electrolizador teniendo en cuenta las cualidades de durabilidad, resistencia química, observación fenomenológica y medición de las variables voltaje, corriente, temperatura y medición de flujo de hidrógeno. Para este fin se usa la herramienta de diseño mecánico Solid Edge y criterios propios de la literatura relacionada con materiales para electrolizadores y sistemas prácticos de instrumentación y adquisición de datos.
- Elaborar y ensamblar las piezas constituyentes del electrolizador a partir de los resultados obtenidos en los diseños mecánico y electrónico. Esto comprende la unión de las láminas de vidrio crudo con resina foto curada y silicona, el maquinado de los accesorios en acero SAE 304 y la integración de los sensores de voltaje, corriente, temperatura y flujo de hidrógeno con la tarjeta de desarrollo Arduino Mega para la extracción de los datos recolectados en los experimentos por medio de un datalogger.
- Puesta en marcha del electrolizador usando una fuente de voltaje DC variable de 220V-28A, simulando posibles condiciones de trabajo de un sistema solar fotovoltaico.
- Modelar y optimizar el proceso de generación y medición de hidrógeno gaseoso para un diseño experimental propuesto usando la metodología de Superficie de Respuesta (RSM).
- Ampliar la capacidad de investigación de la Universidad de Antioquia y aportar al fortalecimiento de los indicadores investigativos de la institución, a través de la producción de uno o varios artículos científicos.

Marco teórico

Electroquímica

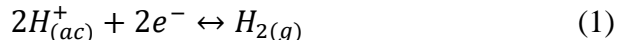
La historia de la pila se remonta al último tercio del siglo XVIII cuando los científicos italianos Luigi Galvani (1737-1798) y Alessandro Giuseppe Antonio Anastasio Volta (1745-1827) llevaron a cabo experimentos para explicar el fenómeno de las contracciones musculares en miembros inferiores de ranas, luego de que la espina dorsal de dicho animal tuviera contacto con un metal. Luego del proceso experimental de Galvani, este concluyó que, si bien los instrumentos metálicos que utilizaba no estaban electrificados, dicha electricidad debía provenir del organismo en el cual ejecutaba sus experimentos. Por otro lado, Volta se empeñó en enfocar sus experimentos en el uso de diferentes metales y soluciones salinas. Estos experimentos, lo condujeron al descubrimiento de la corriente continua, abriendo simultáneamente la rama de la electroquímica. Si bien, con los resultados de sus experimentos, Volta podía hacer más que mover las extremidades de un anfibio, estos no explicaban en su totalidad el fenómeno de las contracciones musculares ya que se debe tener en cuenta que inicialmente el metal que entra en contacto con el sistema biológico no estaba cargado eléctricamente (Lefrou *et al.*, 2012).

Los procesos electroquímicos son reacciones de óxido-reducción, en las cuales la energía liberada por una reacción química espontánea se convierte en electricidad. Análogamente, se pueden tener reacciones no espontáneas en las cuales la energía eléctrica se convierte en energía química. Las reacciones redox son aquellas en las cuales una o más de las sustancias involucradas libera o capta uno o más electrones. Al proceso mediante el cual un átomo o molécula libera electrones se le llama oxidación. Por otro lado, al proceso mediante el cual una sustancia o molécula capta electrones se le llama reducción.

Una celda galvánica es una celda electroquímica que genera energía eléctrica a partir de reacciones redox espontáneas que ocurren al interior de ésta. Dicha energía eléctrica es utilizada para realizar un trabajo eléctrico en un circuito que conecta el ánodo y el cátodo de la celda. Algunos ejemplos de este fenómeno se evidencian en las reconocidas baterías de ácido-plomo, níquel-hierro, iones de litio (Schmidt-Rohr, 2018), que en la actualidad tienen un papel de importancia en cuanto al almacenamiento de energía. Hablar del concepto de liberar y captar electrones, obliga a asimilar que en estos procesos hay un desplazamiento de cargas. Físicamente, se sabe que el movimiento de una partícula de un lugar a otro requiere una fuerza. En el caso de las celdas galvánicas se puede realizar una transferencia directa de electrones entre un par de electrodos gracias a que las propiedades intrínsecas de los materiales establecen una diferencia de potencial positiva entre cátodo y ánodo, con la ayuda de un facilitador de transporte de iones llamado electrolito. Esto

implica que hay una corriente eléctrica y por ende el trabajo eléctrico es realizado gracias a las propiedades de la materia y su disposición. Contrario a las reacciones espontáneas, en las cuales se libera energía eléctrica, las celdas electrolíticas permiten captar energía eléctrica y almacenarla en forma de un compuesto químico. Para las celdas electrolíticas se tiene el proceso inverso, se requiere realizar un trabajo eléctrico para transportar electrones del ánodo al cátodo (Ferreira *et al.*, 2023). Así, la diferencia de potencial establecida por las propiedades intrínsecas de los materiales utilizados y su disposición es negativa. Esto significa, que para obtener un movimiento de cargas entre los electrodos se debe realizar un trabajo externo.

Este trabajo por unidad de carga eléctrica recibe el nombre de potencial de reducción. Para el caso de las celdas electroquímicas, el valor mínimo requerido para realizar dicho trabajo es llamado potencial estándar de reducción, denotado típicamente como E^0 . Los potenciales estándar son calculados usando como punto de referencia para todas las temperaturas un electrodo inerte de referencia, generalmente platino en un medio ácido y gas hidrógeno; asignándole un valor de $E_0 = 0V$. Este recibe el nombre de electrodo de hidrógeno estándar (SHE, por sus siglas en inglés) En dicho electrodo de referencia, se lleva a cabo una reacción de reducción de protones para generar hidrógeno gaseoso o de oxidación de hidrógeno molecular, descrita en la **ecuación 1**.



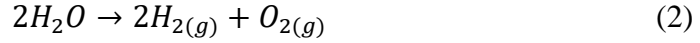
Los potenciales superiores (positivos) a esta referencia corresponden a reacciones espontáneas y los potenciales inferiores (negativos) a reacciones no espontáneas.

Electrolisis del agua

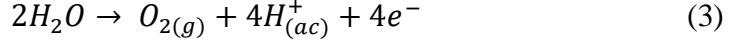
En electroquímica, la electrolisis es el proceso mediante el cual se separan los elementos de un compuesto suministrando energía eléctrica a un sistema de electrodos (cátodo y ánodo) en los cuales ocurren las reacciones de oxidación y reducción necesarias para romper los enlaces químicos de dicho compuesto. Este proceso se puede apreciar como un método de transformación de energía eléctrica a energía química, lo cual lo convierte en un proceso intermedio de almacenamiento de energía.

En el caso particular de la electrólisis del agua se obtiene hidrógeno y oxígeno molecular (H_2 y O_2). Las reacciones involucradas en este proceso son:

Reacción general



reacción anódica



reacción catódica



Las características de estabilidad termodinámica de esta reacción están descritas por la ecuación de Nernst (Cirielli *et al.*, 2020), la cual, en forma general para la reacción descrita por la **ecuación 5**, es:



$$E = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}\right) \quad (6)$$

Considerando condiciones de operación normales de 25°C (298.15°K) y transformando el logaritmo neperiano en logaritmo base 10, la ecuación anterior puede escribirse como:

$$E_{Celda} = (E_{Cátodo}^0 - E_{Ánodo}^0) - \frac{0.059}{n} \log_{10}\left(\frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}\right) \quad (7)$$

Para la electrolisis del agua, el potencial de reducción mínimo para llevar a cabo la reacción catódica se calcularía como:

$$E_{Cátodo} = E_{H^+/H_2}^0 - 0.059 \log_{10}\left(\frac{[H^+]^2}{p_{H_2}}\right) = E_{H^+/H_2}^0 - 0.059pH \quad (8)$$

Donde p_{H_2} denota la presión de hidrógeno molecular presente en un instante de tiempo determinado. De forma similar, el potencial de reducción mínimo para llevar a cabo la reacción anódica se calcularía como:

$$E_{\text{Ánodo}} = E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 - 0.059 \log_{10}(p_{\text{O}_2} [\text{H}^+]^4) = E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 - 0.059 \text{pH} \quad (9)$$

Donde p_{O_2} denota la presión de oxígeno molecular presente en un instante de tiempo determinado.

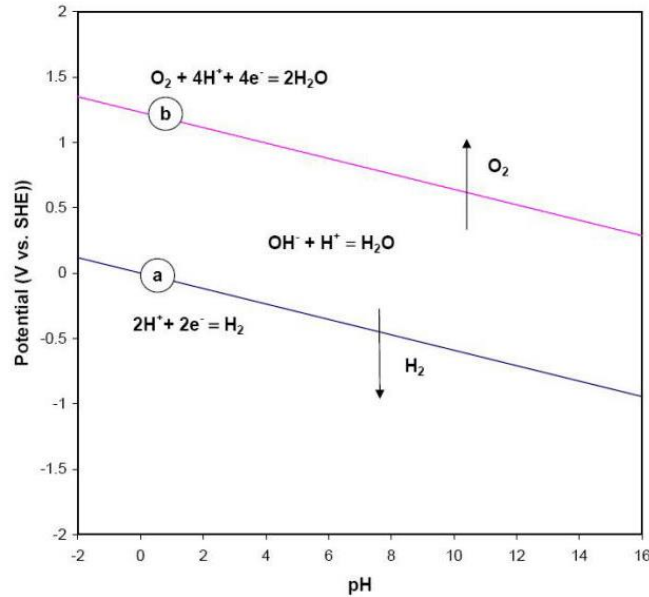


Fig 1. Diagrama de pE-pH para la estabilidad del agua a 25°C.

Como se puede apreciar en la **figura 1**, las líneas a y b son descritas por las **ecuaciones 8 y 9**. Estas delimitan la zona de estabilidad del agua y enseñan las zonas de favorabilidad para la generación de hidrógeno y oxígeno gaseoso. Así que, termodinámicamente, el potencial mínimo requerido para la disociación del agua por medio del proceso de electrólisis puede ser calculado usando la **ecuación 7**, así:

$$E_{\text{Celda}} = E_{\text{Cátodo}} - E_{\text{Ánodo}} = 0\text{V} - 0.059\text{pH} - (1.23\text{V} - 0.059\text{pH}) = -1.23\text{V} \quad (10)$$

Se concluye que, el voltaje mínimo a aplicar en una celda electrolítica para obtener ambos gases es de 1.23V. Nótese que los términos dependientes del pH se pueden cancelar siempre y cuando ambos electrodos se encuentren sumergidos en el mismo medio. De lo contrario, si se consideran sistemas aislados, dicho término debe ser tenido en cuenta.

Luego de ser aplicado el potencial, el voltaje neto en la celda será de 0V. El trabajo que se debe realizar para mover cargas desprendidas del proceso de oxidación anódica debe

proceder de un sobrepotencial. La relación entre el sobrepotencial y la densidad de corriente está ligada a la cinética electroquímica, que estudia la velocidad y el cómo de los procesos electroquímicos. Esto incluye la descripción detallada de los procesos y mecanismos que tienen lugar a través de una interfaz electrodo-electrolito relacionados con la concentración y la fuente de energía necesaria para ello. De esta manera se destacan dos procesos estrechamente relacionados en las velocidades promedio de reacción:

- La transferencia de electrones en la interfaz.
- El transporte de las especies oxidadas y reducidas desde el interior de la solución a la superficie del electrodo. Este proceso puede ocurrir por difusión, convección o electro migración.

Si se considera que tanto las reacciones anódicas como las catódicas ocurren en un solo electrodo, la ecuación de Butler-Volmer (Dickinson & Wain, 2020) describe cómo la corriente a través de dicho electrodo depende de la diferencia de voltaje entre el electrodo y el electrolito para una reacción de oxidación o reducción unimolecular descrita por la **ecuación 11**.

$$j = j_0 \left\{ \frac{c_o(0,t)}{c_o^*} e^{\frac{\alpha_a z F \eta}{RT}} - \frac{c_r(0,t)}{c_r^*} e^{-\frac{\alpha_c z F \eta}{RT}} \right\} \quad (11)$$

Donde:

j : Densidad de corriente en el electrodo.

j_0 : Densidad de corriente de intercambio.

c_o^* , c_r^* : Concentración inicial de las especies químicas que se reducirán u oxidarán.

c_o , c_r : Concentración en función del tiempo a distancia 0 de la superficie del electrodo.

α_a , α_c : Coeficientes anódicos y catódicos de transferencia de carga.

z : Número de electrones involucrados en la reacción.

F : Constante de Faraday.

η : Sobre potencial, definido como $E - E^0$, donde E es el potencial externo aplicado.

R : Constante universal de los gases.

T : Temperatura absoluta.

Del gráfico resultante de la **ecuación 11**, para una polarización anódica y catódica del mismo electrodo, se pueden identificar tres regiones:

- Región de activación: También conocida como región de resistencia por polarización; contempla los valores de potencial externo $E \approx E^0$. En esta región, debido a que no se ha alcanzado un valor de potencial suficiente para desplazar cargas, no hay corriente eléctrica a través del electrodo.
- Región mixta: Aplica para $E - E^0 > 0$ o $E - E^0 < 0$. Región en la cual existe un movimiento de cargas, el cual depende del potencial aplicado y del transporte iónico en el electrolito. Esta se caracteriza por tener un comportamiento lineal creciente de la corriente eléctrica respecto al sobrepotencial aplicado.
- Región de transporte iónico: Llegado el punto de saturación de la interacción de las especies químicas en solución con el área efectiva de reacción del electrodo, la relación de la corriente eléctrica con el aumento del potencial E se ve disminuida, siendo controlada exclusivamente por la capacidad de desplazamiento de los iones en la interfaz.

Los conceptos anteriormente mencionados, sientan las bases para analizar y entender la gran mayoría de eventos electroquímicos y en particular el fenómeno de interés acerca de la formación de hidrógeno a partir de la electrólisis del agua. Para la formación de hidrógeno, siguiendo la relación estequiométrica de la **Ecuación 1**, se puede calcular la relación esperada de flujo de hidrógeno y corriente eléctrica proveniente del ánodo. Considerando la formación de una molécula de H_2 a partir de la reacción de reducción de dos protones que captan dos electrones, es decir, dos moles de electrones generan un mol de gas hidrógeno. Para una corriente eléctrica de un amperio, la equivalencia en flujo de hidrógeno sería 2:1, así:

$$6.241 * 10^{18} e^- / s \rightarrow 3.121 * 10^{18} \text{ moléculas } H_2 / s = 5.182 * 10^{-6} \text{ Mol}_{H_2} / s \quad (12)$$

Operando a condiciones estándar y considerando la masa atómica de la molécula equivalente a dos veces la masa atómica del hidrógeno, se obtiene:

$$5.182 * 10^{-6} \text{ Mol}_{H_2} / s * 2.016 g / \text{Mol}_{H_2} * 10^3 \text{ cm}^3 / 0.09 g * 60 s / \text{min} = \frac{6.96 \text{ cm}^3}{\text{min}} \quad (13)$$

Así, a partir de una corriente eléctrica de un amperio se espera un flujo másico de hidrógeno de aproximadamente $7 \text{ cm}^3 / \text{min}$ [sccm]. En un proceso ideal, se esperarí que la

totalidad del aporte electrónico provenga de la reacción de oxidación y que no existan pérdidas resistivas en el proceso de transferencia de dichas cargas entre los electrodos y en la interfaz electrodo electrolito.

Hidrógeno

Las características físicas y químicas del hidrógeno son en varios sentidos únicas, a pesar del hecho de que es el elemento más simple que se encuentra en la naturaleza. Es el elemento más abundante en el universo y a su vez uno de los más abundantes en el planeta tierra, debido a su presencia en el agua. Bajo condiciones normales en su forma diatómica, es incoloro, inodoro, no metálico, no tóxico y altamente inflamable, teniendo la característica de ser la molécula más liviana de todas. Esto hace que sea el compuesto con la más rápida velocidad de difusión en el aire ($\sim 20\text{m/s}$), por este motivo, las fugas de gas se disipan rápidamente, contribuyendo significativamente en el factor de seguridad en su uso, a pesar de poseer un rango de explosión en proporción volumétrica de 4-75%. De forma similar al metano, el hidrogeno crea combinaciones cinéticamente estables con el oxígeno debido a la gran entalpia de disociación del enlace H-H (436KJ/mol). Estas características hacen al hidrógeno el gas con mayor densidad gravimétrica de energía en su capacidad calorífica inferior ($\sim 120\text{MJ/Kg}$) (Møller *et al.*, 2017). El hidrógeno se ha convertido en el pilar actual de las tecnologías Power-to-Gas (Ozturk & Dincer, 2021), con las cuales se pretende utilizar diferentes fuentes de energía, preferiblemente renovables, y almacenarlas en forma de un gas que acumule energía potencial en sus enlaces químicos. Posterior a este proceso de conversión energética, el hidrógeno debe ser almacenado para ser utilizado posteriormente donde y cuando sea requerido. En la actualidad los mecanismos de almacenamiento de hidrógeno más utilizados son:

- Presurizado: Implica la aplicación de presiones que pueden variar de 200-1000bar. La elegibilidad de la presión a aplicar dependerá del contenedor disponible y el uso final del gas (vehicular, industrial). A medida que aumenta la presión de almacenamiento del gas, la calidad y seguridad del contenedor debe ser mayor y por ende el precio del proceso aumenta. Sin embargo, esta metodología es la que en la actualidad posee la tecnología más estable (Smolinka *et al.*, 2022).
- Estado líquido: Requiere temperaturas de -253°C , en algunos casos usando sistemas que presurizan los contenedores de almacenamiento. Con la tecnología actual para la licuefacción del hidrógeno se puede tener un rendimiento de $30\text{-}40\text{MJ/Kg}_{\text{H}_2}$ con una capacidad de 30Ton/día. A pesar de esto, para que esta metodología sea

competitiva y viable se requieren rendimientos de 18-25MJ/Kg_{H2} y una capacidad de 900Ton/día (Gupta *et al.*, 2016).

- Hidruros metálicos: También conocidos como hidruros intersticiales, en los cuales el hidrógeno ocupa las posiciones octaédricas o tetraédricas; son estructuras metálicas las cuales poseen la presencia de iones H⁻. Esto causa una expansión en la red cristalina del metal en un rango del 20-30% en volumen. La formación de estos materiales tiene varios mecanismos y requiere condiciones particulares de presión y temperatura según su composición. La virtud principal de su uso consiste en aumentar la densidad de almacenamiento del hidrógeno de forma controlada y segura (Schneemann *et al.*, 2018; Møller *et al.*, 2017).

Actualmente hay varias técnicas de generación del hidrógeno. El hidrógeno gris y el azul son obtenidos a partir de combustibles fósiles a través de un proceso llamado *reformado*; con la única diferencia de que en el caso del hidrógeno azul existe un proceso de captura de los gases carbonados resultantes. El hidrógeno verde es aquel que se obtiene con el proceso de electrólisis del agua utilizando como fuente de alimentación energías renovables (Li *et al.*, 2021). Debido a la madurez de la tecnología dedicada a la producción de energía solar fotovoltaica (Victoria *et al.*, 2021; de Fátima Palhares *et al.*, 2018) y a la energía eólica (Olabo *et al.*, 2021; Mazzeo *et al.*, 2021), estas son las opciones que más se utilizan en la actualidad.

Electrolizadores y sistemas híbridos

Como se puede apreciar en la **Tabla 1**, las metodologías actuales de electrólisis están divididas en 2 grupos, el de bajas temperaturas y el de altas temperaturas. En el grupo de las bajas temperaturas nos encontramos con el método convencional (electrolito líquido alcalino), y los electrolizadores de electrolito sólido (membrana polimérica). En ambos sistemas, los iones o portadores de carga presentes en los electrolitos son iones OH⁻ y protones. Se manejan temperaturas desde 20 hasta 200 °C, operan con una eficiencia que oscila entre el 59 y el 82% y tienen una aplicabilidad comercial a pequeña escala y de laboratorio. En el grupo de las altas temperaturas se encuentran los electrolizadores de electrolito de óxido sólido; como su nombre lo dice, estos electrolizadores trabajan en un rango de temperaturas de 500 a 1000 °C, con la particularidad de que los iones que se mueven a través de la membrana, que en este caso es cerámica, son los protones y los aniones de oxígeno O²⁻. Debido a la alta actividad cinética por las temperaturas que manejan estos equipos las eficiencias son cercanas al 100%, pero esta misma característica

los hace bastante peligrosos y restringe su uso para actividades in situ (Vidas & Castro, 2021; El-Shafie *et al.*, 2019).

En la actualidad el método de análisis experimental más común y sencillo es la electrolisis con electrolito líquido, la cual se puede llevar a cabo con o sin membrana ion selectiva, que permite tener un control sobre el tránsito de las diferentes especies disueltas en el electrolito (Lagadec & Grimaud, 2020). La eliminación de la membrana aumenta la vida útil del electrolizador, reduce los costos de fabricación y permite el despliegue de electrolitos líquidos con conductividades iónicas que superan las permitidas por las membranas sólidas (Esposito, 2017).

Tabla 1. Características típicas de las principales tecnologías de electrolisis actuales (Chi & Yu, 2018).

	Electrólisis a baja temperatura			Electrólisis a alta temperatura		
Tipo	Electrólisis alcalina (OH ⁻)		Electrólisis por intercambio de protones (H ⁺)	Electrólisis de iones de oxígeno (O ²⁻)		
Membrana electrolito	Líquido	Polímero		Óxido sólido		
Abreviación	Convencional	Alcalina sólida	H ⁺ -PEM	H ⁺ -SOE	O ²⁻ -SOE	Co-electrólisis
Portador de carga	OH ⁻	OH ⁻	H ⁺	H ⁺	O ²⁻	O ²⁻
Temperatura de operación	20-80°C	20-200°C	20-200°C	500-1000°C	500-1000°C	750-900°C
electrolito	Líquido	Polímero (sólido)		Cerámico (sólido)		
Reacción anódica	4OH ⁻ → 2H ₂ O + O ₂ + 4e ⁻		2H ₂ O → 4H ⁺ + O ₂ + 4e ⁻		O ²⁻ → 1/2O ₂ + 2e ⁻	
Ánodo	Composiciones mixtas de Ni>Co>Fe (óxidos) y compuestos de estructura perovskita	Con base en Níquel	Óxidos de Ir, Ru, Ti, ITO, TiC	Perovskitas con conductividad electrónica-protónica	Yttria-Stabilized Zirconia (YSZ)	
Reacción catódica	2H ₂ O + 4e ⁻ → 4OH ⁻ + 2H ₂		4H ⁺ + 4e ⁻ → 2H ₂		H ₂ O + 2e ⁻ → H ₂ + O ²⁻	H ₂ O + 2e ⁻ → H ₂ + O ²⁻ CO ₂ + 2e ⁻ → CO + O ²⁻
Cátodo	Aleaciones de níquel	Ni, NiFe, NiFe ₂ O ₄	Pt, C, MoS _x	Cermentos de níquel	Ni-YSZ, LaCrO ₃	Ni,YSZ, perovskitas
Eficiencia	59-70%	-	65-82%	Hasta 100%	Hasta 100%	-
Aplicabilidad	Comercial	Laboratorio	Pre-comercial	Laboratorio	Laboratorio	Laboratorio
Ventajas	Bajo costo, estabilidad relativa, tecnología evolucionada	Combinación entre electrolisis alcalina y H ⁺ -PEM	Diseño compacto, rápida puesta en marcha, hidrógeno de alta pureza	Cinética de reacción favorable, baja demanda energética, bajo costo		Cinética de reacción favorable, baja demanda energética, bajo costo, producción directa de Syngas
	Uso de electrolitos corrosivos, permeancia de	Baja	Alto costo de membranas poliméricas,			

Desventajas	gases (reducción de pureza), baja dinámica iónica debido a aumento de distancia entre electrodos.	conductividad de iones OH ⁻ en membrana polimérica.	implementación de metales nobles en electrodos con aumento de concentración de protones.	Electrodos mecánicamente inestables (frágiles), Ocurrencia de accidentes derivados del tratamiento de gases a alta temperatura (inseguro).	
Retos	Mejorar la durabilidad y desempeño de los electrodos principalmente para OER.	Mejoras en el electrolito.	Eliminación o reducción en el uso de metales nobles.	Cambios microestructurales en los electrodos relacionados con el fenómeno de delaminación, pasivación y el bloqueo de la Triple Frontera de Fase (TPB).	Cambios microestructurales en los electrodos, deposición de carbón.

En este punto, se debe determinar la importancia en la investigación de los electrodos y la investigación de las posibles membranas que se pueden implementar según sea el caso. Las membranas por su parte brindan ciertas características a los sistemas de electrólisis referentes a la pureza de los gases de interés y la posibilidad de tener ciertos efectos catalíticos por su presencia. Sin embargo, en ambientes controlados, en los cuales las condiciones de pH y la concentración de otras especies en disolución serán conocidas, el efecto de la membrana se usa principalmente para regular la especie ionizada de interés involucrada en la reacción de evolución de hidrógeno o de oxígeno según sea el caso (Chi & Yu, 2018; Manzotti *et al.*, 2022). Es por esto, que el estudio de los electrodos bajo condiciones controladas pasa a ser el interés primario, debido a que es el elemento invariante del electrolizador en el que ocurren las reacciones redox, y por ende, el lugar en el cual se propicia la aparición de los recursos gaseosos en los cuales se almacenará la energía.

Los electrolizadores están generalmente hechos de materiales químicamente estables tanto en condiciones de alta acidez (pH~0) como en condiciones de alta alcalinidad (pH~14), de modo que no se vean involucrados en las reacciones internas del dispositivo. Si bien en la actualidad hay modelos hechos en polímeros con alta resistencia a la corrosión, pequeñas dimensiones y bajo peso (Hashemi *et al.*, 2019); los recipientes tradicionales usan cerámicos los cuales se destacan por su bajo precio y buen desempeño para actividades in situ con condiciones de presión baja constante y variabilidad en el rango de temperatura según su composición (Douglas & El.Shamy, 1967). Los compuestos con base en dióxido de silicio han sido ampliamente estudiados para aplicaciones de laboratorio de diversas ramas de la química (Dilmore *et al.*, 1978). El vidrio común, debido a su gran abundancia y composición con base en óxidos de alta estabilidad química, lo hace una opción preferente para la construcción de electrolizadores experimentales con el fin de evaluar el desempeño de la amplia gama de electrolitos y electrodos que se pueden utilizar en los procesos de electrólisis, más específicamente en su capacidad de llevar a cabo reacciones de evolución de hidrógeno y oxígeno. También, es de destacar, que la industria ha desarrollado diferentes

herramientas y técnicas que permiten trabajar este tipo de cerámicos para adaptarlos a las características que los dispositivos elaborados con estos necesitan (perforaciones, templado, dopado, etc).

Debido a la problemática ambiental discutida anteriormente, se han hecho grandes esfuerzos académicos en materia de investigación de la viabilidad y desempeño de elaboración de sistemas conformados con dos o más tecnologías que se complementen. Siendo la energía solar y el agua recursos a los cuales la mayoría de la población tiene disposición, la idea de crear sistemas de generación y almacenamiento de energía híbridos se ha hecho muy llamativa dentro de la comunidad académica e industrial, habiendo actualmente un gran número de investigaciones que combinan sistemas fotovoltaicos con sistemas de electrólisis de agua. Debido al hecho de que generan energía de entrega inmediata a la red de distribución y utilizan la energía eléctrica que generalmente no se aprovecha en lapsos de tiempo de poca demanda para la electrólisis del agua, se convierte en una opción limpia y sostenible para revolucionar la industria energética mundial y mitigar la crisis ambiental (Chi & Yu, 2018).

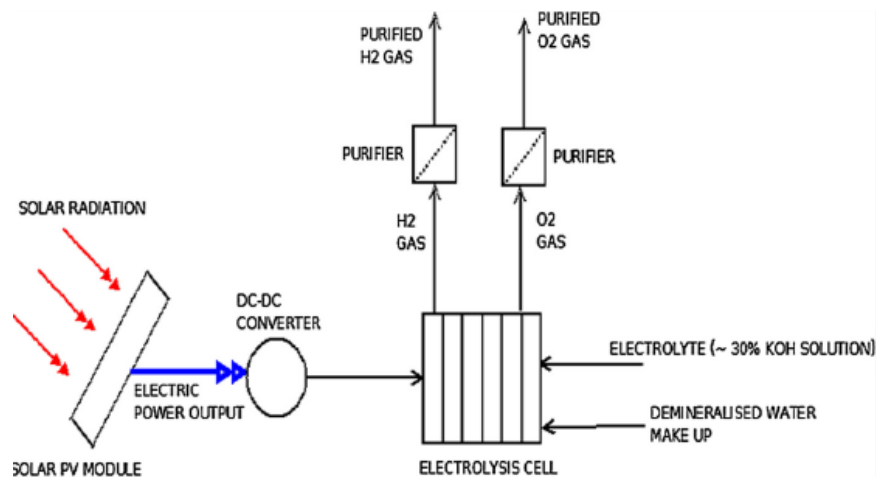


Fig 2. Esquemático básico de un sistema híbrido para generación de hidrógeno a partir de energía solar utilizando un electrólizador de electrolito líquido alcalino (Bhattacharyya *et al.*, 2017).

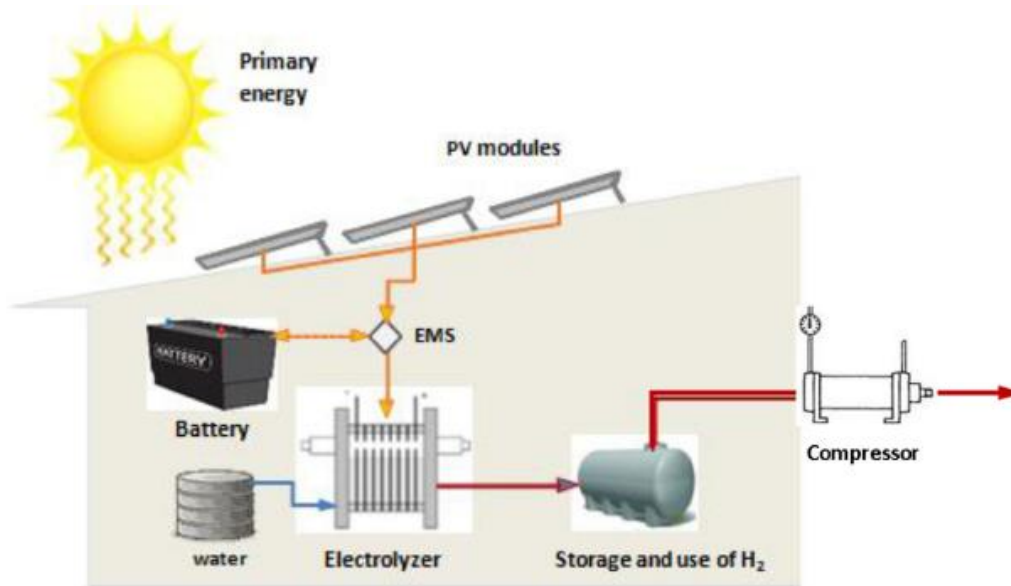


Fig 3. Esquemático de un sistema híbrido para producción y almacenamiento de hidrógeno verde (Gutiérrez-Martín *et al.*, 2021).

Los esquemáticos correspondientes a las **figuras 2 y 3**, muestran sistemas híbridos para la generación de hidrógeno a partir de energía solar fotovoltaica, los cuales tienen diferentes tecnologías para el proceso de división del agua. Dependiendo de los requerimientos y objetivos de cada proyecto, se deben añadir sistemas de soporte energético (baterías), sistemas de purificación de gases y/o sistemas de compresión y almacenamiento de los gases bajo condiciones específicas para su posterior uso en la generación de energía por medio de celdas de combustible.

Electrodos

Uno de los principales desafíos en la electrólisis del agua es la eficiencia de los electrodos catalíticos utilizados. Un electrodo catalítico es aquel que acelera una reacción química sin ser consumido en el proceso. En el caso de la electrólisis del agua, se utilizan electrodos catalíticos para reducir la energía necesaria para la producción de hidrógeno y para aumentar la velocidad de la reacción. La elección de un electrodo catalítico adecuado puede afectar significativamente la eficiencia y la estabilidad de la electrólisis del agua. A continuación, se analizarán los diferentes tipos de electrodos utilizados para la producción de hidrógeno mediante la electrólisis del agua. Se destacan las propiedades y ventajas de cada tipo de electrodo, así como los desafíos y limitaciones asociados a su uso. Además, se

presentarán algunos ejemplos de los avances recientes en la síntesis y caracterización de electrodos catalíticos para la producción de hidrógeno.

Electrodos de metales nobles

Los metales nobles son bien conocidos por poseer excelentes características catalíticas pudiendo obtener los productos de la electrólisis aplicando bajos sobrepotenciales. Algunos de estos elementos son: el rutenio, el rodio, el paladio, el iridio y el platino (Wei *et al.*, 2018; Niu *et al.*, 2023; Li & Baek, 2019; Sue *et al.*, 2020). Los electrodos de platino son los electrodos catalíticos más comunes utilizados en la electrólisis del agua. Es un metal noble que exhibe una alta actividad catalítica y una excelente estabilidad en ambientes ácidos y alcalinos. Los electrodos de platino se utilizan en la mayoría de los sistemas de electrólisis del agua comercial debido a su alta eficiencia y durabilidad. Sin embargo, este presenta algunos desafíos importantes; el más significativo es el hecho de que es un metal costoso y escaso, lo que hace que la electrólisis del agua utilizando este metal sea inviable económicamente. Por esta razón, se han realizado esfuerzos para desarrollar alternativas a los electrodos de platino en la producción de hidrógeno mediante la electrólisis del agua.

Electrodos de metales no nobles

Los metales no nobles, por su parte, es el segmento que más llama la atención de los investigadores actualmente debido a su abundancia y bajo costo (Wu *et al.*, 2021; Serov *et al.*, 2021). Algunos de los más utilizados en la actualidad son: el hierro, el cobalto, el níquel, el cobre, el molibdeno y el tungsteno (Wei *et al.*, 2018). Si bien este segmento no presenta una actividad catalítica comparable con los metales nobles, el uso de estos ha demostrado ser prometedor en su aplicación para la electrólisis de agua. Los metales no nobles, como el níquel, el hierro y el cobalto, ha sido investigado como alternativas a los electrodos de platino en la electrólisis del agua. Se ha demostrado que los electrodos de metales no nobles pueden exhibir una actividad catalítica comparable a los electrodos de platino en ciertas condiciones.

Por ejemplo, se ha investigado el uso de electrodos de espuma de níquel como una alternativa de bajo costo y alta eficiencia a los electrodos de platino (Poimenidis *et al.*, 2023). Se ha demostrado que estos electrodos pueden exhibir una actividad catalítica que se acerca a la de los electrodos de platino en soluciones alcalinas. Otro ejemplo, es el uso de electrodos de hierro-níquel como alternativa a los electrodos de platino. Se ha demostrado

que el hierro-níquel pueden exhibir una actividad que, si bien es inferior a la del platino, conserva muy bien sus propiedades trabajando en ambientes ácidos y alcalinos, lo que aumenta la durabilidad de los electrodos. Además del níquel y el hierro, el molibdeno ha demostrado tener excelente desempeño catalítico trabajando en forma de sulfatos (MoS_x) (Li *et al.*, 2022; Luo *et al.*, 2017; Lin *et al.*, 2019; Guo *et al.*, 2019). Se pueden identificar un gran número de investigaciones en las cuales se evalúa la síntesis de los materiales basados en estos compuestos, la geometría de las superficies de los electrodos resultantes y su eficiencia dual (Song *et al.*, 2016; Li *et al.*, 2018; Zhou *et al.*, 2021; Liu *et al.*, 2018; Zhang *et al.*, 2016), es decir, trabajando como cátodo y como ánodo (Jing *et al.*, 2018). Esto brinda la posibilidad de tener un solo tipo de electrodo tanto para la producción de hidrógeno como la de oxígeno en soluciones acuosas con diferentes componentes, esto sin mencionar que su desgaste en estos medios es mínimo.

Electrodos de elementos no metálicos

El uso de elementos no metálicos está ligado a la construcción de electrodos con estructuras que presentan propiedades con un desempeño superior en la electrólisis, por lo general estos son usados en compañía de metales nobles, no nobles o combinaciones de estos. Dichos elementos son boro, carbono, nitrógeno, fósforo, azufre y selenio (Wei *et al.*, 2018; Li *et al.*, 2022; Lui *et al.*, 2018). Los electrodos de carbono también se han investigado como alternativas a los de platino en la electrólisis del agua; estos pueden ser sintetizados a partir de materiales renovables, hecho que los hace más sostenibles y económicos. Además, algunas formas alotrópicas del carbono presentan propiedades de conductividad eléctrica y resistencia química que los hace llamativos para este propósito (Wang *et al.*, 2017). Algunos de los tipos de electrodo de este elemento para la electrólisis del agua, con los cuales se ha experimentado son el carbón vítreo, carbón activado, nanotubos de carbono y grafeno (Hüner *et al.*, 2023).

Electrodos de materiales compuestos

La combinación de metales nobles, no nobles y no metales está muy relacionado con la obtención de aleaciones (Ezzahra *et al.*, 2017) y la aplicación de ingeniería de capas. En la primera, se tiene un electrodo cuya composición mayoritaria es un metal no noble y, en la segunda, consiste en el uso de un núcleo conductor cubierto de finas capas homogéneas las cuales interactúan en la interfaz electrodo-electrolito. Estas finas capas son adicionadas al núcleo del electrodo por métodos de electrodeposición o la aplicación de tintas obtenidas

previamente en una solución y posteriormente aplicadas y sometidas a un proceso de secado (Dionigi *et al.*, 2016).

Los electrodos de materiales compuestos, como los electrodos de metales no nobles recubiertos con microcapas de metales nobles, óxidos, sulfatos o tintas con contenido de carbono, se han investigado como alternativas a los electrodos de platino puro en la electrólisis del agua. Estos electrodos buscan extraer las propiedades destacadas de cada material, principalmente su conductividad eléctrica, capacidad catalítica para la reacción deseada, facilidad de obtención y aplicabilidad en conjunto con los demás materiales que constituyen el electrodo, para obtener una pieza balanceada en cuanto a durabilidad y eficiencia.

A raíz de la información anterior, es fácil deducir que el elemento más importante en el funcionamiento de un electrolizador son sus electrodos, estos determinan los valores de las demás variables que participan en las reacciones de producción de hidrógeno y oxígeno. Los más recientes estudios científicos referentes a este tipo de aplicaciones se centran en encontrar materiales duraderos y económicos (escalables industrialmente) que posean buenas características catalíticas que aumenten la eficiencia del proceso (Anantharaj *et al.*, 2016).

Remitiéndose a la literatura actual sobre la división del agua por electrólisis, los compuestos con base en níquel y en hierro son los más investigados actualmente debido a su costo, excelente estabilidad química y efecto catalítico principalmente en las reacciones de evolución de oxígeno. Este hecho es bastante significativo debido a que los procesos químicos que tiene lugar allí son de naturaleza oxidante y por ende tienden a ser corrosivos. Estas características han posicionado a estos materiales como los mejores candidatos para la obtención de hidrógeno por electrólisis directa de agua de mar. Particularmente, este abundante recurso posee una alta concentración de iones cloruro (Cl^-) que, estando presente en una solución acuosa a electrolizar, compite con los iones OH^- en las reacciones de oxidación debido a que su potencial estándar de reducción es de +1.36V.



Aunque dicho potencial es superior, es cinéticamente favorable para el cloro, debido a que la formación del gas solo consta de la remoción de los electrones y el acople con un átomo similar. En contraste, la oxidación del agua requiere de dos moles de agua, la remoción de un electrón en cada una de ellas, el aislamiento de los protones desacoplados y el acople de los átomos de oxígeno similares para la formación del gas. Dependiendo de la acidez o de la alcalinidad de la solución y del valor del sobrepotencial al cual está sometido el electrolizador, puede haber predominancia de una reacción sobre la otra. La garantía de la evolución exclusiva del oxígeno es de vital importancia.

Electrolito

Un electrolito es una sustancia que se disocia en iones cuando se disuelve en agua y es capaz de conducir la electricidad. La función del electrolito en la electrolisis es servir como medio de transporte para los iones, permitiendo que los protones y los electrones no se recombinen y facilitando la formación de las burbujas de los gases deseados. El electrolito también puede afectar la eficiencia y la estabilidad de la electrolisis, así como la calidad del producto resultante.

Entre los electrolitos comúnmente utilizados para la electrolisis del agua se encuentran los ácidos, bases y las sales. Los ácidos son electrolitos fuertes que se disocian completamente en solución y aumentan la conductividad. El comúnmente usado para la electrolisis es el ácido sulfúrico (H_2SO_4) (Rashid *et al.*, 2015; Wang *et al.*, 2021), que ha sido estudiado durante décadas y es muy bien conocido. Este es muy eficiente tanto para la reacción de evolución de hidrógeno como para oxígeno, teniendo una generación en una proporción estequiométrica ideal 2:1. Sin embargo, su alta corrosividad hace que sea difícil de manejar y requiere de equipos con un alto costo.

Las bases como el hidróxido de sodio (NaOH) y el hidróxido de potasio (KOH), son electrolitos fuertes que también se disocian completamente en solución y aumentan la conductividad. También son muy eficientes, permitiendo al igual que el ácido sulfúrico una generación en proporción ideal. A pesar de esto, el manejo que se debe aplicar para las concentraciones requeridas obteniendo eficiencias considerables ($>1\text{M}$) requiere de equipos de protección y manejo adecuados (Taji *et al.*, 2022).

También, se pueden encontrar sales como el cloruro de sodio (NaCl) la cual aumentan significativamente la conductividad de las soluciones, incrementando la densidad iónica. Estos electrolitos son menos eficientes que los ácidos y las bases, pero son más seguros y fáciles de manejar. Pero, como se mencionó anteriormente, las sales con contenidos de cloruros promueven el efecto de corrosión de los electrodos.

La selección del electrolito para la generación de hidrógeno por medio de la electrolisis es un aspecto crítico y debe ser considerado cuidadosamente basándose en factores como la eficiencia, seguridad, toxicidad, costo y disponibilidad. Según sea el propósito del producto final, se deben evaluar las ventajas y desventajas de cada uno. Cualquiera que sea el electrolito utilizado, es importante considerar el impacto ambiental.

Metodología de Superficie de respuesta (RSM)

La Metodología de Superficie de Respuesta es una herramienta conjunta del diseño de experimentos, métodos de regresión y optimización de procesos, usada particularmente cuando hay varias variables influyentes en un determinado proceso. Es ampliamente aplicada en el área de las ciencias naturales y la ingeniería con la finalidad de modelar y mejorar procesos. Sobresalen las investigaciones en las que los procesos se centran en el análisis de los datos obtenidos sobre un conjunto de individuos al que se le aplica un tratamiento, por lo que es necesario determinar las condiciones en las cuales los resultados son los mejores en términos de calidad, costos y/o productividad. Cada tratamiento resulta de la combinación de niveles de los factores de investigación, el objetivo es encontrar dicha combinación de estos niveles para los cuales la variable respuesta de interés es óptima en el caso de estudio (Melo *et al.*, 2007).

En la MRS se considera una variable respuesta cuantitativa y , la cual depende de un conjunto de variables independientes cuantitativas x_i ($i = 1, 2, 3, \dots, k$) y parámetros no conocidos λ_m ($m = 1, 2, \dots, l$) (Montgomery, 2005). Así, la relación entre la variable y las variables independientes junto con las desconocidas está dada por una función ζ de la forma:

$$y = \zeta(x_1, \dots, x_k; \lambda_1, \dots, \lambda_l). \quad (15)$$

Experimentalmente el objetivo es encontrar la relación de la variable respuesta y un conjunto de variables observadas de la forma:

$$y = f(\gamma_1, \gamma_2, \dots, \gamma_k) + e. \quad (16)$$

Donde $\gamma_1, \dots, \gamma_k$ son las variables observadas y e es el error, el cual se asume posee una distribución normal $e \sim N(0, \sigma^2)$.

Por lo general la función ζ es desconocida pero no sus parámetros o conocida pero muy compleja para su manejo analítico. Es por esto conveniente que la función ζ se pueda reescribir de forma aproximada con modelos sencillos en las regiones experimentales de interés. Se encuentran típicamente en estas metodologías los modelos de primero y segundo orden, con o sin interacciones entre las variables explicativas medidas. Así, de forma general, la función simplificada ζ es de la forma:

$$\zeta = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^k \beta_{ij} x_i x_j; \quad i < j. \quad (17)$$

Donde:

β_0 : Intercepto.

β_i : Coeficientes de las variables de primer grado

β_{ii} : Coeficientes de variables de segundo grado.

β_{ij} : Coeficientes de las variables en interacción.

x_i : Variables independientes de primer orden.
 x_i^2 : Variables independientes de segundo orden.
 $x_i x_j$: Interacción de variables de primer orden.

El valor de los coeficientes y la significancia de cada uno de ellos es determinado por medio de modelos de regresión usando los datos experimentales con o sin transformaciones, a las cuales se recurre buscando un ajuste superior cuando el modelo con los datos originales no obtuvo un R^2 deseado. Según sea la investigación y sus objetivos se puede recurrir a modelos de orden superior, para la RSM es común que se haga experimentación secuencial en el hallazgo de valores de trabajo óptimos. Generalmente se inicia con un diseño de primer orden y en la cercanía del óptimo se usa un diseño de segundo orden, no es frecuente el uso de diseños de tercer orden o superior ya que se considera que el óptimo será un máximo o un mínimo absoluto.

Para resumir, los supuestos básicos que se tienen en cuenta a la hora de usar la RSM son:

- Existe una estructura de ζ que es muy complicada o desconocida. Las variables de interés generalmente son continuas, aunque esto no debe ser una restricción en su uso.
- La función f puede ser aproximada en una determinada región de estudio por un polinomio de orden bajo.
- Las variables x_1, x_2, \dots, x_k son controladas en el proceso de experimental y medidas con cierto error.

Al ajustar una superficie de respuesta se inquiera:

- Encontrar en un espacio de interés una aproximación confiable que permita realizar predicciones.
- Determinar los valores de las variables independientes que permitan optimizar la variable respuesta objeto de investigación.
- Caracterizar ζ en una región acotada por un intervalo en cada variable x_i .

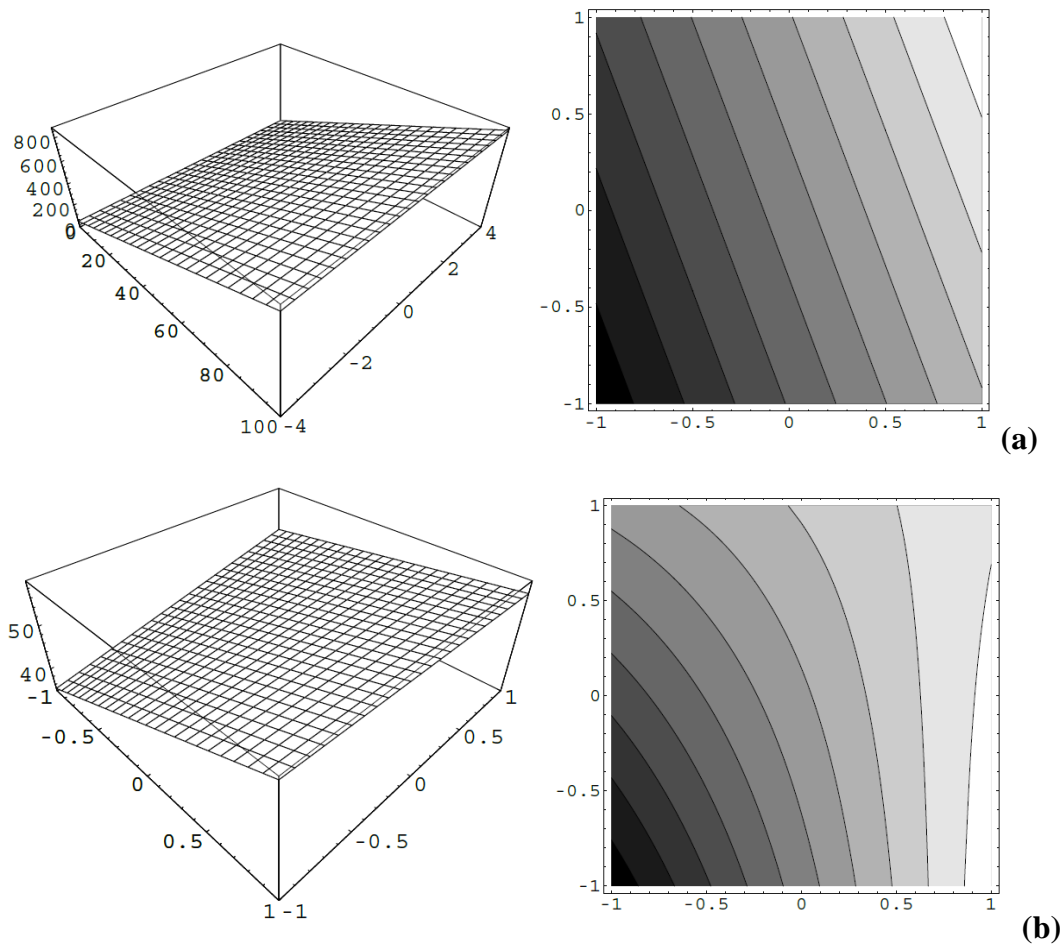


Fig 4. (a) Superficie de respuesta y gráfico de contorno para el modelo de primer orden $\zeta = 50+8x_1+3x_2$, (b) Superficie de respuesta y gráfico de contorno para el modelo de primer orden con interacción $\zeta = 50+8x_1+3x_2-4x_1x_2$. (Melo *et al.*, 2007).

A partir de las ecuaciones de los modelos de regresión se obtienen las superficies de respuesta, que no son más que gráficos de 3 dimensiones donde los ejes x y y toman los valores de las variables independientes (las dos más significativas cuando $k > 2$) y el eje z toma los valores de la variable respuesta. Las superficies de respuesta suelen estar acompañadas convenientemente de un gráfico de *curvas de nivel* o *gráfico de contorno*; esto se debe a que los gráficos tridimensionales representados en el plano pueden presentar dificultades de entendimiento e interpretación dependiendo de la perspectiva elegida para el gráfico, como se aprecia en la **figura 4**.

1. Diseño y construcción del electrolizador

El presente trabajo de investigación es el primer acercamiento del grupo de investigación TESLA a la producción de hidrógeno como el eslabón inicial en el proceso de almacenamiento de energías renovables y electroquímicamente, la implementación de sistemas de electrolito líquido es utilizada para determinar los parámetros de funcionamiento de un sistema que implica reacciones redox para la transformación de la materia, en el caso particular de estudio, la transformación de agua en hidrógeno y oxígeno gaseoso. Como se ha mencionado anteriormente, es común el uso de bases o ácidos según sea el caso, para favorecer el transporte iónico en la solución y consecuentemente alterar el pH de esta. Este hecho es fácilmente deducible a través de la ecuación de Nernst en lo que a energía de activación de la reacción se refiere; además, la temperatura también es un factor explícito que altera el potencial mínimo a aplicar. La interacción de estos factores con los materiales del electrolizador y otros criterios ligados al objetivo principal y específico del proyecto se tuvieron en cuenta para la concepción de este.

El concepto inicial del electrolizador a construir tuvo varias características para tener en cuenta debido a que tenía varios propósitos a cumplir. La finalidad principal del artefacto es netamente experimental, lo cual demanda una construcción que facilite la inspección de los procesos durante el funcionamiento, la durabilidad de los materiales, la flexibilidad en la preparación y montaje de experimentos independientes y primordialmente el costo en general.

Si bien el criterio más importante era obtener un aparato que permitiera experimentar y determinar el desempeño en la producción de hidrógeno en función de diferentes variables influyentes en dicho proceso, también se consideró importante el tamaño, de forma que el proceso fuera ilustrativo y representativo para un uso cotidiano, como lo sería generar una cantidad de gas suficiente para producir una llama. Este criterio impactó en las dimensiones del electrolizador, las cuales, en comparación con celdas de electrólisis convencionales de uso analítico en laboratorio, serían desproporcionadas para su objetivo principal.

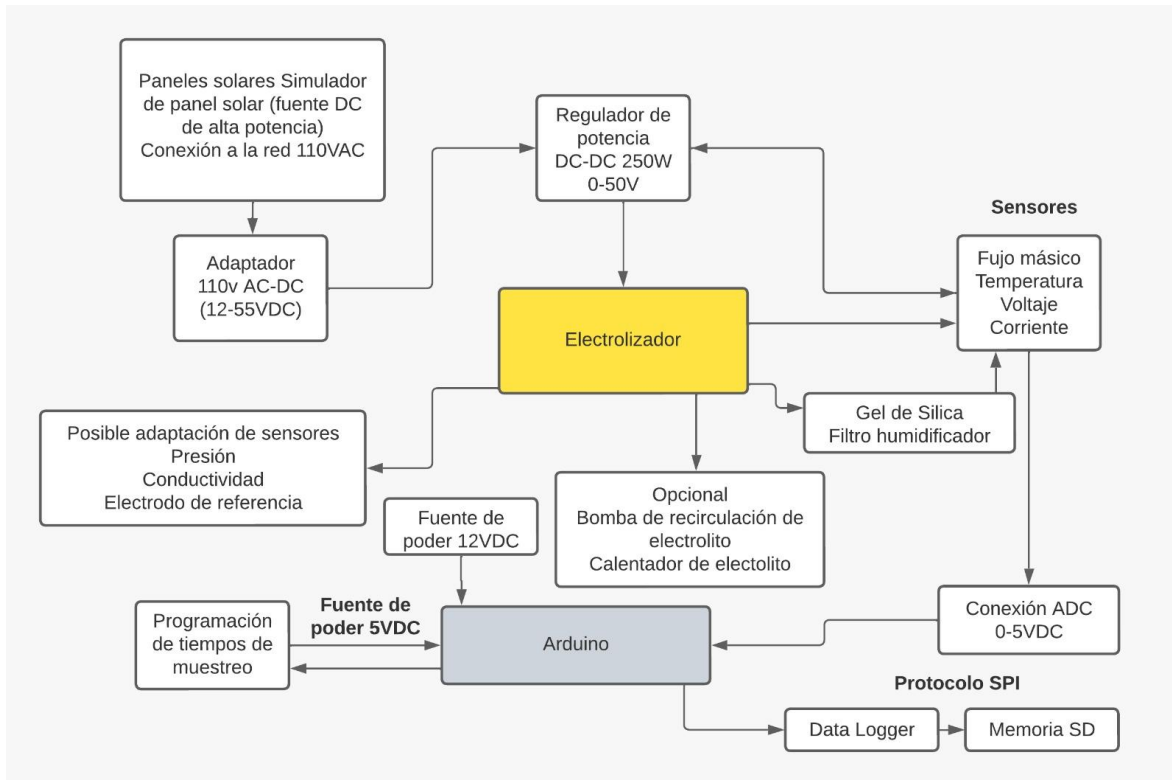


Fig 5. Esquemático general de los periféricos del electrolizador.

En el esquema general del electrolizador se hace un resumen gráfico a modo de diagrama de flujo (**figura 5**) de los elementos que hacen posible en funcionamiento y la obtención de la información requerida para analizar. También se muestran sensores y funciones que pueden ser puestas en marcha para posteriores experimentos.

A continuación, se describen los criterios de elección de materiales, diseño y construcción del electrolizador.

1.1 Materiales

Los materiales utilizados para construir las diferentes partes del electrolizador deben tener ciertas características según su labor. En este caso, el electrolizador de electrolito líquido alcalino sin membrana es constituido por:

- **Contenedor:** El recipiente que contiene el electrolito (o solución de interés) y es aquel en el cual ocurren todas las reacciones deseadas, almacenando permanente o

parcialmente tanto los reactivos como los productos. Debido a la naturaleza corrosiva de las soluciones utilizadas para optimizar el proceso de electrólisis el contenedor debe estar hecho de un material químicamente resistente, impermeable tanto para líquidos como gases, favorablemente translúcido y con el menor costo posible. El material elegido en este caso fue el vidrio común o crudo tipo “float”, ya que posee una alta resistencia a ataques químicos de una gran variedad de compuestos tanto ácidos como básicos, es impermeable, translúcido y de bajo costo. Algunas desventajas son su fragilidad, peso y dificultad para maquinarse. Sin embargo, los aspectos favorables destacan más para el propósito general del dispositivo.

- Accesorios: Dentro de los accesorios se contemplan todas las partes adicionales que facilitan el transporte de gases y líquidos hacia o fuera del electrolizador, conectores de electrodos y demás instrumentos requeridos para la obtención de datos del experimento o modificación de variables controlables. Los accesorios hechos de acero inoxidable de referencia SAE 304 son de fácil obtención y maquinado, y debido a su alto contenido de cromo y níquel posee una alta resistencia a la corrosión. De este material fueron fabricados los racores de conducción de líquidos y gases, en este caso, para el hidrógeno y el oxígeno gaseoso salientes del electrolizador y el sistema opcional de recirculación de electrolito. Debido a que la junta vidrio-metal no garantiza la impermeabilidad y no permite una sujeción ajustada, se empleó el uso de empaques de caucho tanto al interior como al exterior de los puntos de instalación de los accesorios en el electrolizador.

1.2 Diseño mecánico

El contenedor fue diseñado para construirse con láminas de vidrio crudo de calibre 10mm unidas entre sí con un proceso de foto curado el cual le da firmeza y recubierto en las aristas tanto en el interior como en el exterior con silicona. Las dimensiones exteriores del recipiente son de 30cm x 30cm x 23cm lo cual es equivalente a una capacidad volumétrica de 20.7L. En la parte inferior de una de las caras laterales se realizó una abertura de 10mm de diámetro para facilitar la evacuación del contenido del electrolizador de ser necesario o adaptar la bomba de recirculación de electrolito. En la **figura 6a** se ve ilustrado el contenedor.

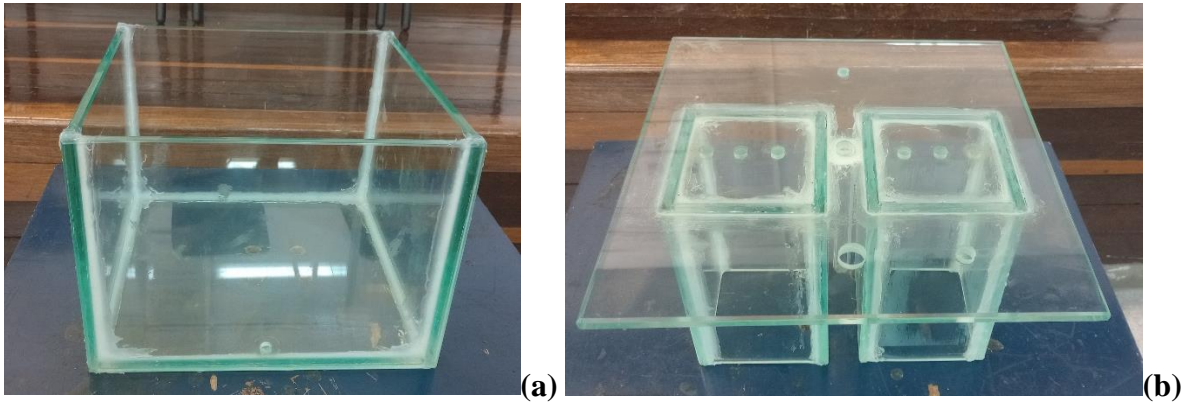


Fig 6. fotografía del electrolizador. **(a)** contenedor, **(b)** cubierta superior.

La separación de los gases generados en el electrolizador propuesto requiere cavidades independientes para ambos electrodos. En este caso, la cubierta superior del electrolizador (**figura 6b**) consta de dos secciones que aíslan los gases generados, la cuales, al sumergirse en el electrolito, evitan la mezcla de ambos gases. Ambas cavidades tienen dimensiones de 10cm x 10cm x 22cm, que equivale a una capacidad volumétrica de 2.2L. estas cavidades, al igual que el resto del electrolizador están hechas de láminas de vidrio calibre 10mm adheridas a la cara inferior de la cubierta superior con un proceso de foto curado y selladas en sus juntas tanto superiores como laterales usando silicona. Al interior de estas cavidades, en la cubierta superior, se realizaron tres perforaciones de 10mm de diámetro las cuales tienen como propósito:

- Ajustar un racor de evacuación del gas generado al interior de cada una de las cavidades (**figura 7a**).
- Ajustar un racor de recobro procedente de la bomba de recirculación del electrolito (opcional) (**figura 7a**).
- Ajustar un tornillo con una perforación pasante que permita cablear los electrodos (al interior de cada una de las cavidades del electrolizador) a la fuente de alimentación (en el exterior del electrolizador) sellando el espacio restante de la perforación pasante con silicona, evitando posibles fugas de gas (**figura 7b**).

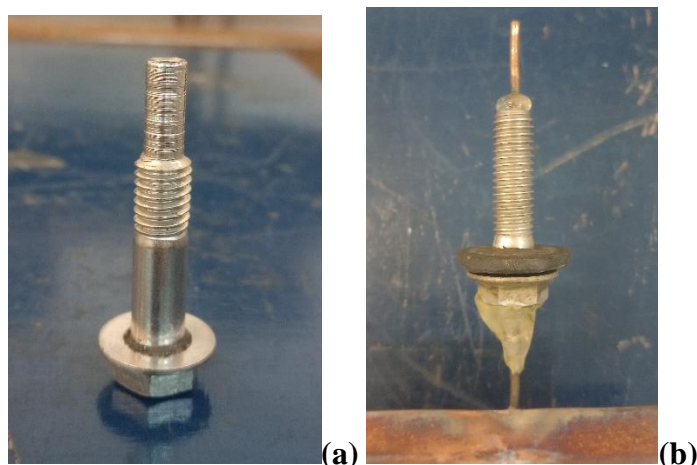


Fig 7. (a) Accesorios para la conducción de gases y electrolito e **(b)** instalación de electrodos

De igual manera, pero fuera de las cavidades se realizaron cuatro perforaciones pasantes de 10mm, dos de 13mm y una de 20mm. Una de las perforaciones de 13mm se encuentra ubicada en medio de las cavidades de los electrodos, esto con el fin de adherir un tubo de ensayo que permitiera sumergir un sensor de temperatura sin tener contacto con el líquido, facilitando la lectura de esta variable sin comprometer la integridad del sensor debido a la capacidad corrosiva de las soluciones utilizadas como electrolito. Las perforaciones restantes fueron pensadas para adecuar sensores que permitan extraer información de variables de interés en experimentos futuros o facilitar la extracción o ingreso de aparatos o soluciones que modifiquen pH, temperatura, conductividad, etc. Tradicionalmente, se pueden utilizar para incorporar electrodos auxiliares y de referencia (calomelanos, Ag/AgCl, SHE), los cuales resultan ser de gran utilidad para determinar los potenciales de electrodo de manera independiente y consecuentemente potenciales de celda. Los archivos digitales del diseño se adjuntan en el **anexo 1**.

1.3 Diseño electrónico

La electrónica uno de los segmentos más importantes del electrolizador. Este tiene dos objetivos principales. El primero es regular la potencia que será entregada al electrolizador. Este primero objetivo contempla el sistema de captación de energía que luego será regulada en voltaje y corriente DC en conexión con los electrodos que se estén empleando. Si bien, la generación de hidrógeno verde está estrictamente ligada a fuentes de energía renovables, como lo es la energía solar fotovoltaica, a nivel experimental y de laboratorio las condiciones de operación de los paneles solares pueden ser simuladas con una fuente de potencia de alta capacidad, la cual dispone el grupo de investigación TESLA (220VDC-

28A). Sin embargo, el uso de un adaptador AC-DC puede ser tenido en cuenta en caso de no disponer de fuentes de voltaje DC con las antes mencionadas. Para la regulación precisa de la potencia entregada al electrolizador se utilizó un regulador de voltaje DC-DC Wuzhi WZ5005, el cual permite un rango de voltaje de alimentación de 6-55VDC y parámetros de salida de 0-50VDC y 0-5A (0-250W), con una precisión de entrega de voltaje de 0.01V y de corriente de 0.001A.

El segundo objetivo está relacionado con el sistema de sensores y adquisición de datos. Como se explicó en la sección anterior, el diseño experimental se basa en la medición de las variables voltaje, corriente, temperatura y flujo de hidrógeno generado. En este punto no se tiene en consideración las variables de tipo de electrolito, concentración y rugosidad debido a que son parámetros establecidos al inicio de los experimentos. A continuación, se explica la metodología de medición, sensores y circuitos elegidos para cada una de las variables:

- Voltaje: Aunque el regulador de potencia posee un visualizador de la diferencia de potencial aplicada al electrolizador, la extracción de esta información desde el dispositivo no fue posible debido al desconocimiento del protocolo de comunicación de la terminal TTL. Por este motivo, se implementó un circuito divisor de voltaje conectado en paralelo con las terminales positivo y negativo del regulador como se muestra en la **figura 8**. Ya que el rango de voltaje que puede entregar el regulador es de 0-50V, las resistencias del circuito divisor de voltaje tienen una relación 10:1 ($R_1 \approx 10R_2$; $R_2 \geq 10K\Omega$), haciendo que el rango de voltaje en R_2 sea de aprox 0-4.5V según la relación de la **ecuación 18**.

$$V_{R2} = V_{reg} \frac{R_2}{R_1 + R_2} \quad (18)$$

Donde:

V_{R2} : Voltaje en la resistencia R_2

V_{reg} : Voltaje regulado

R_1 : Valor de la resistencia 1

R_2 : Valor de la resistencia 2

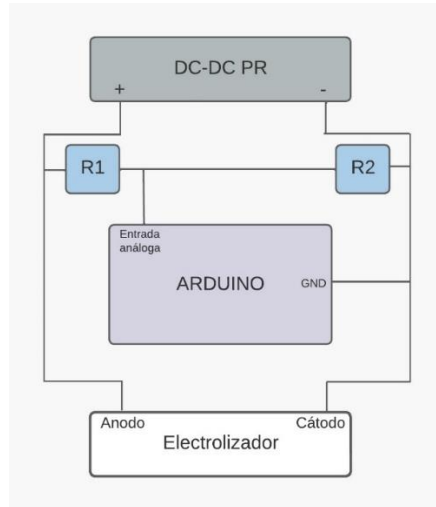


Fig 8. Esquema de conexión del circuito división de voltaje y la tarjeta Arduino.

- **Corriente:** Debido a la imposibilidad de obtener la lectura de corriente directamente del regulador de potencia (de forma similar al voltaje), se usó un sensor de efecto Hall para determinar la magnitud de esta variable. Este módulo se encuentra conectado en serie con el circuito de alimentación del regulador de potencia al electrolizador como se muestra en la **figura 9**. Debido a las dimensiones propuestas para los electrodos en el diseño experimental, los potenciales que se podrían llegar a aplicar y el uso futuro de una mayor área de trabajo de electrodo, este sensor posee un rango de medición de 0-20A.

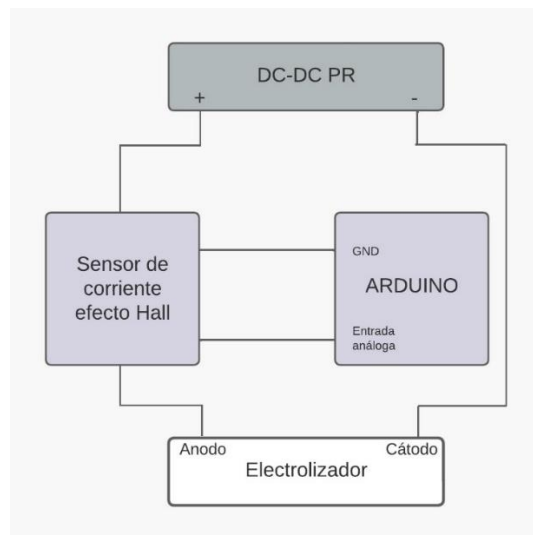


Fig 9. Esquema de conexión de la tarjeta de medición de corriente por efecto Hall y la tarjeta Arduino.

- Flujo de hidrógeno: Se adquirió un medidor de flujo másico OMEGA FMA con una con principio de operación de conductividad térmica, con un rango de medición de 0-1000sccm el cual tiene un puerto de lectura analógica de 0-5V. Estequiométricamente se demostró que una corriente de 1A da lugar a un caudal de aproximadamente 7sccm de hidrógeno, obteniendo así un total de 35sccm con la máxima capacidad del regulador de potencia; que si bien es una magnitud pequeña comparada con la capacidad máxima del equipo de medición, brinda la información necesaria para poner realizar los estudios requeridos. Con el fin de adecuar el gas saliente del electrolizador hacia el sensor, se instaló un filtro de humedad de gel de sílice en el conducto. El esquema de la conexión del medidor de ilustra en la **figura 10**.

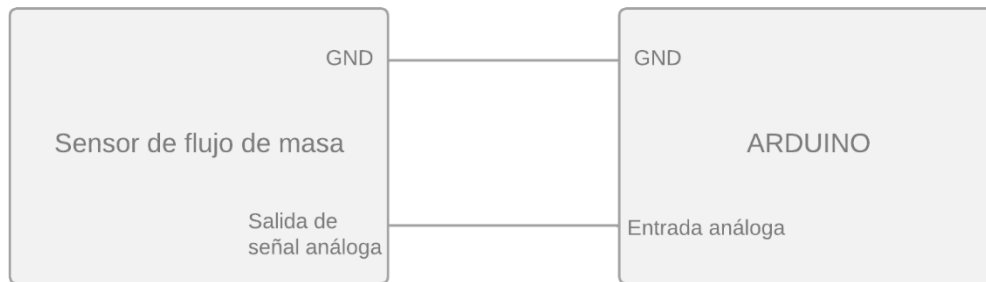


Fig 10. Esquema de conexión del sensor de flojo másico a la tarjeta Arduino.

- Temperatura: La medición de esta variable consta de un sencillo circuito de un termistor de referencia NTC 3950 el cual actúa como elemento pasivo, aumentando o disminuyendo su resistencia de forma inversa a los cambios de temperatura, y una resistencia conectada en serie de 10K Ω entre las terminales GND y +5V de la fuente de alimentación, como se aprecia en la **figura 11**. La capacidad de respuesta del termistor permite tener un rango de medición de -40°C a 150°C, considerando una señal en voltaje analógica en un rango de 0-5V que será procesada en un puerto analógico-digital de la tarjeta de adquisición.

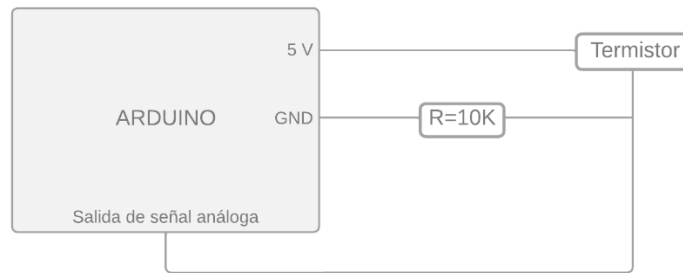


Fig 11. Esquema de conexión del sensor de temperatura a la tarjeta Arduino.

- **Adquisición de datos:** Para el proceso de adquisición de datos y programación de tiempos de muestreo se implementó una tarjeta de desarrollo Arduino Mega (programada en el IDE de la misma marca) la cual puede ser alimentada a través de la red eléctrica usando un adaptador a 12VDC o un regulador de 5VDC. Los sensores y circuitos de lectura se conectan a la tarjeta por medio de los puertos analógicos, los cuales disponen de un módulo ADC de 10 bits para señales de 0-5VDC. Este módulo permite tener una resolución de $5/1024 \approx 5\text{mV}$. Esto, en relación con las señales entrantes, representa una resolución de $\pm 50\text{mV}$ en la medición de voltaje, $\pm 20\text{mA}$ en la medición de corriente, $\pm 1\text{scm}$ en la medición de flujo de hidrógeno y $\pm 0.2^\circ\text{C}$ en la medición de la temperatura. Los datos fueron almacenados en una tarjeta microSD con la ayuda de un “datalogger” el cual se comunicaba con la tarjeta Arduino por medio de protocolo SPI, creando un archivo .TXT el cual posteriormente podía ser cambiado convenientemente a un formato .CSV para su análisis estadístico.

2. Diseño experimental

Propósito del diseño

Ya construido el electrolizador, el paso a seguir es la validación de su funcionamiento evaluando su capacidad de brindar información relevante para un propósito en particular. Si bien este dispositivo brinda la posibilidad de realizar experimentos para extraer datos de un gran número de parámetros electroquímicos de interés académico e industrial, en enfoque general para este trabajo de investigación consiste en la determinación de la generación de hidrógeno y la eficiencia para dos materiales (ánodo y cátodo), que sirven como punto de referencia para próximos experimentos. Dicho esto, los puntos críticos para obtener datos que verdaderamente estén relacionados con la producción del gas y la eficiencia en el proceso están en la elección de las variables a medir y la metodología de ejecución del diseño. Las etapas de este proceso se ilustran en la **figura 12**.

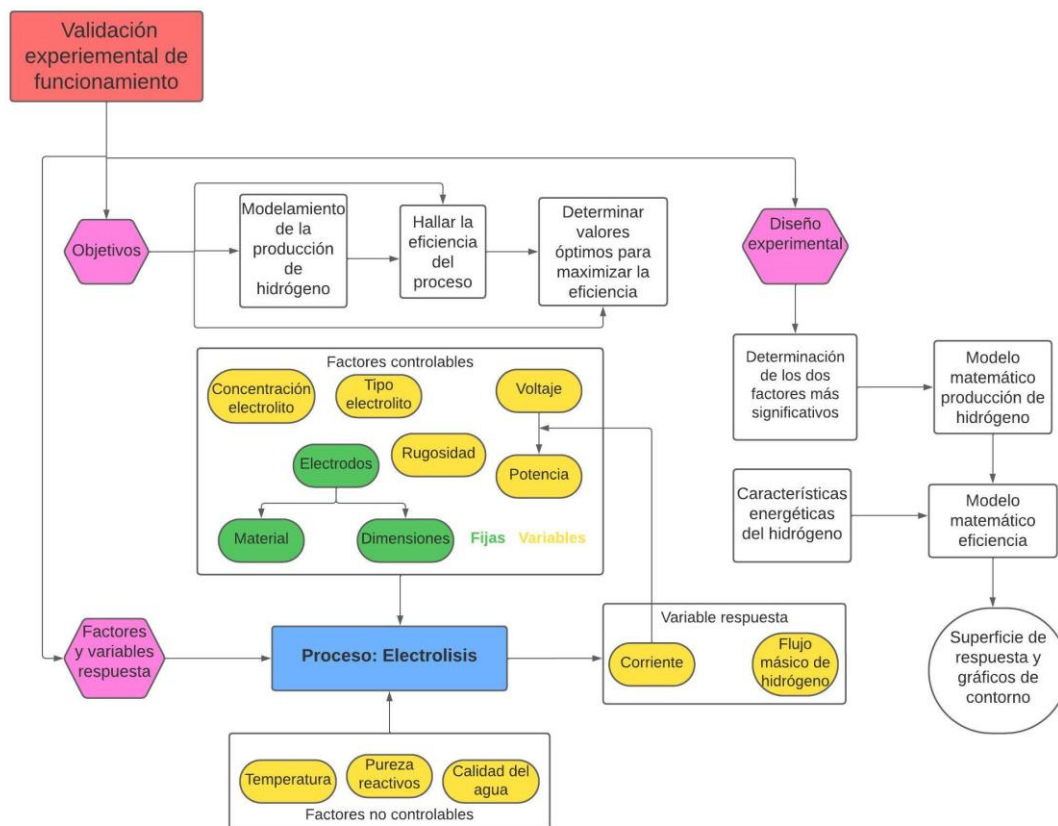


Fig 12. Esquema de etapas experimentales.

El propósito principal del diseño del experimento está en desarrollar un modelo matemático que permita predecir el comportamiento de la generación de hidrógeno y su eficiencia en un rango determinado de valores de las variables más significativas para este objetivo. El modelo matemático se obtendrá y se modelará para la configuración del experimento con mejor desempeño desde el punto de vista de eficiencia, aplicando la Metodología de Superficie de Respuesta o RSM (Garimella *et al.*, 2019; Chee *et al.*, 2022; Özgür & Mert, 2022; Nasser *et al.*, 2021). Además, a dicha configuración y a dos variaciones en potencia, se le realizará un análisis temporal con el objetivo de observar la evolución de la generación de hidrógeno y su eficiencia en un periodo de aproximadamente tres días de trabajo continuo.

2.1 Variables

Potencia

Como se indicó anteriormente, el objetivo del está enfocado en el modelamiento de la producción de hidrógeno (flujo) junto con su eficiencia energética. En relación con las ecuaciones Nernst y de Butler-Volmer, las cuales rigen tanto las energías de activación como la relación corriente-sobrepotencial en los procesos electroquímicos de oxidoreducción, podemos encontrar tanto explícita como implícitamente los aspectos influyentes en las reacciones de interés.

En primera instancia, el hidrógeno molecular generado en la reacción catódica de reducción de los iones H^+ será directamente proporcional al flujo electrónico proveniente de la reacción anódica de oxidación de los iones OH^- . (indicar las reacciones). La magnitud de este flujo electrónico depende principalmente del voltaje aplicado entre los electrodos, el cual en circunstancias de movimiento de cargas debe ser superior al potencial mínimo de celda (sobrepotencial). Como se pudo apreciar en los diagramas de Pourbaix (Pourbaix, 1974) para el agua pura, la favorabilidad de generación de hidrógeno está ligada a los potenciales inferiores a $\sim 0V$ ($pH = 0$) y $\sim -0.8V$ ($pH = 14$), de esta forma, un aumento en la concentración de iones OH^- significa un aumento de iones disponibles para ser oxidados y por consiguiente un aumento en la corriente disponible para reducir los iones H^+ . Con este análisis se pueden resaltar las variables más relevantes en el proceso: Voltaje, corriente, tipo de electrolito y concentración de electrolito.

La eficiencia energética por su parte está ligada a la cantidad de energía eléctrica entrante al electrolizador y la cantidad (masa o volumen) de gas generado. Para una eficiencia del 100%, dicha relación masa-energía está establecida termodinámicamente como $120MJ/Kg_{H_2}$, la cual para condiciones estándar puede ser expresada temporalmente como

0.163W/sccm_{H2}. La potencia eléctrica entregada al electrolizador puede ser calculada por medio de la **ecuación 19**.

$$P = VI \quad (19)$$

Donde:

P = potencia eléctrica

V = voltaje

I = corriente eléctrica

Y, acorde al tipo de datos entregados por los sensores, para facilitar el cálculo de la eficiencia y gracias a la relación entre la potencia y el flujo mencionado anteriormente, la eficiencia energética del proceso puede ser calculada como:

$$\eta = \frac{Q_{H_2}}{6.134P} 100\% \quad (20)$$

Donde:

η = Eficiencia energética

Q_{H_2} = Flujo de hidrógeno gaseoso

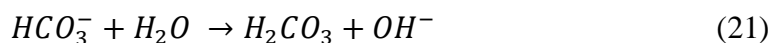
P = potencia eléctrica

El coeficiente 6.134 sería la pendiente de la recta que pasa por el origen en el plano en el cual existe la función $Q_{H_2} = f(P)$, indicando los puntos de producción con un 100% de eficiencia. De esta forma está claro que la potencia y por ende el voltaje y la corriente son variables que deben ser medidas en el proceso y, dado que la corriente estará relacionada con la concentración de electrolito, el comportamiento del flujo de hidrógeno puede expresarse como una variable dependiente de las variables P y c, es decir $Q_{H_2} = f(P,c)$.

Electrolito y concentración

Si el objetivo es aumentar la cantidad de iones OH^- , es claro que se debe proceder usando un electrolito alcalino y, para tener compuestos con comportamientos diferentes en solución, se eligió el hidróxido de potasio y el bicarbonato de sodio. Por su parte, el KOH es una base fuerte con una alta solubilidad en agua (~1190g/L) lo que permite disociar completamente grandes cantidades de la base y por ende obtener altas concentraciones de iones K^+ y OH^- a temperatura ambiente. A partir de dicha concentración se puede modificar

el pH en un rango de 7-14 según se requiera. En contraste, el NaHCO_3 es un compuesto anfótero y sus soluciones acuosas son ligeramente alcalinas gracias a la formación de ácido carbónico y iones OH^- como lo indica la **ecuación 21**, alcanzando un pH en su punto de saturación ($\sim 96\text{g/L}$ $_{20^\circ\text{C}}$) de aproximadamente 8.3.



También se incluyó como electrolito soluciones de NaCl debido al actual interés en realizar la electrolisis directamente del agua de mar. Si bien no se espera un alto rendimiento en la evolución temporal de la producción de hidrógeno en el tiempo, será de utilidad para revisar los efectos de la acción corrosiva de los iones cloruro y cómo se manifiestan en el electrodo y en la solución del electrolito.

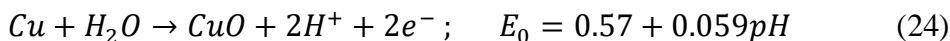
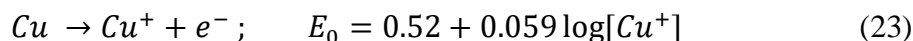
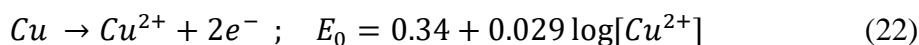
Electrodos

Los electrodos para los experimentos fueron seleccionados para ser un punto de referencia de proyectos futuros. Como se mencionó en secciones anteriores, los criterios de selección se basan en la accesibilidad a los materiales desde el punto de vista económico y comercial y su desempeño frente al tipo de reacciones que tienen lugar según sea el caso de cada electrodo. En el caso de cátodo se eligió cobre electrolítico y para el ánodo acero inoxidable SAE 316L. A continuación, se hace una recopilación de características de interés de cada material.

Cobre

Es un metal ampliamente utilizado a través de la historia, principalmente reconocido por su ductilidad y su alta conductividad eléctrica y térmica. Es abundante y se encuentra fácilmente en el comercio con un alto grado de pureza. El comportamiento electroquímico en inmerso en soluciones acuosas fue estudiado por M. Pourbaix, N. de Zoubov y C. Vanleugenhaghe en el texto "*Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions*" originalmente escrito en 1938 y con una segunda edición en inglés de 1974 (Pourbaix, 1974).

El cobre tiene un comportamiento similar a los metales nobles a excepción de eventos en los cuales interactúa con ciertos tipos de sustancias. El cobre no se corroe con sustancias libres de agentes oxidantes y, por el contrario, lo hace en soluciones con presencia de ácidos y bases fuertes. En presencia de soluciones con un pH neutro o ligeramente alcalino el metal se pasiva, generando una capa protectora de óxido de cobre. También, es posible evitar la corrosión de este metal, aun en presencia de ácidos y bases fuertes, aplicando un potencial de +0.1V para soluciones con pH cercanos a 0 y de -0.6V para soluciones con pH cercanos a 14. El agua sin oxígeno disuelto no corroe el cobre en lo absoluto. En el caso de haberlo, este genera una capa de óxidos con un color que varía entre verde y café y en el caso de exposiciones prolongadas dicha capa se torna negra. Las condiciones bajo las cuales esta capa protege o no el metal de seguir siendo oxidado en capas interiores son muy variables.



Las reacciones descritas en las **ecuaciones 22, 23, 24 y 25** muestran procesos de oxidación del cobre. Siendo posible encontrar los iones Cu^{2+} y Cu^{+} en fase acuosa y los óxidos de cobre I y II en fase solida parcialmente disueltos en el electrolito además de la formación de hidróxido de cobre $\text{Cu}(\text{OH})_2$ a partir de iones HCuO_2^{-} presentes en la región de formación del óxido de cobre II como se puede apreciar en la **figura 13**.

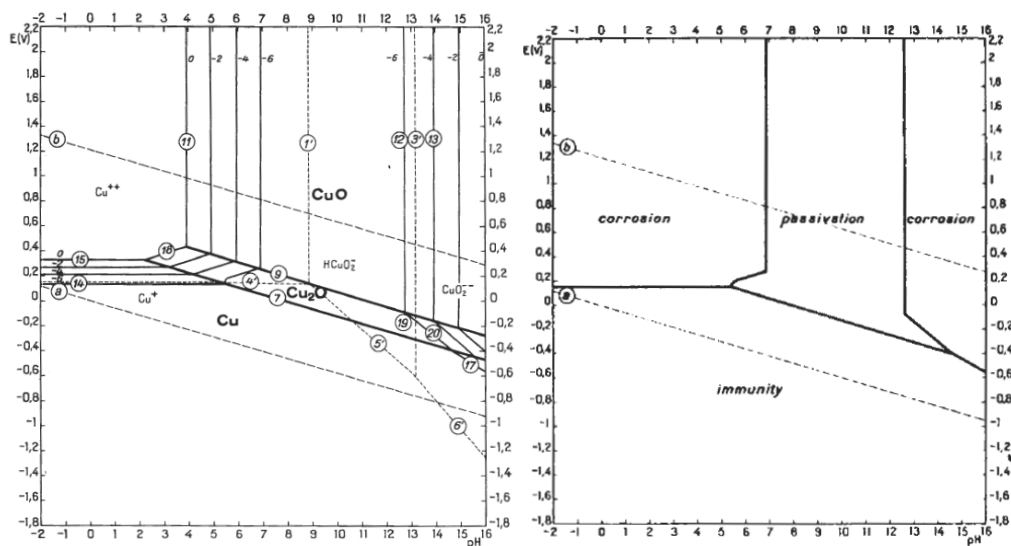


Fig 13. Diagramas de Pourbaix para el sistema cobre-agua a 25°C, considerando Cu, Cu₂O y CuO como sustancias sólidas (izquierda), dominios de inmunidad, pasivación y corrosión (derecha) (Pourbaix, 1974).

En un proceso de electrolisis prolongado usando electrodos de cobre, estas reacciones deben ser tenidas en cuenta ya que gradualmente se encontrará dicho metal disuelto en la solución y, además, como producto de esto podría generarse hidrógeno gaseoso el cual se redujo gracias a los electrones del metal propiamente y no con los electrones provenientes de la OER. Creando un desbalance en la relación corriente-flujo másico obtenida en la **ecuación 13**.

Acero inoxidable SAE 316L

Este es uno de los aceros inoxidables austeníticos más utilizados en la industria por sus particulares propiedades anticorrosivas frente a sustancias cloradas y ácidos fuertes como el ácido sulfúrico, incluso superiores que el 304. Sus constituyentes primarios además del hierro son el cromo, el níquel y el molibdeno en porcentajes del 16-18%, 10-12% y 2-3% respectivamente. Este último el responsable de su excelente estabilidad química. En la literatura, el potencial de corrosión varía entre los -20mV y los -430mV frente al electrodo estándar de calomelanos (Ropital, 2007).

Al ser polarizado anódicamente en soluciones básicas este material tiene un buen desempeño en la generación de oxígeno y sin evidenciar corrosión en ciclos de trabajo superiores a 24 horas. Sin embargo, para concentraciones altas de cloruros disminuye la producción de oxígeno y se hace evidente el proceso corrosivo por picadura el cual se acelera al aumentar el potencial anódico.



Fig 14. Fotografía de los electrodos utilizados

2.2 Metodología

Con el fin de obtener un flujo de hidrógeno apreciable por el sensor se determinó construir electrodos con láminas de cobre electrolítico y acero inoxidable SAE 316L disponibles en el comercio local. Cada una de estas placas rectangulares con dimensiones de 15cm x 8cm x 0.09cm. El área efectiva de trabajo (área sumergida en el electrolito) es de 13.5cm x 8cm x 0.09cm ($\sim 216\text{cm}^2$), empleando un total de 14L de electrolito en cada uno de los experimentos. Cada uno de los electrodos fue ubicado en su respectiva cavidad, con una separación de 10cm lineales uno del otro.

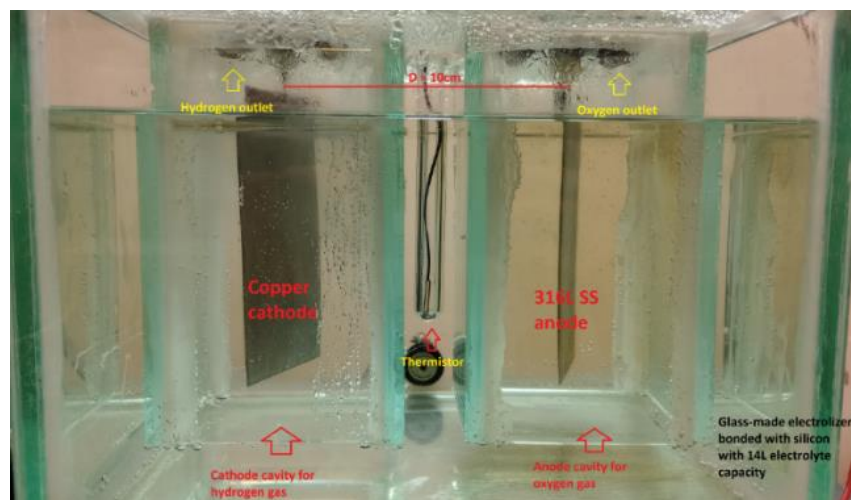


Fig 15. Vista lateral del electrolizador.

Se ejecutaron los experimentos usando dos acabados superficiales para los electrodos: “liso”, obtenido con un proceso de pulido mecánico usando lijas #150 y “rugoso” aplicando un proceso de *sandblasting*.

Se recurrió a químicas locales para la adquisición de hidróxido de potasio al 90% de pureza y bicarbonato de sodio grado USP al igual que el cloruro de sodio. Para cada uno de los electrolitos elegidos se elaboraron soluciones de 0.25, 0.5, 0.75 y 1M, utilizando agua del servicio de acueducto local que, para la fecha, tenía características fisicoquímicas

Se realizó un barrido de voltaje discreto a un ritmo de 500mV/min comenzando desde el voltaje 0V de la fuente reguladora de potencia y haciendo una toma de los valores de voltaje, corriente, temperatura y flujo de hidrógeno cada 5 segundos, hasta alcanzar la capacidad de corriente máxima de la fuente o llegar a un valor de 20V. Luego se realizó un promedio de los valores de cada variable para lapsos de tiempo de un minuto. Finalizados los experimentos se estableció que el rango de potencia de interés a analizar iniciaba en aquel valor para el cual el sensor de flujo de hidrógeno registraba el mínimo valor a medir según su resolución y finalizaba en 20W. Estas condiciones aseguraron que se tuviera datos en todo el rango de potencia para los diferentes electrolitos.

Tabla 2. Parámetros del diseño experimental.

Tipo	Variable	Valor, Niveles
Variable independiente continua	Voltaje	0-20V, 500mV/min
	Concentración electrolito	0.25, 0.5, 0.75, 1 [M]
Variable independiente categorica	Electrolito	KOH, NaCl, NaHCO ₃
	Rugosidad	Liso, Rugoso
Parámetros constantes	Material electrodos	Cobre electrolítico (cátodo), Acero inoxidable SAE 316L (ánodo)
	Dimensiones electrodos	15x8x0.09 [cm] (total), 13.5x8x0.09 [cm] (inmerso)
Variables dependientes continuas	Flujo de hidrógeno	[sccm]
	Corriente eléctrica	[A]

Tabla 3. Diseño experimental propuesto.

Concentration (M)	Power (VxI)	time (min)				
		1	2	3	...	T
0.25	P ₁	Q ₁	-	-	...	-
	P ₂	-	Q ₂	-	...	-
	P ₃	-	-	Q ₃	...	-

	-
	P _i	-	-	-	-	Q _i
0.5	P ₁	Q ₁	-	-	...	-
	P ₂	-	Q ₂	-	...	-
	P ₃	-	-	Q ₃	...	-
	-
	P _j	-	-	-	-	Q _j
0.75	P ₁	Q ₁	-	-	...	-
	P ₂	-	Q ₂	-	...	-
	P ₃	-	-	Q ₃	...	-
	-
	P _k	-	-	-	-	Q _k
1	P ₁	Q ₁	-	-	...	-
	P ₂	-	Q ₂	-	...	-
	P ₃	-	-	Q ₃	...	-
	-
	P _l	-	-	-	-	Q _l

Con este experimento es posible determinar la eficiencia energética de cada sistema de electrólisis a partir de la relación Flujo-potencia establecida por la **ecuación 20** para condiciones de trabajo en rangos de tiempo contemplados en el rango (t_0, t) donde $t_0 = 0$ y t estaría definido por la rapidez de aumento de la corriente en función del potencial, con un valor máximo de 40min para la velocidad de barrido de voltaje elegida.

Obtenidos los resultados de todos los experimentos (tratamientos), se identificará el tipo de electrolito, concentración y potencia de trabajo con la cual el sistema se aproxima más al rendimiento óptimo relativo a la capacidad calorífica inferior del gas.

Finalmente se evaluará la evolución temporal de la eficiencia para el punto óptimo de trabajo encontrado previamente junto con dos variaciones de dicho experimento alterando la potencia inicial entregada (7.8W, 11W, 18W). Cada experimento tuvo una duración de 70 horas.

3 Resultados experimentales

Luego de la ejecución de los experimentos y la recopilación de los datos, se procedió a hacer el tratamiento de estos utilizando el software de análisis estadístico R. Se utilizó un código que se encargaba de calcular los promedios por minuto de las variables medidas y obtener los gráficos de interés para llevar a cabo una inspección visual del comportamiento de dichas variables. Este proceso se describe en la **figura 16**. Los datos obtenidos producto de este trabajo se encuentran en el **anexo 2**. A continuación, se analizan los tres aspectos más relevantes relacionadas con los objetivos principales del presente trabajo: Comportamiento del flujo de hidrógeno y la eficiencia. Además, se hacen observaciones sobre comportamientos particulares de las variables respuesta respecto a los fenómenos electroquímicos que se han explicado anteriormente en este trabajo.

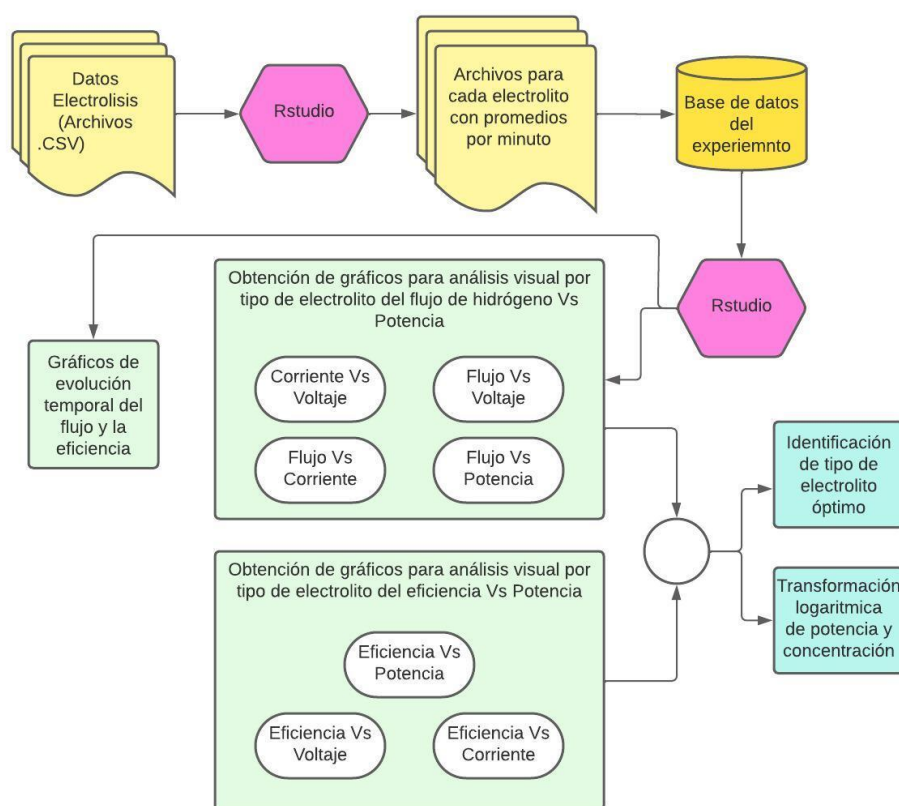


Fig 16. Etapas de procesamiento de datos y obtención de gráficos.

3.1 Relación flujo de hidrógeno-potencia

En esta sección se analizan de forma independiente para cada tipo de electrolito el relacionamiento de la potencia y el flujo de hidrógeno, apoyado con análisis en paralelo de la relación corriente-voltaje, flujo-voltaje y flujo-corriente.

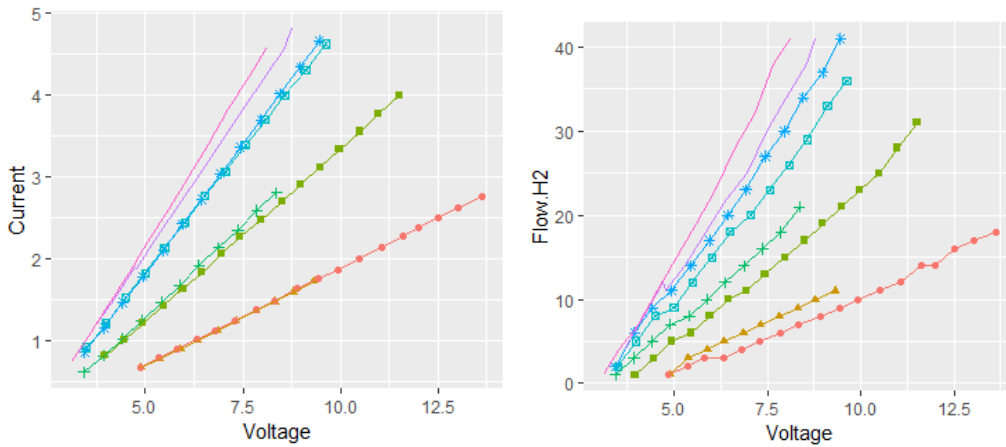
KOH

De la **figura 17**, podemos observar una relación entre la producción de hidrógeno y la potencia de tipo creciente, sin embargo a medida que aumenta la potencia la velocidad de crecimiento de la producción de hidrógeno disminuye en el rango analizado. De forma similar, a medida que la concentración del electrolito aumenta, el flujo de hidrógeno también lo hace y coincidencialmente, dicha velocidad de crecimiento también disminuye con el aumento de la concentración a un punto tal de que la diferencia de flujos para concentraciones de 0.75M y 1M a lo largo de los valores de potencia es más o menos 1sccm. Este comportamiento es típico de funciones logarítmicas en las cual es se espera que, a medida que la abscisa aumenta, la ordenada se estabiliza. Por esta razón, sería correcto considerar que el flujo de hidrógeno es proporcional al logaritmo de la potencia y la concentración del electrolito es decir:

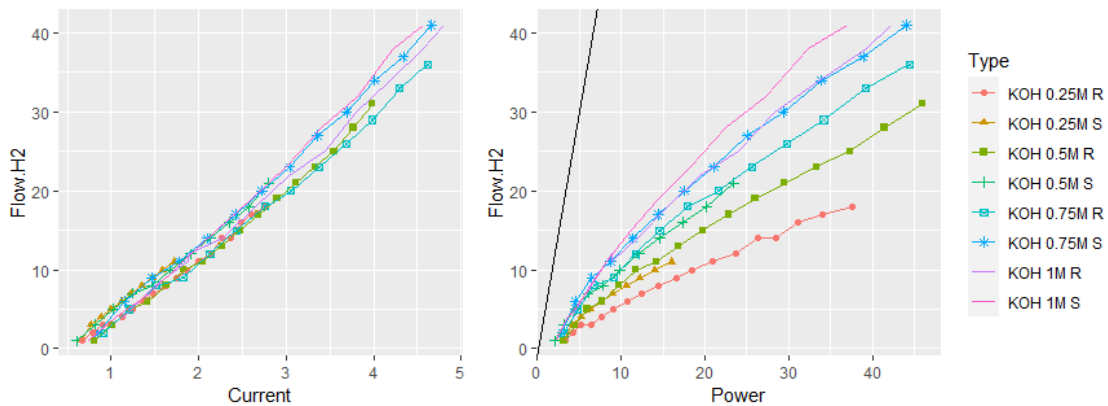
$$Q_{H_2} \sim \ln(P) \quad (26)$$

$$Q_{H_2} \sim \ln(c) \quad (27)$$

Respecto a la relación entre el potencial y la corriente puede apreciarse una relación lineal la cual no se ve alterada en el rango de voltaje aplicado. Sería correcto decir, según las regiones de las curvas densidad de corriente-potencial, que se está operando en la región de trabajo mixta y la región de activación fue ignorada debido a que el flujo generado en ella era muy pequeño para ser detectado por el sensor.



(a)-(b)



(c)-(d)

Fig 17. (a) Gráfico de Corriente [A] Vs Voltaje [V], (b) Gráfico de Flujo de hidrógeno [sccm] Vs Voltaje [V], (c) Gráfico de Flujo de hidrógeno [sccm] Vs Corriente [A], (d) Gráfico de Flujo de hidrógeno [sccm] Vs Potencia [W], usando como electrolito soluciones con cuatro diferentes concentraciones de KOH para textura de electrodo lisa (S) y rugosa (R).

Respecto a las curvas que relacionan el flujo de hidrógeno con el voltaje y la corriente se puede apreciar una ligera curvatura que indica un aumento en el flujo a medida que aumenta el voltaje y por consiguiente la corriente. A pesar de que secciones anteriores se determinó que el flujo de hidrógeno dependía directamente de la corriente eléctrica con una relación ideal aproximada de 7sccm/A , este hidrógeno es generado debido exclusivamente al aporte de electrones procedentes de la reacción de oxidación del oxígeno. Esto indica que, a medida que se aumenta el potencial hay un aporte electrónico de los átomos que conforman la superficie del cátodo y dicho desplazamiento de electrones si bien tiene relación con el potencial, la causalidad no es directamente dicho trabajo realizado en el circuito que incluye la fuente de potencia externa. Por este motivo, hay una porción del flujo obtenido que para estudios posteriores debe tener una corrección debido a que procede

directamente del metal, siguiendo las reacciones descritas en **las ecuaciones 22, 23, 24 y 25**. Este hecho tiene como consecuencia el aumento de la concentración de iones de cobre en el electrolito si se consideran las **reacciones 22 y 23**. Sin embargo, la presencia de iones Cu^{2+} en la solución implicaría un cambio de color con tonalidades azules, evento que no sucede. En su lugar hay un progresivo oscurecimiento del electrodo el cual estaría relacionado con la formación de óxidos de cobre I y II como se describe en las **ecuaciones 24 y 25**, reacciones que tienen como subproductos protones y electrones que reaccionarían posteriormente generando el hidrógeno adicional. Este fenómeno genera un error en la determinación de la eficiencia del proceso respecto a la energía suministrada determinada a partir de la potencia.

La línea recta de color negro presente en las **figuras 17d, 19d y 20d**, Es aquella descrita por la relación en la **ecuación 20** y es sencillo determinar por simple inspección que el mejor desempeño en la producción de hidrógeno es alcanzado utilizando soluciones de KOH como electrolito, principalmente aquellas con mayor concentración, alcanzando 40sccm a 35W para la configuración 1M con electrodo liso.

Respecto a los efectos de la variable rugosidad, se puede notar que los cambios más significativos están relacionados con aquellos que incluyen al flujo de hidrógeno a diferencia el voltaje y la corriente donde ambos tipos de rugosidad aplicados para una misma concentración y un mismo valor de voltaje son prácticamente invariantes. Esto hace que, para la finalidad de este trabajo esta variable pase a un segundo plano teniendo relevancia en los procesos de absorción y desorción de hidrógeno relacionados con la transferencia de electrones en la interfaz electrodo electrolito y la formación de las burbujas debido al acople de protones parcialmente reducidos formando las moléculas de atómicas que componen el gas. Bajo este supuesto, se puede decir que las superficies irregulares favorecen los procesos de transferencia de carga debido al efecto punta y las superficies lisas favorecen los procesos de formación de burbujas de los gases deseados en cada electrodo.

NaCl

En la ejecución del experimento utilizando cloruro de sodio se presencié un evento bastante particular en el ánodo con la ausencia de generación de algún tipo de gas. En su lugar, Se observó un rápido efecto de corrosión en la superficie del electrodo de tipo picadura junto con el desprendimiento de material en forma de una fase acuosa color verde claro (ver **figura 18**), más densa que el electrolito inicial que, conforme avanzaba el experimento se tornaba color café opaco. Este fenómeno ocurría de forma más veloz a medida que sea aumentaba el potencial o la concentración del electrolito.

Apreciar que, similar al hidróxido de potasio, la relación entre la corriente y el voltaje sigue siendo lineal y no hay diferencia alguna entre electrodos lisos y rugosos para las mismas concentraciones. También, en cuanto a la relación del flujo respecto al voltaje y la corriente, vemos un ligero incremento del valor esperado del flujo a medida que aumenta el potencial aplicado entre los electrodos, Obteniendo flujos pico de 32sccm a con corrientes de 4A (~13V) cuando se debería obtener aproximadamente 28sccm del aporte electrónico de las reacciones de oxidación del oxígeno, que bajo los parámetros de operación, compiten con las reacciones de oxidación del cloro.



(a)



(b)

Fig 18. (a) Imagen del electrodo de acero inoxidable 316L siendo polarizado anódicamente en una solución de 0.5M de NaCl. Se puede apreciar la ausencia de formación de gases en la superficie del metal y el desprendimiento de material a modo de bruma color verde producto del efecto corrosivo de los iones Cl^- . **(b)** Marcas de corrosión por picadura dejadas en el electrodo luego del ciclo de trabajo descrito en el diseño experimental.

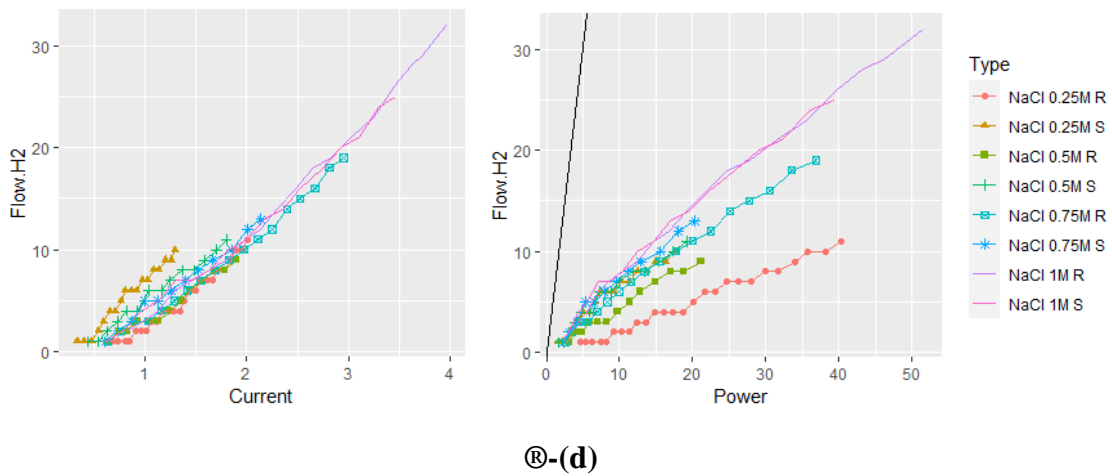
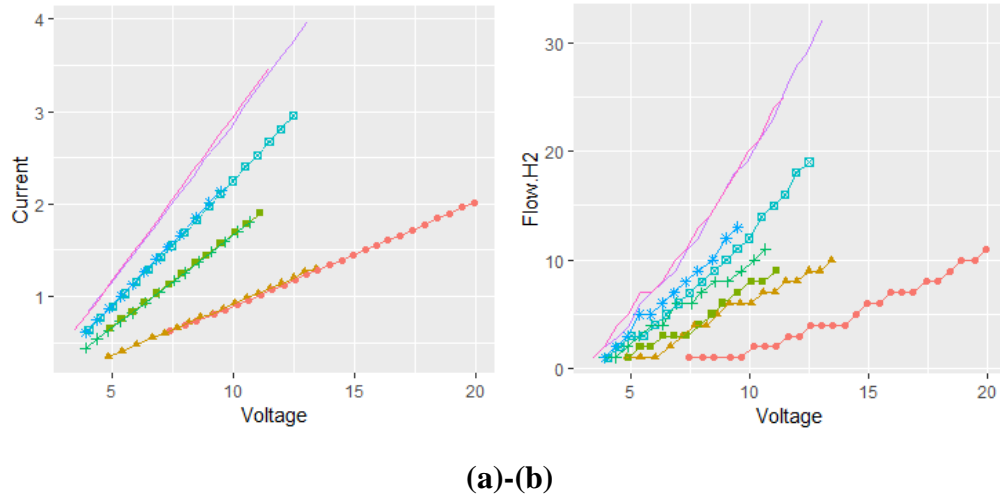


Fig 19. (a) Gráfico de Corriente [A] Vs Voltaje [V], (b) Gráfico de Flujo de hidrógeno [sccm] Vs Voltaje [V], (c) Gráfico de Flujo de hidrógeno [sccm] Vs Corriente [A], (d) Gráfico de Flujo de hidrógeno [sccm] Vs Potencia [W], usando como electrolito soluciones con cuatro diferentes concentraciones de NaCl para textura de electrodo lisa (S) y rugosa ®.

Para este electrolito también se puede observar una relación flujo-potencia y flujo-concentración de tipo logarítmica, con un flujo máximo registrado de 32sccm a 50W, mostrando un desempeño inferior al KOH.

NaHCO₃

En cuanto a la relación corriente voltaje para este electrolito se observa exactamente la misma relación lineal que los cargos anteriores. En este caso, se añadieron valores para los

cuales el flujo era cero debido a la lenta respuesta del sistema para producir un flujo medible.

Para este electrolito tampoco hubo excepción en el aumento del flujo respecto al valor esperado a medida que aumentaba el valor del potencial aplicado, obteniendo 30sccm a 3.5A (~20V) cuando se esperaban aproximadamente 25sccm. Además, se puede observar que el comportamiento del flujo en función de la potencia también obedece un comportamiento logarítmico respecto a las variables potencia y concentración.

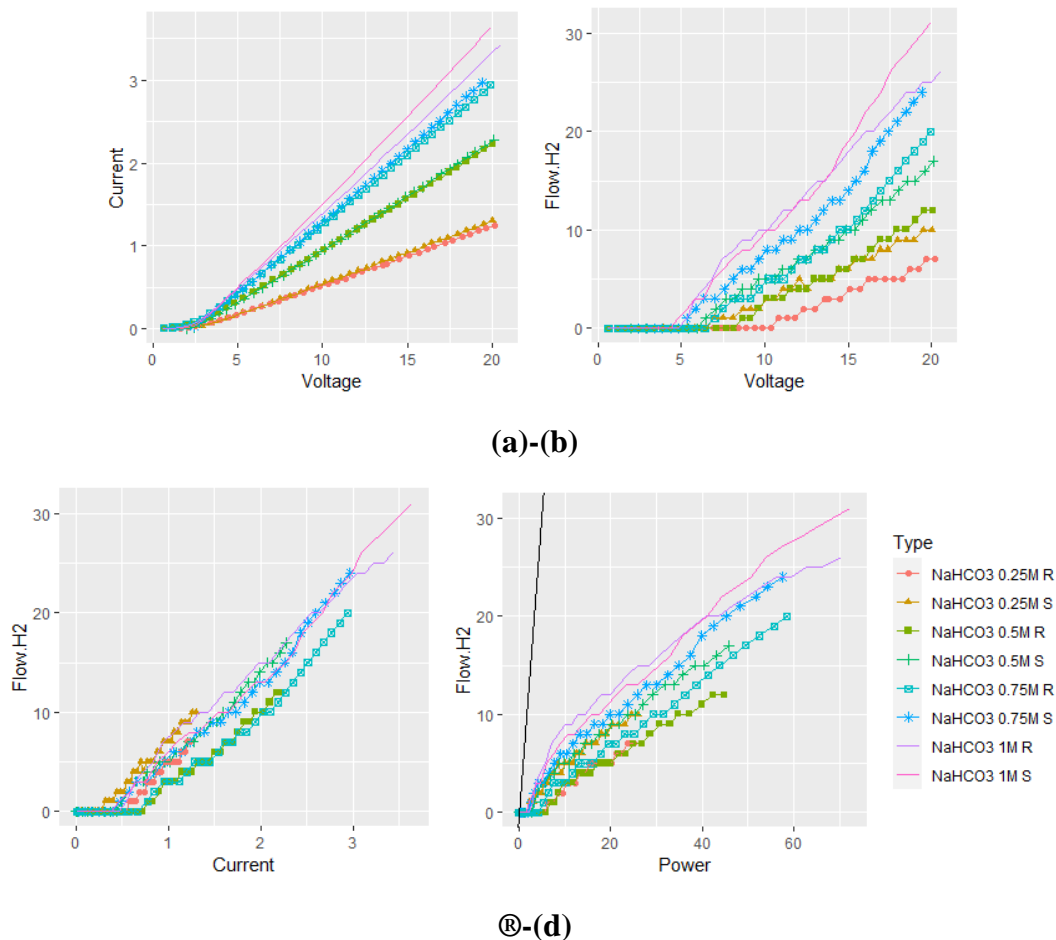


Fig 20. (a) Gráfico de Corriente [A] Vs Voltaje [V], (b) Gráfico de Flujo de hidrógeno [sccm] Vs Voltaje [V], (c) Gráfico de Flujo de hidrógeno [sccm] Vs Corriente [A], (d) Gráfico de Flujo de hidrógeno [sccm] Vs Potencia [W], usando como electrolito soluciones con cuatro diferentes concentraciones de NaHCO_3 para textura de electrodo lisa (S) y rugosa @.

El desempeño más bajo de los 3 electrolitos con los cuales de trabajo fue el del bicarbonato de sodio, alcanzando una producción de 30sccm a 70W.

3.2 Relación eficiencia energética-potencia

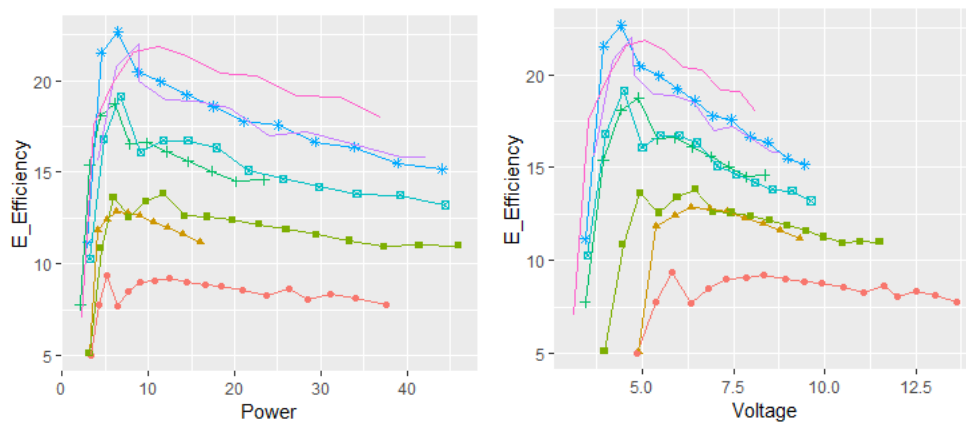
A continuación, las curvas de las eficiencias energéticas discretas fueron obtenidas aplicando la relación de la **ecuación 20**, en la que, a partir de la capacidad calorífica inferior para el hidrógeno se establece una relación entre el flujo obtenido en función de la potencia aplicada. En particular, las eficiencias alcanzadas son para periodos de operación del electrolizador en condiciones iniciales de concentración de electrolito, las cuales, según las observaciones realizadas son las óptimas.

Desde un principio factores como la distancia entre los electrodos, la presión y la temperatura del electrolito hacen que la máxima eficiencia alcanzable se encuentre muy por debajo de las eficiencias reportadas en la literatura, como se pudo apreciar en la **Tabla 1** y hay que tener presente que las eficiencias calculadas dependen de muchos factores que no fueron tenidos en cuenta en este trabajo y, por este motivo, la explicación de los valores obtenidos no puede llevarse a cabo en su totalidad. Sin embargo, se pueden hacer observaciones sobre qué factores no tenidos en cuenta pudieron ser influyentes. Algunos de estos factores son las pérdidas de energía en forma de calor, principalmente por efecto Joule debido a la corriente eléctrica en los metales de los cuales los electrodos están contruidos (principalmente el acero inoxidable) y las líneas de conexión desde y hacia la fuente de poder externa. También se debe considerar qué parte de la energía se pierde debido a la resistencia óhmica del electrolito.

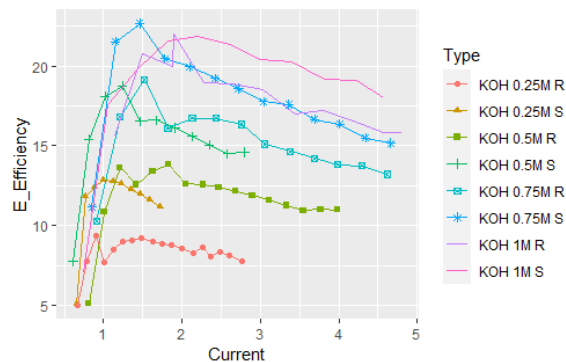
KOH

A diferencia de lo que se puede llegar a creer solo observando la gráfica de flujo-potencia, en el caso del hidróxido de potasio vemos que el comportamiento de la eficiencia aumenta rápidamente luego de superar el potencial requerido para que se lleve a cabo la electrólisis del agua con una pequeña franja de voltaje hasta tal punto que se tiene un flujo apreciable, necesitando un potencial de aproximadamente 3.5V para tener plena capacidad de superar la inercia de los iones en solución. La eficiencia máxima registrada es de aproximadamente 23% aplicando un potencial entre los 4.5-5V con una corriente de 1.5A que en conjunto equivalen a 7.5-8W, esto, para la configuración a 0.75M S. Por el contrario, la concentración que registró la menor eficiencia pico fue de 0.25M R. A diferencia de las eficiencias reportadas en la literatura para el mismo tipo de electrolizador, las cuales se encuentran entre el 59 y el 70% (Chi & Yu, 2018), un 23% marca una brecha significativa que evidentemente indica que la configuración del experimento pudo optimizarse para reportar eficiencias superiores. En efecto, hay dos factores principales que influyeron en la reducción de la eficiencia. El primero es la distancia entre los electrodos y

el segundo son las barreras de vidrio impuestas para evitar la mezcla del hidrógeno y el oxígeno. Si bien los electrolizadores de electrolito líquido sin membrana gozan de una mayor cinética iónica, este fenómeno de transporte se ve drásticamente afectado a medida que la distancia entre los electrodos aumenta; de forma similar a como se ve afectada la fuerza eléctrica en la Ley de Coulomb ($F_e \sim 1/|r|^2$). Además, al considerar la doble barrera de vidrio que se interpone en el camino más corto entre electrodos, el camino de menor resistencia para el flujo iónico aumenta a medida que se consideran segmentos de los electrodos más cercanos a la superficie del electrolito al interior del contenedor. Experimentalmente este hecho provoca que inicialmente el gas se genere en las zonas inferiores de los electrodos, principalmente en los bordes y, a medida que se aumenta el potencial, el fenómeno de formación de burbujas incrementa en las zonas superiores. La heterogeneidad de la densidad de corriente en la superficie del electrodo es un reflejo del ineficiente mecanismo de transporte iónico en el seno de la solución utilizada para acelerar las reacciones deseadas, producto de una configuración inadecuada para alcanzar la mayor eficiencia posible con los recursos disponibles y demás parámetros establecidos.



(a)-(b)



(c)

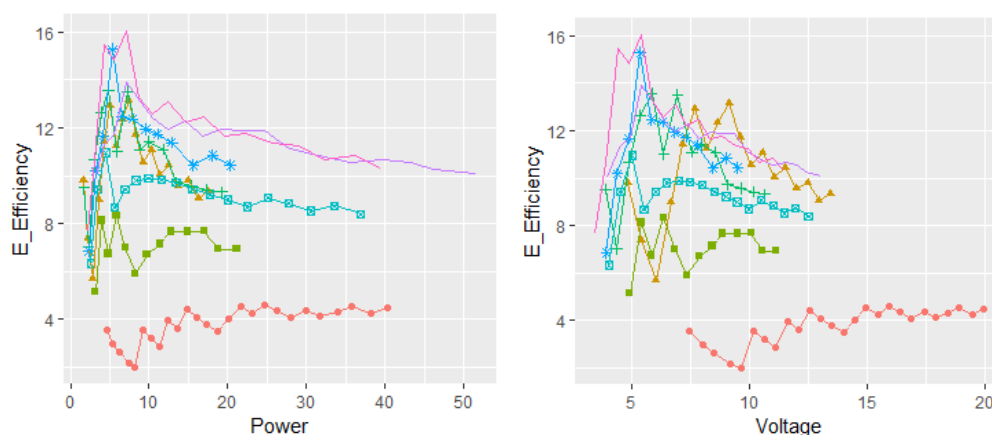
Fig 21. Gráfico de (a) eficiencia energética [%] Vs Potencia [W], (b) eficiencia energética [%] Vs Voltaje [V], (c) eficiencia energética [%] Vs Corriente [A], usando como electrolito soluciones con cuatro diferentes concentraciones de KOH para textura de electrodo lisa (S) y rugosa (R).

Un aspecto que resalta es que, debido a que estas tendencias fueron obtenidas a partir de los datos analizados en la sección de flujo-potencia, el aumento en la eficiencia responde de forma similar con el incremento de la concentración con una excepción en el punto máximo entre 0.75M y 1M. Este hecho puede ser un indicio de que en dicha región de potencia los valores de flujo fueron muy similares y pudieron oscilar alrededor de un valor que casualmente al momento de hacer el registro de la lectura del sensor fue favorable para la concentración inferior.

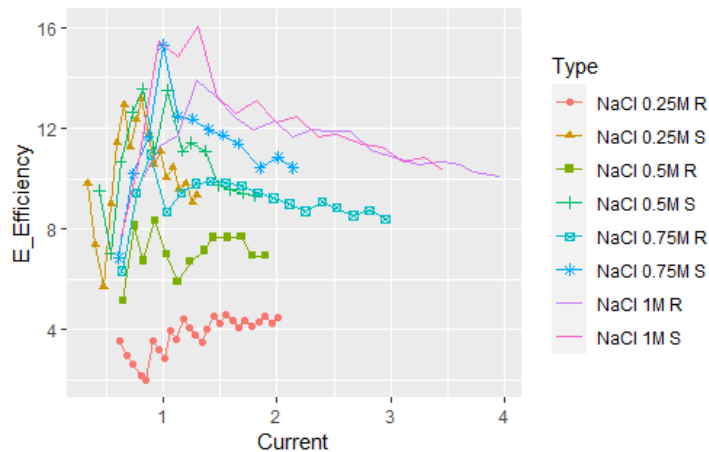
Luego de alcanzar el punto máximo de eficiencia, se puede apreciar un decaimiento progresivo conforme aumenta la potencia. Este comportamiento se observa para todas las concentraciones contempladas en el experimento y ambas rugosidades. Es importante recalcar que, debido al descubrimiento del aumento del flujo a raíz del porte electrónico del metal, hoy el valor de la eficiencia a medida que aumenta el potencial debe ser incluso menor al calculado.

NaCl

En el caso del cloruro de sodio se puede ver una tendencia general definida con un comportamiento errático en ciertos rangos de valores de potencia que se manifiesta más para ciertos valores de concentración. El valor más alto de eficiencia fue del 16% para una concentración inicial de 1M y un acabado de electrodo liso, aplicando un voltaje de aproximadamente 5V Para el cual se entregaba una corriente de 1.3A, entregando una potencia de 7W.



(a)-(b)



(c)

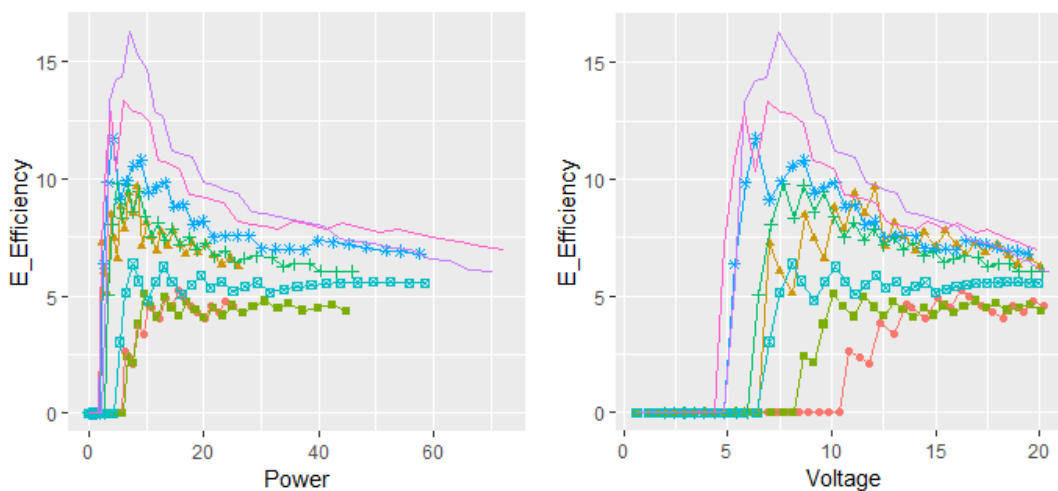
Fig 22. Gráfico de (a) eficiencia energética [%] Vs Potencia [W], (b) eficiencia energética [%] Vs Voltaje [V], (c) eficiencia energética [%] Vs Corriente [A], usando como electrolito soluciones con cuatro diferentes concentraciones de NaCl para textura de electrodo lisa (S) y rugosa (R).

A pesar a pesar de que la eficiencia máxima encontrada no es mala para la configuración del experimento, hay que tener en cuenta que, en un periodo de trabajo prolongado, debido al rápido efecto corrosivo de esta sal, el electrodo se consumirá en su totalidad en cuestión de horas, teniendo como resultado un sistema que no va a trabajar y un electrolito completamente contaminado. Con este hecho concluimos que, con los electrodos utilizados, la electrólisis de agua con altas concentraciones de iones cloruro no es eficiente.

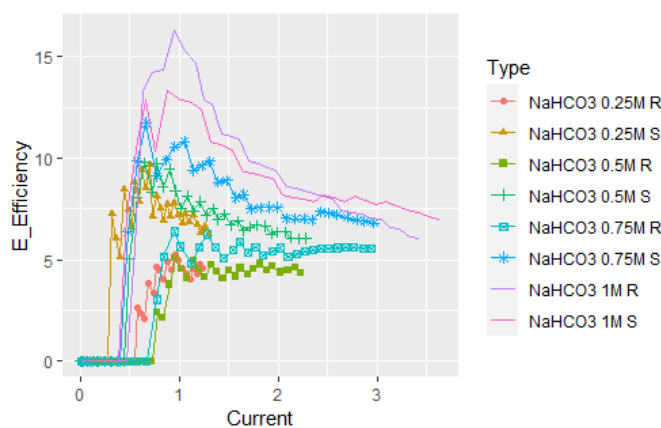
NaHCO₃

Como se puede observar en la **figura 23**, la capacidad catalítica del bicarbonato de sodio es demasiado baja ya que el aumento de la eficiencia se hace notable para altas concentraciones del electrolito en potenciales cercanos a los 5V, alcanzando un máximo de 17% para la configuración 1M R con un voltaje de aproximadamente 7.5V y una corriente que se acerca a 1A, suministrando una potencia de 7-8W.

En cuanto al comportamiento de las curvas, tienen una forma bastante similar a las que se encontraron para el hidróxido de potasio, sólo aumentando la eficiencia proporcionalmente con el aumento de la concentración. Estos resultados posicionan al bicarbonato de sodio como el segundo mejor electrolito del diseño experimental para la producción de hidrógeno, estando a 6 puntos porcentuales por debajo del KOH y un punto porcentual por encima del NaCl, diferenciándose de este último en la evidencia temprana del efecto corrosivo de los iones del electrolito sobre alguno de los electrodos.



(a)-(b)



(c)

Fig 23. Gráfico de (a) eficiencia energética [%] Vs Potencia [W], (b) eficiencia energética [%] Vs Voltaje [V], (c) eficiencia energética [%] Vs Corriente [A], usando como electrolito soluciones con cuatro diferentes concentraciones de NaHCO₃ para textura de electrodo lisa (S) y rugosa (R).

De esta forma se puede concluir que, la mayor eficiencia entre los electrolitos seleccionados la posee el hidróxido de potasio. Por este motivo, en la evaluación de la evolución temporal del flujo y el modelado del comportamiento del flujo y de la eficiencia sólo se tendrá en cuenta este electrolito.

3.3 Evolución temporal del flujo de hidrógeno y la eficiencia

Como se explicó en el diseño experimental, para el análisis de la evolución temporal de la eficiencia se tendría en consideración un valor de potencia alrededor del pico hallado en la sección anterior, es decir $\sim 7.8\text{W}$, junto con dos valores aleatorios superiores a éste contemplados dentro del rango del experimento (11W, 18W). Este experimento fue del tipo potencioestático, manteniendo voltajes constantes de 4.5V, 5V y 7.5V respectivamente. De esta manera, la variable encargada de modificar la potencia entregada sería la corriente.

Bajo estas circunstancias, la corriente se ve afectada por cambios en el mecanismo de entrega de electrones en los procesos de oxidación y reducción en la interfaz electrodo-electrolito que ocurren en ambas cavidades del electrolizador. Sería incorrecto pensar que la corriente se ve afectada por un cambio en la conductividad en la conexión de los electrodos debido a cambios de temperatura.

Como se puede apreciar en la **figura 24**, la relación temporal entre la potencia y el flujo es idéntica y dependiendo del valor inicial de potencia, ambos parámetros tienen curvas con tendencia a decrecer a diferentes velocidades. Para un valor inicial de potencia de 7.8W, el flujo inicial registrado es de 11sccm, llegando al final de ciclo de operación a un valor de 5sccm, lo cual representa una disminución de un 54.5% frente al valor inicial. Realizando el mismo cálculo para las 2 curvas restantes se obtuvo que, en el caso de una potencia inicial de 11W, para un flujo inicial y final de 14sccm y 7sccm, hay una disminución del 50% frente al valor inicial. Finalmente, para la curva de potencia inicial de 18W, con valores de 21sccm y 3sccm esta disminución es del 85.7%. Realizando una inspección visual entre el estado inicial y final del electrolito, se observó la aparición de una fase acuosa más densa que la del electrolito inicial, pero de color similar, que poseía una altura superior al finalizar los experimentos con potencia inicial mayor. También se observó la aparición de partículas sólidas de color marrón-naranja, algunas en suspensión y otras precipitadas en el fondo del electrolizador justo debajo de la cavidad anódica, lo cual permite suponer que la composición era principalmente óxidos de hierro producto del efecto corrosivo del electrolito en condiciones de polarización anódica en el rango de potenciales aplicados.

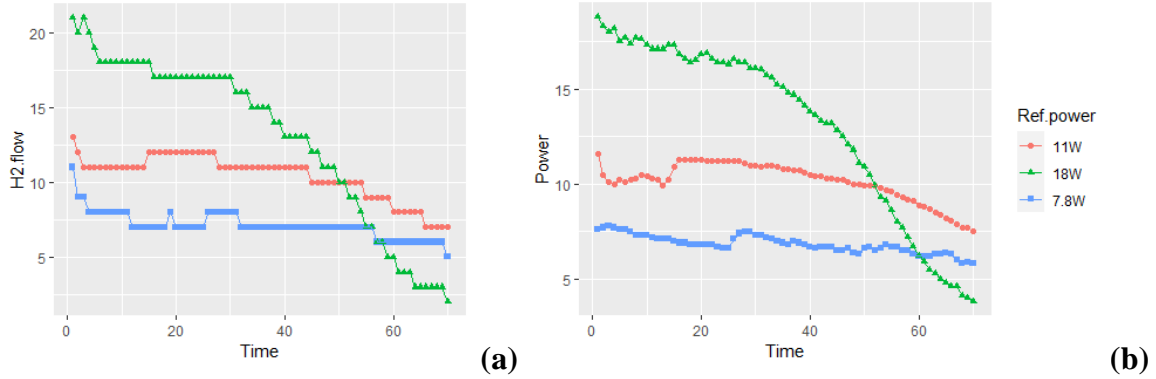


Fig 24. (a) curvas de flujo Vs tiempo y (b) potencia Vs tiempo para KOH al 1M en un periodo de operación de 70 horas.

A pesar del desconocimiento de cuáles son los componentes de dicha fase acuosa y su respectiva concentración, está claro que su presencia es la responsable de la reducción de la corriente eléctrica y por consiguiente del flujo de hidrógeno generado. Al saber que el potencial no está siendo alterado, la respuesta más acertada para explicar esto es la alteración del campo eléctrico encargado de realizar la fuerza sobre los iones en solución. El campo eléctrico está definido por la **ecuación 28**, en la cual se destaca el término de la permitividad eléctrica ϵ .

$$\mathbf{E} = \frac{q\hat{r}}{4\pi\epsilon|\mathbf{r}|^2} \quad (28)$$

El cambio de la permitividad eléctrica entre una sustancia y otra está ligado a la capacidad de polarizarse de los constituyentes de dicha sustancia, bajo la presencia de un campo eléctrico. Dicha polarización oscila localmente debido a los constantes procesos de transferencia de carga. A medida que transcurre el tiempo, es posible que por la acción de la gravedad y la favorabilidad de la reducción de los protones cerca al cátodo, ocurra una decantación de las moléculas que posean constituyentes iónicos positivos más pesados como lo serían el K^+ y el Cu^{2+} . Así, la concentración de iones OH^- en interacción eléctrica con protones decrece a profundidades mayores al interior del electrolizador, hasta el punto en el cual el KOH, el soluto más abundante en la solución llegue a la concentración máxima determinada por su solubilidad en agua a la temperatura y presión del experimento. El video de este fenómeno será adjuntado a este trabajo como el **anexo 3**. Al disminuir la concentración de los iones OH^- en interacción eléctrica con cationes más pesados alrededor de los electrodos, disminuye la conductividad iónica y por ende la eficiencia del proceso decae conforme transcurre el tiempo. Al igual que para el flujo, la velocidad de descenso de

la eficiencia es mayor para diferencias de potencial superiores, como se aprecia en la **figura 25**.

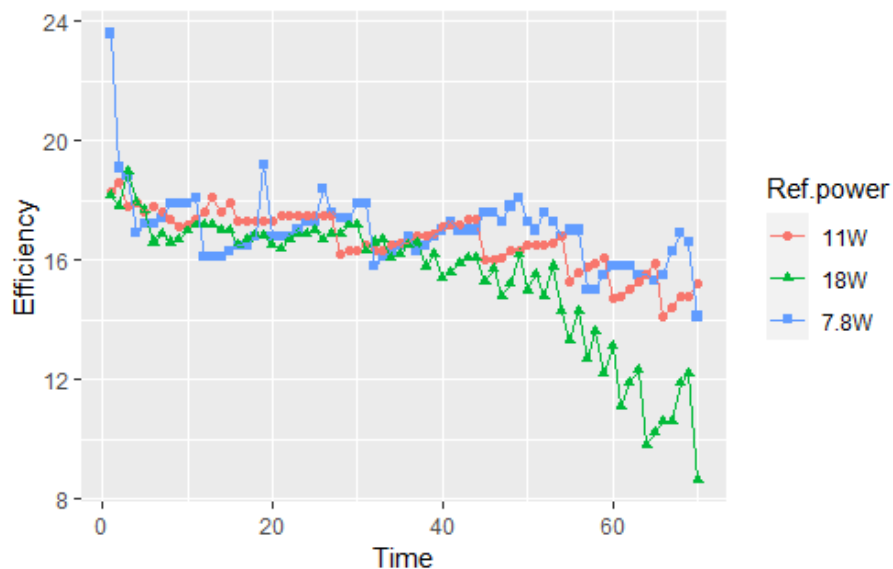


Fig 25. gráfico de eficiencia Vs tiempo usando como electrolito una solución de KOH al 1M en un periodo de operación de 70 horas.

Otro factor que influyó en la disminución de la eficiencia fue la aparición de una capa de óxido de cobre en la superficie del cátodo. Esta pasivación aísla parcialmente el electrolito del cobre metálico dificultando el mecanismo de reducción del hidrógeno.

4 Análisis y modelamiento estadístico

4.1 ANOVA y regresión lineal

En este punto se realizaron los respectivos ANOVA y regresiones lineales para el modelado del flujo de hidrógeno y de la eficiencia de acuerdo con las transformaciones de las variables inicialmente contempladas para tal fin.

Para el ANOVA establecemos las siguientes hipótesis:

Ho: Las medias de la población son todas iguales.

Ha: No todas las medias de la población son iguales.

Flujo de hidrogeno

Tabla 4. Resultados del ANOVA para el conjunto de datos correspondiente a soluciones de KOH aplicando transformación logarítmica a las variables potencia y concentración.

	Df	Sum Sq	Mean Sq	F value	Pr(>F)
Log(Power)	1	1438.3	1438.3	489.0	< 2e-16
Log(Concentration)	1	365.7	365.7	124.3	< 2e-16
Residuals	64	188.2	2.9	-	-

Así, para el valor-p obtenido y una confianza del 95%, concluimos que para las variables independientes potencia y concentración de electrolito, bajo su transformación logarítmica, no todas las medias de la población de flujo de hidrógeno son iguales, rechazando la hipótesis nula, es decir que los cambios establecidos para cada variable tienen un efecto significativo en la variabilidad de la variable dependiente.

Tabla 5. Resultados de la regresión lineal para el conjunto de datos correspondiente a soluciones de KOH respecto a la variable *flujo de hidrógeno*. En el modelo se contemplan las variables transformadas *log(potencia)*, *log(concentración)* y su correspondiente interacción.

Coefficients	Estimated	Std. error	t value	P(> t)
Intercept	-9.7020	0.9252	-	1.90e-15
Log(Power)	10.1741	0.4203	24.209	< 2e-16

Log(Concentration)	-3.5774	1.1371	-3.146	0.00253
Log(Power):Log(Concentration)	3.7591	0.5195	7.236	7.73e-10
R-squared	0.9484			
Adjusted R-squared	0.9459			

A partir de la regresión lineal para el flujo de hidrógeno se determinó que el modelo más adecuado consistía en las variables transformadas y su respectiva interacción, concluyendo a partir del valor-p, que los coeficientes estimados para cada variable son significativos. De este modo, el modelo matemático para el flujo usando KOH, con un ajuste del 95% es:

$$Q_{H_2}(P, c) = -9.70 + 10.17 \ln(P) - 3.58 \ln(c) + 3.76 \ln(P) \ln(c) \quad (29)$$

Eficiencia

Tabla 6. Resultados del ANOVA para el conjunto de datos correspondiente a soluciones de KOH aplicando transformación logarítmica a las variables potencia y concentración, considerando simultáneamente la variable potencia sin transformación.

	Df	Sum Sq	Mean Sq	F value	Pr(>F)
Log (Power)	1	132.8	132.8	24.25	6.43e-06
Log(Concentration)	1	846.3	846.3	154.50	< 2e-16
Power	1	206.9	206.9	37.77	5.99e-08
Residuals	63	345.1	5.5	-	-

Para un valor-p menor que la significancia del modelo, se concluye que para las variables potencia y concentración de electrolito con y sin transformación logarítmica, no todas las medias de la población de eficiencia son iguales, rechazando la hipótesis nula y, al igual que para el flujo, los cambios establecidos para cada variable explicativa tienen un efecto significativo en la variabilidad de la variable dependiente.

Tabla 7. Resultados de la regresión lineal para el conjunto de datos correspondiente a soluciones de KOH respecto a la variable *Eficiencia energética*. En el modelo se contemplan las variables transformadas *log(potencia)*, *log(concentración)*, *potencia* y la interacción *log(potencia)* potencia*.

Coefficients	Estimated	Std. error	t value	P(> t)
Intercept	6.2942	2.0087	3.133	0.002638
Log(Power)	37.1868	8.9499	4.155	0.000101

Log(Concentration)	7.0066	0.5125	13.671	< 2e-16
Power	-14.3753	4.7734	-3.012	0.003758
Log(Power):Power	3.1511	1.1525	2.734	0.008142
R-squared	0.7989			
Adjusted R-squared	0.7859			

A partir de la regresión lineal para la eficiencia energética se determinó que el modelo más adecuado consistía en la variable potencia sin transformación, las variables transformadas potencia y concentración bajo su logaritmo natural y la interacción de la potencia con su respectiva transformación, concluyendo a partir del valor-p, que los coeficientes estimados para cada variable son significativos. De este modo, el modelo matemático para la eficiencia energética usando KOH, con un ajuste del 80% es:

$$\eta(P, c) = 6.29 + 37.19 \ln(P) - 14.38P + 7.01 \ln(c) + 3.15P \ln(P) \quad (30)$$

4.2 Metodología de Superficie de Respuesta (RSM)

A partir del de la regresión lineal para el flujo de hidrógeno en función de la potencia y la concentración se graficó el modelo matemático a partir de la **ecuación 29**. La superficie de respuesta resultante muestra una tendencia creciente con concavidad negativa en la totalidad del dominio de las variables explicativas, propia de la función logarítmica. Este comportamiento indica que a medida que aumente la concentración y la potencia, la velocidad de crecimiento del flujo de hidrógeno será proporcional al inverso de dichas variables, haciendo que el rendimiento decrezca. Es importante resaltar que, a diferencia de los resultados experimentales, el modelamiento presentado indica que para una concentración del 1M el flujo es mayor para cada valor de potencia en comparación con la concentración de 0.75M observada experimentalmente.

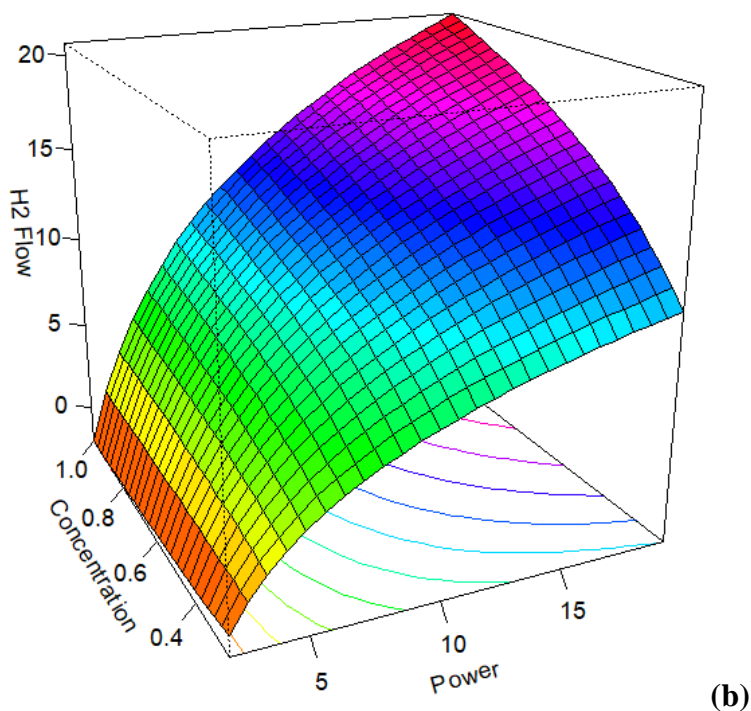
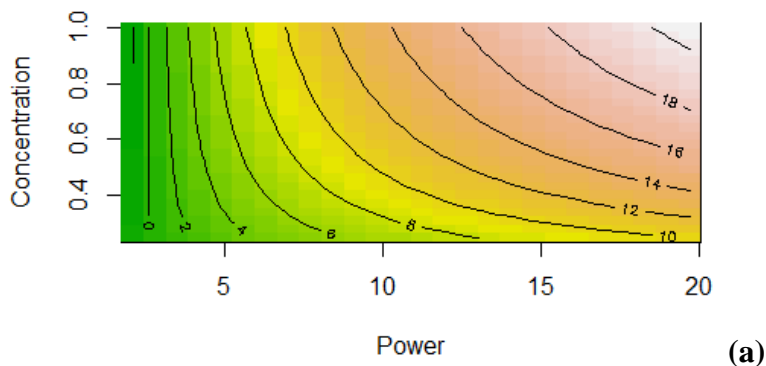


Fig 26. (a) Curvas de nivel y (b) superficie de respuesta resultantes del modelo matemático obtenido con la regresión lineal para la variable flujo de hidrógeno usando como electrolito soluciones de KOH. Unidades de flujo en [sccm], concentración en [M] y potencia en [W].

Por su parte, la eficiencia, obtenida a partir de la relación establecida en la **ecuación 20** y modelada con la **ecuación 30** muestra un comportamiento particular. Respecto a la concentración es creciente negativo y respecto a la potencia manifiesta un crecimiento repentino hasta llegar un pico alrededor de los 7.6W para luego decrecer negativamente y presentar un punto de inflexión alrededor de los 14W finalizando de forma decreciente positiva.

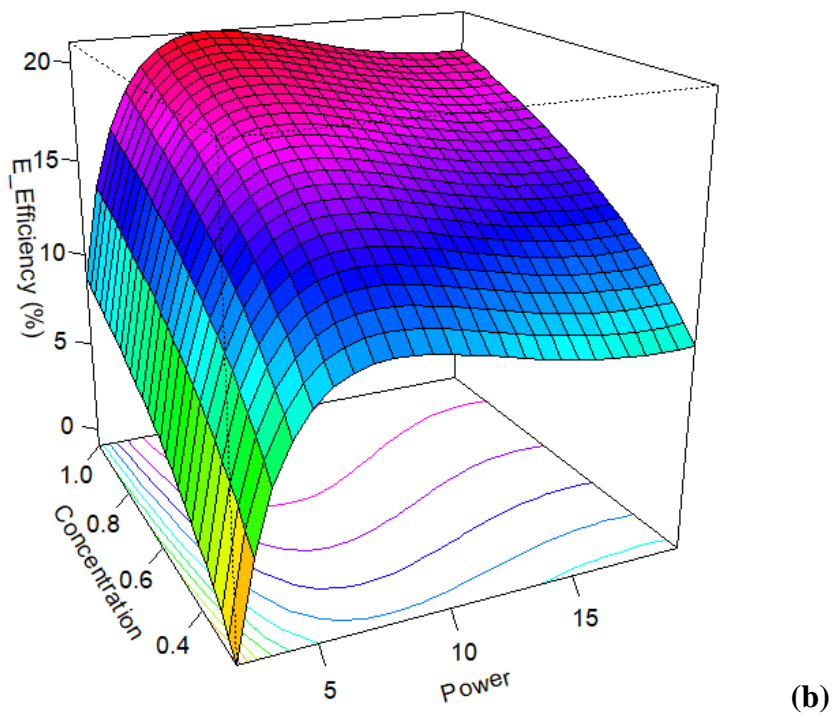
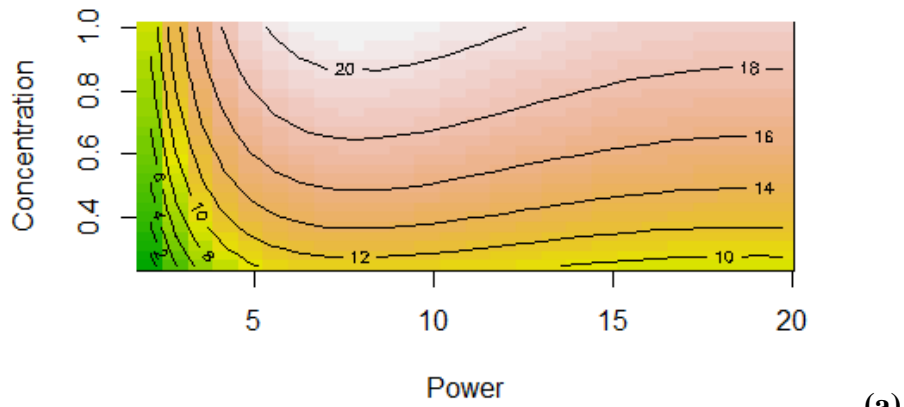


Fig 27. (a) Curvas de nivel y **(b)** superficie de respuesta resultantes del modelo matemático obtenido con la regresión lineal para la variable Eficiencia energética usando como electrolito soluciones de KOH. Unidades de eficiencia en [%], concentración en [M] y potencia en [W].

4.3 Validación del modelo

4.3.1 Normalidad

Se obtuvieron gráficos de densidad de los residuales y cuantil-cuantil para analizar la normalidad de los residuales. Se observó que cada una de las observaciones se encuentra al interior del intervalo de rango de confianza como se observa en la **figura 28**.

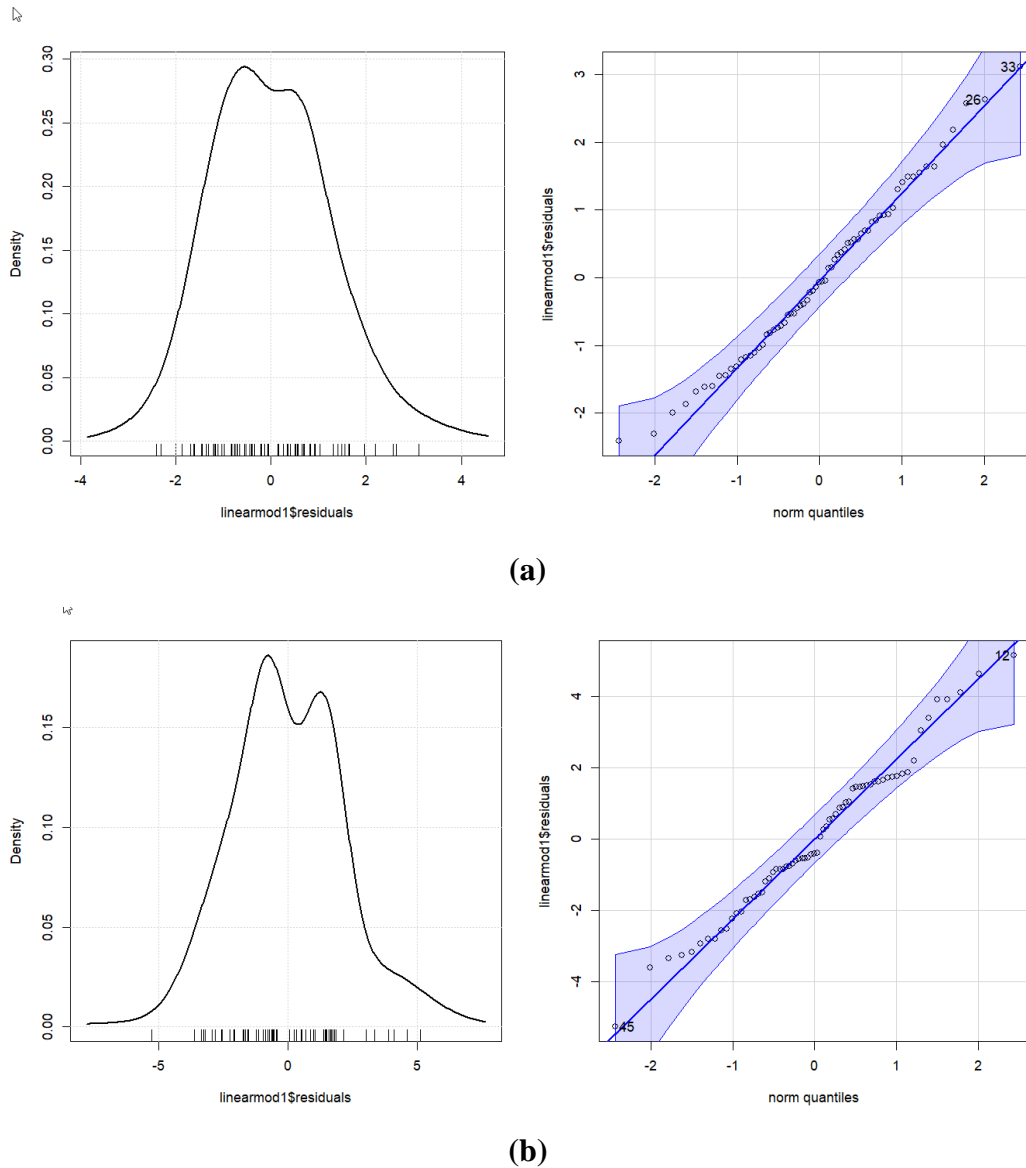


Fig 28. Gráfico de densidad de los residuales y cuantil-cuantil para las regresiones lineales de (a) $Q_{H2} = f(P,c)$ y (b) $\eta = f(P,c)$, aplicadas a soluciones de KOH.

Se realizaron test de Shapiro-Wilk para corroborar la normalidad de los residuales, para el cual se plantearon las siguientes hipótesis:

Ho: los residuales tienen una distribución normal $\varepsilon_n \sim N(\mu, \sigma^2)$

Ha: los residuales no tienen distribución normal $\varepsilon_n \not\sim N(\mu, \sigma^2)$

Los resultados arrojaron un valor-p de 0.666 para el flujo y 0.557 para la eficiencia; siendo ambos valores considerablemente superiores a la significancia de 0.05. Por esta razón no se rechaza la hipótesis nula y se afirma que los residuales tienen una distribución normal.

4.3.2 Independencia

Se llevó a cabo la prueba de rachas para cada uno de los modelos, con el objetivo de determinar la aleatoriedad de la muestra. Se plantearon las siguientes hipótesis:

Ho: la muestra es aleatoria.

Ha: la muestra no es aleatoria.

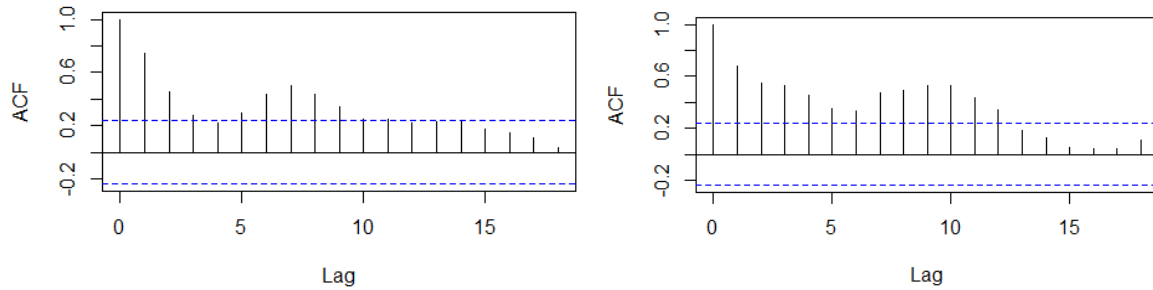
Se obtuvo un valor-p de $2.34 \cdot 10^{-7}$ para el flujo y $2.81 \cdot 10^{-6}$ para la eficiencia, indicando que en ambos casos se debe rechazar la hipótesis nula y concluir que la muestra no es aleatoria.

Se realizaron test de Durbin-Watson para confirmar la independencia temporal. Se plantearon las siguientes hipótesis:

Ho: la correlación entre los residuales es igual a cero ($\varepsilon_t = \rho\varepsilon_{t-1} + \omega_t; \rho = 0$).

Ha: la correlación entre los residuales es diferente de cero ($\varepsilon_t = \rho\varepsilon_{t-1} + \omega_t; \rho \neq 0$).

Los resultados arrojaron un valor-p de $8.38 \cdot 10^{-15}$ y $3.22 \cdot 10^{-11}$ para el flujo y la eficiencia respectivamente. En ambos casos los valores son inferiores a la significancia, concluyendo que se debe rechazar la hipótesis nula y confirmar que existe una correlación temporal entre los residuales para ambas regresiones.



(a)-(b)

Fig 29. Gráficos de función de autocorrelación para (a) $Q_{H_2} = f(P,c)$ y (b) $\eta = f(P,c)$, aplicadas a soluciones de KOH.

En los gráficos ACF de la **figura 29**, para ambos modelos se puede apreciar la tendencia predecible de la relación de las variables para 18 periodos. Este comportamiento se da por la falta de aleatorización en la ejecución del modelo experimental, obligando a la variable potencia cambiar de forma homogénea en función del tiempo ($dP = f(t) = cte$); esto sin mencionar que el muestreo de datos se realizó en intervalos de tiempo iguales. Sin embargo, está claro que esta dependencia puede ser corregida debido a que esta variable en condiciones de operación normal puede muestrearse aleatoriamente.

4.3.3 Homocedasticidad

Se realizaron pruebas de Breusch-Pagan para homocedasticidad, y así comprobar la varianza constante. Se plantearon las siguientes hipótesis:

Ho: los residuales tienen varianza constante.

Ha: los residuales no tienen varianza constante.

Los resultados de la prueba determinaron un valor-p de 0.260 y 0.002 para el flujo y la eficiencia correspondientemente. A raíz de estos resultados, para el flujo no se rechaza la hipótesis nula, confirmando que los residuales de dicho modelo tienen varianza constante. En el caso de la eficiencia, considerando que el valor-p es ligeramente inferior a la significancia y que la prueba aplicada es bastante sensible, no es prudente rechazar la hipótesis nula, ya que se podría incurrir en un error tipo I. Por este motivo se procedió a aplicar una prueba de puntajes para determinar si la varianza es constante bajo la misma

hipótesis establecida, obteniendo un valor-p de 0.113 que indica el no rechazo de la hipótesis nula.

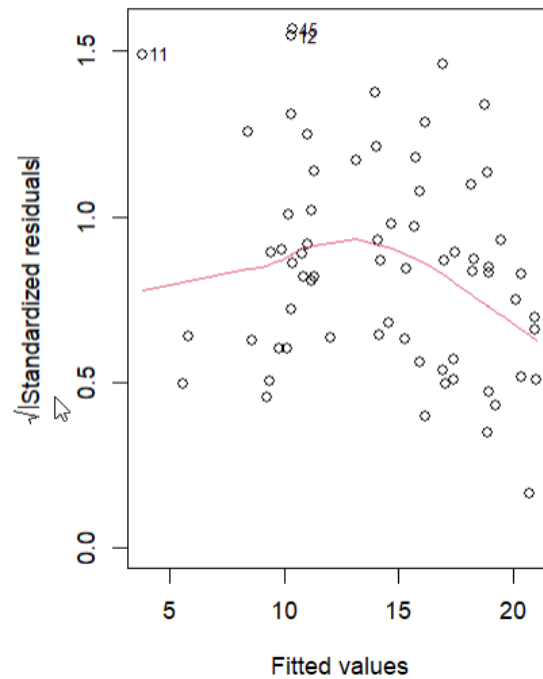


Fig 30. Gráfica de residuos normalizados para la regresión de la eficiencia.

Realizando la inspección gráfica del comportamiento de los residuos ilustrado de la **figura 30**, se puede notar que su variabilidad es homogénea a lo largo de todos los valores ajustados.

5 Discusión

Al considerar las configuraciones actuales de los electrolizadores de electrolito líquido alcalino encontradas en la literatura (Chi & Yu, 2018; Li *et al.*, 2021) y sus características funcionales, se puede realizar los siguientes contrastes, con el fin de comparar las eficiencias obtenidas en este trabajo con el rango de eficiencias reportadas por comunidad científica:

- Si bien el rango de temperatura óptima para operar estos electrolizadores es de 60-80°C, para facilitar tanto la HER como la OER, la temperatura de funcionamiento contemplada para los experimentos realizados fue aproximadamente la temperatura ambiente en el laboratorio (18-23°C), con ligeras variaciones positivas de máximo 2°C debido a la disipación de calor en el ánodo, consecuencia del aumento progresivo de la corriente, principalmente en experimentos con altas concentraciones de electrolito.
- Debido a la necesidad de aumentar la concentración de iones OH⁻, la base con el mejor desempeño reportada es el KOH, como se pudo corroborar en este trabajo. Las concentraciones en la literatura varían de un 20% a un 30% en peso. En este trabajo se usaron soluciones con un porcentaje en peso de 1.4 (0.25M) a 5.6 (1M), lo cual es una diferencia considerable.
- La presencia de diafragmas entre electrodos, con materiales porosos (asbesto) que evitan la mezcla de gases y permiten el paso iónico, facilitan la construcción de electrolizadores con electrodos separados distancias menores, reduciendo la resistencia óhmica del proceso. Las dimensiones del electrolizador construido y los materiales disponibles no permitieron la implementación de este tipo de diafragmas y, simultáneamente, obligaban a tener una separación lineal de aproximadamente 10cm.
- El área superficial de los electrodos usados, de la cual depende la densidad de corriente en los procesos electroquímicos y por ende la cantidad de gas generado, se limitó a las láminas macizas y la geometría rectangular elegida. La implementación de electrodos porosos o con geometrías diferentes maximiza el área superficial, posibilitando un incremento en la región mixta de control por activación y transporte másico.

Los anteriores motivos serían los principales causantes de la reducción en la eficiencia máxima obtenida. No obstante, es importante resaltar que la metodología para el cálculo de la eficiencia en el presente trabajo se realizó mediante un análisis de flujo de gas, con un muestreo discreto en lapsos de tiempo consecutivos equivalentes, lo que brinda la posibilidad de determinar los valores óptimos de los parámetros eléctricos. El hecho de calcular la eficiencia en el proceso a partir de un volumen total de gas al final de un experimento, como se lleva a cabo regularmente, no permite obtener esta información, a menos de que se repita en varias ocasiones, lo que significa un mayor gasto de recursos.

6 Conclusiones

Se logró el objetivo de diseñar y construir un electrolizador experimental para la medición de la producción de hidrógeno a partir de la electrólisis de agua. El práctico diseño de este dispositivo permite que sea replicable y modificable para facilitar la ejecución de otro tipo de experimentos no contemplados en este trabajo en los cuales se podría requerir presurización, despresurización, el aumento de la temperatura del electrolito, la recirculación del electrolito y la implementación de electrodos de referencia.

Las láminas de vidrio utilizadas para la construcción del electrolizador cumplieron bien su función de no reaccionar con los electrolitos utilizados en los experimentos, manteniendo por completo sus propiedades fisicoquímicas. Sin embargo, al ser utilizado exclusivamente para fines experimentales en este trabajo, las dimensiones y el calibre de los vidrios hicieron que la manipulación del aparato fuera complicada. También, las cantidades de electrolito a preparar en cada uno de los experimentos eran sobredimensionadas para los caudales de hidrógeno producido y el tiempo de operación del electrolizador. Esto hacía ineficiente la preparación de cada uno de los experimentos por separado y, al final de cada uno había un gran desperdicio innecesario de electrolito sobrante contaminado. Se recomienda para futuros propósitos experimentales la construcción de un electrolizador más pequeño con una capacidad de electrolito de alrededor de 1 L.

Respecto a la metodología de empalme de las láminas de vidrio usando el proceso de foto curado e impermeabilizando con silicona, hubo una falencia en la estabilidad química de ambos bajo exposiciones prolongadas a soluciones con concentración al 1M de KOH. La pérdida capacidad de adherencia de la silicona al vidrio se hizo evidente progresivamente, llegando al punto de observar pequeñas filtraciones en la mesa de trabajo. A causa de estas filtraciones, el líquido que endurece con el proceso de foto curado se diluyó, presenciando pequeños movimientos entre láminas de vidrio al momento de retirar la silicona desgastada y aplicar una nueva capa. Se recomienda la implementación de un método de sellado entre juntas de láminas de vidrio diferente. Una de las alternativas podría ser el uso de resina epóxica.

A pesar de que el objetivo para la producción de hidrógeno verde es la implementación de paneles solares para alimentar el electrolizador, los potenciales suministrados por estos paneles pueden alcanzar varias decenas de voltios. La regulación o división de este potencial es de suma importancia para alcanzar el voltaje de trabajo óptimo para cada configuración, el cual en condiciones ideales no debería alejarse demasiado de los 1.23V, además de evitar un desgaste prematuro de los electrodos debido a reacciones indeseadas de oxidación espontánea en el cátodo y de corrosión en el ánodo. Es evidente que la distancia entre los electrodos en el diseño experimental propuesto es uno de los factores que

más influyo en el valor mínimo de potencial a aplicar para presenciar el fenómeno de formación de los gases y, en este caso, los potenciales óptimos eran bastante altos ($> 4V$) debido a que la distancia que debía recorrer los iones a través del electrolito era grande. Se esperaba tener los electrodos lo más juntos posible evitando el contacto entre ellos. Sin embargo, en el tipo de electrolizador construido, la separación de los gases producidos en cada uno de los electrodos se hace más compleja a medida que esta distancia disminuye.

Debido a que los potenciales requeridos son bajos, parte del sistema de instrumentación dedicado a la medición del voltaje de la fuente debería ser modificado en un rango inferior, de esta manera, la conversión análogo digital realizada se haría sobre un rango de voltaje inferior, aumentando la resolución de la medición. La corriente por su parte es un factor que está muy ligado a la superficie de los electrodos. Como se pudo apreciar, la configuración del experimento requerida para la separación de los gases hacía que el camino que los iones debían recorrer conforme se consideraban secciones superiores de los electrodos fuera mayor debido a la presencia del vidrio que constituía las cavidades. Este hecho causó que, a pesar del gran tamaño de los electrodos empleados, no se haya tenido una alta densidad de corriente, la cual es la directamente encargada de proveer los electrones empleados para reducir el hidrógeno y generar el gas. De este modo el objetivo es tener la mayor corriente posible empleando el menor potencial.

El sistema de sensores y la electrónica empleada para este trabajo tuvo la sensibilidad suficiente para extraer datos que permitieran modelar la producción de hidrógeno y las eficiencias energéticas de dicho con un diseño experimental que contemplaba el uso de tipos de electrolito diferente (KOH, NaCl, NaHCO_3), cada uno con cuatro concentraciones (0.25, 0.5, 0.75 y 1M). El análisis de los modelos obtenidos llevo a la conclusión de que el flujo de hidrógeno es directamente proporcional al logaritmo de la potencia aplicada y la concentración del electrolito. Además, el electrolito más eficiente fue el KOH al 1M aplicando una potencia de 7.8W ($\sim 4.8V-1.6A$). A partir de los resultados de la evolución temporal del flujo de hidrógeno y el fenómeno de la aparición de 2 fases acuosas separadas al final del experimento, sería correcto afirmar que en ausencia de un sistema que mantenga el electrolito en constante movimiento, las curvas de flujo y eficiencia energética de dicho proceso tendrán una velocidad de decrecimiento que aumentará de forma proporcional a una función de la potencia aplicada. Sin embargo, es importante evaluar el comportamiento de los dos parámetros de interés bajo condiciones que mantengan la homogeneidad de la concentración del electrolito en toda la solución contenida en el electrolizador.

Se recomienda para futuro el diseño de experimentales y procesos de modelado la debida aleatorización de las tomas de datos. Esto implica evitar los barridos potencio dinámicos con el fin de evitar problemas en el procesamiento estadístico, principalmente en la validación del supuesto de correlación.

7 Futuros trabajos

A raíz de las conclusiones de este trabajo de investigación y con miras a la optimización de los procesos experimentales y posibles proyectos de producción masiva de hidrógeno, se recomienda la planeación y ejecución de los siguientes trabajos.

- Construcción de un electrolizador a escala con una capacidad máxima de electrolito de 1L. Dicho electrolizador debería ser ideado para reducir al máximo la distancia entre los electrodos manteniendo la capacidad de tener aislados los gases producto de la electrolisis. Se deben conservar los detalles de diseño incluidos en el presente trabajo dedicados a los sistemas de medición y, de ser necesario, incluir aquellos que se consideren pertinentes. Para propósitos experimentales se recomienda continuar la construcción de los electrolizadores en vidrio. El uso de materiales diferentes para la construcción de recipientes destinados al proceso de la electrolisis del agua y su respectivo diseño para uso a nivel comercial es sin duda uno de los trabajos que debe realizarse, encontrando un balance entre costo, peso, durabilidad y seguridad.
- Realizar un cambio en el circuito de medición de voltaje el cual permita tener una resolución de por lo menos $\pm 5\text{mV}$ en un rango de voltaje de 0-5V. Además, Si se desea tener más precisión en las curvas del flujo de hidrógeno en configuraciones que involucren electrodos más pequeños se requiere la adquisición de un sensor de flujo con rango máximo entre 10 y 50 sccm con una exactitud del 1% de dicho valor.
- El trabajo en materia de electrodos es indispensable para mejorar la eficiencia energética del proceso, procurando siempre prolongar la vida útil del mismo. Sobre este aspecto hay varios parámetros que deben estudiarse como lo son los materiales, la geometría de los electrodos, el acabado superficial y la adaptabilidad mecánica al electrolizador. Se considera tener particular interés es aquellas configuraciones que muestren un buen desempeño operando con agua de mar; este recurso es clave en la transición energética con base en energías renovables soportadas con hidrógeno como vector energético.
- El estudio y aplicación de electrolitos catalíticos que favorezcan la HER y la OER manteniendo los potenciales de polarización lo más bajo posible son indispensables para aumentar la eficiencia energética y aumentar la calidad de los gases de hidrógeno y oxígeno. Así, la pureza se vuelve un factor importante que debe

estudiarse para garantizar un posterior uso seguro de estos recursos según sea el caso.

- Si bien la metodología para determinar la eficiencia energética propuesta en este trabajo muestra resultados gráficos de importancia, esta debe ser puesta a prueba en experimentos que incluyan diferentes configuraciones, incluyendo cambios en las variables mencionadas anteriormente. Se recomienda plantear diseños experimentales con por lo menos 20 observaciones y una réplica para cada configuración (con su respectiva aleatorización) evitando problemas de validación de modelos. La Metodología de Superficie de Respuesta mostro ser una excelente herramienta de interpolación y análisis, se recomienda su uso para posteriores modelamientos.

Referencias bibliográficas

- Lamb, W. F., Wiedmann, T., Pongratz, J., Andrew, R., Crippa, M., Olivier, J. G., ... & Minx, J. (2021). A review of trends and drivers of greenhouse gas emissions by sector from 1990 to 2018. *Environmental research letters*, 16(7), 073005.
- European Environmental Agency (2023). What is the current state of the ozone layer?. <https://www.eea.europa.eu/>. Recovered on April 17, 2023. www.eea.europa.eu/en/topics/in-depth/climate-change-mitigation-reducing-emissions/current-state-of-the-ozone-layer.
- Barnes, P. W., Williamson, C. E., Lucas, R. M., Robinson, S. A., Madronich, S., Paul, N. D., ... & Zepp, R. G. (2019). Ozone depletion, ultraviolet radiation, climate change and prospects for a sustainable future. *Nature Sustainability*, 2(7), 569-579.
- Gallagher, R. P., & Lee, T. K. (2006). Adverse effects of ultraviolet radiation: a brief review. *Progress in biophysics and molecular biology*, 92(1), 119-131.
- Wang, Y. R., Hessen, D. O., Samset, B. H., & Stordal, F. (2022). Evaluating global and regional land warming trends in the past decades with both MODIS and ERA5-Land land surface temperature data. *Remote Sensing of Environment*, 280, 113181.
- Murillo-Escobar, J., Sepulveda-Suescun, J. P., Correa, M. A., & Orrego-Metaute, D. (2019). Forecasting concentrations of air pollutants using support vector regression improved with particle swarm optimization: Case study in Aburrá Valley, Colombia. *Urban climate*, 29, 100473.
- Zhang, Q., Meng, X., Shi, S., Kan, L., Chen, R., & Kan, H. (2022). Overview of particulate air pollution and human health in China: Evidence, Challenges, and Opportunities. *The Innovation*, 100312.
- Liu, C., & Shi, K. (2021). A review on methodology in O₃-NO_x-VOC sensitivity study. *Environmental Pollution*, 291, 118249.
- Cho, H. H., Strezov, V., & Evans, T. J. (2023). A review on global warming potential, challenges and opportunities of renewable hydrogen production technologies. *Sustainable Materials and Technologies*, e00567.
- Oshiro, K., & Fujimori, S. (2022). Role of hydrogen-based energy carriers as an alternative option to reduce residual emissions associated with mid-century decarbonization goals. *Applied Energy*, 313, 118803.
- Lefrou, C., Fabry, P., & Poignet, J. C. (2012). *Electrochemistry: the basics, with examples*. Springer Science & Business Media.
- Schmidt-Rohr, K. (2018). How batteries store and release energy: Explaining basic electrochemistry. *Journal of chemical education*, 95(10), 1801-1810.

- Ferreira, A. P., Oliveira, R. C., Mateus, M. M., & Santos, D. M. (2023). A Review of the Use of Electrolytic Cells for Energy and Environmental Applications. *Energies*, *16*(4), 1593.
- Ciribelli, B. N., Colmati, F., & De Souza, E. C. (2020). Nernst equation applied to electrochemical systems and centenary of his Nobel Prize in chemistry. *Int. J. Innov. Educ. Res*, *8*, 670-683.
- Dickinson, E. J., & Wain, A. J. (2020). The Butler-Volmer equation in electrochemical theory: Origins, value, and practical application. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, *872*, 114145.
- Møller, K. T., Jensen, T. R., Akiba, E., & Li, H. W. (2017). Hydrogen-A sustainable energy carrier. *Progress in Natural Science: Materials International*, *27*(1), 34-40.
- Ozturk, M., & Dincer, I. (2021). A comprehensive review on power-to-gas with hydrogen options for cleaner applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, *46*(62), 31511-31522.
- Smolinka, T., Ojong, E. T., & Garche, J. (2022). hydrogen production from renewable energies—electrolyzer technologies. In *Electrochemical energy storage for renewable sources and grid balancing* (pp. 103-128). Elsevier.
- Gupta, R. K., Basile, A., & Veziroglu, T. N. (Eds.). (2016). *Compendium of Hydrogen Energy: Hydrogen Storage, Distribution and Infrastructure*. Woodhead Publishing.
- Schneemann, A., White, J. L., Kang, S., Jeong, S., Wan, L. F., Cho, E. S., ... & Stavila, V. (2018). Nanostructured metal hydrides for hydrogen storage. *Chemical reviews*, *118*(22), 10775-10839.
- Li, J., Liu, W., & Qi, W. (2021). Hydrogen production technology by electrolysis of water and its application in renewable energy consumption. In *E3S Web of Conferences* (Vol. 236, p. 02001). EDP Sciences
- Victoria, M., Haegel, N., Peters, I. M., Sinton, R., Jäger-Waldau, A., del Cañizo, C., ... & Smets, A. (2021). Solar photovoltaics is ready to power a sustainable future. *Joule*, *5*(5), 1041-1056.
- de Fátima Palhares, D. D. A., Vieira, L. G. M., & Damasceno, J. J. R. (2018). Hydrogen production by a low-cost electrolyzer developed through the combination of alkaline water electrolysis and solar energy use. *International Journal of Hydrogen Energy*, *43*(9), 4265-4275.
- Olabi, A. G., Wilberforce, T., Elsaid, K., Salameh, T., Sayed, E. T., Husain, K. S., & Abdelkareem, M. A. (2021). Selection guidelines for wind energy technologies. *Energies*, *14*(11), 3244.
- Mazzeo, D., Matera, N., De Luca, P., Baglivo, C., Congedo, P. M., & Oliveti, G. (2021). A literature review and statistical analysis of photovoltaic-wind hybrid renewable system research by considering the most relevant 550 articles: An upgradable matrix literature database. *Journal of Cleaner Production*, *295*, 126070.

- Vidas, L., & Castro, R. (2021). Recent developments on hydrogen production technologies: state-of-the-art review with a focus on green-electrolysis. *Applied Sciences*, *11*(23), 11363.
- El-Shafie, M., Kambara, S., & Hayakawa, Y. (2019). Hydrogen production technologies overview.
- Lagadec, M. F., & Grimaud, A. (2020). Water electrolyzers with closed and open electrochemical systems. *Nature Materials*, *19*(11), 1140-1150.
- Esposito, D. V. (2017). Membraneless electrolyzers for low-cost hydrogen production in a renewable energy future. *Joule*, *1*(4), 651-658.
- Chi, J., & Yu, H. (2018). Water electrolysis based on renewable energy for hydrogen production. *Chinese Journal of Catalysis*, *39*(3), 390-394.
- Manzotti, A., Quattrocchi, E., Curcio, A., Kwok, S. C., Santarelli, M., & Ciucci, F. (2022). Membraneless electrolyzers for the production of low-cost, high-purity green hydrogen: A techno-economic analysis. *Energy Conversion and Management*, *254*, 115156.
- Hashemi, S. M. H., Karnakov, P., Hadikhani, P., Chinello, E., Litvinov, S., Moser, C., ... & Psaltis, D. (2019). A versatile and membrane-less electrochemical reactor for the electrolysis of water and brine. *Energy & Environmental Science*, *12*(5), 1592-1604.
- Douglas, R. W., & El-Shamy, T. M. M. (1967). Reactions of glasses with aqueous solutions. *Journal of the American ceramic society*, *50*(1), 1-8.
- Dilmore, M. F., Clark, D. E., & Hench, L. L. (1978). Chemical Durability of Na₂O-K₂O-CaO- SiO₂ Glasses. *Journal of the American Ceramic Society*, *61*(9-10), 439-443.
- Bhattacharyya, R., Misra, A., & Sandeep, K. C. (2017). Photovoltaic solar energy conversion for hydrogen production by alkaline water electrolysis: conceptual design and analysis. *Energy Conversion and management*, *133*, 1-13.
- Gutiérrez-Martín, F., Amodio, L., & Pagano, M. (2021). Hydrogen production by water electrolysis and off-grid solar PV. *International Journal of Hydrogen Energy*, *46*(57), 29038-29048.
- Wei, J., Zhou, M., Long, A., Xue, Y., Liao, H., Wei, C., & Xu, Z. J. (2018). Heterostructured electrocatalysts for hydrogen evolution reaction under alkaline conditions. *Nano-micro letters*, *10*(4), 1-15.
- Niu, H., Wang, Q., Huang, C., Zhang, M., Yan, Y., Liu, T., & Zhou, W. (2023). Noble Metal-Based Heterogeneous Catalysts for Electrochemical Hydrogen Evolution Reaction. *Applied Sciences*, *13*(4), 2177.
- Li, C., & Baek, J. B. (2019). Recent advances in noble metal (Pt, Ru, and Ir)-based electrocatalysts for efficient hydrogen evolution reaction. *ACS omega*, *5*(1), 31-40.

- Xue, S., Haid, R. W., Kluge, R. M., Ding, X., Garlyyev, B., Fichtner, J., ... & Bandarenka, A. S. (2020). Enhancing the hydrogen evolution reaction activity of platinum electrodes in alkaline media using nickel–iron clusters. *Angewandte Chemie International Edition*, 59(27), 10934-10938.
- Wu, H., Feng, C., Zhang, L., Zhang, J., & Wilkinson, D. P. (2021). Non-noble metal electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction in water electrolysis. *Electrochemical Energy Reviews*, 4(3), 473-507.
- Serov, A., Kovnir, K., Shatruk, M., & Kolen'ko, Y. V. (2021). Critical review of platinum group metal-free materials for water electrolysis: Transition from the laboratory to the market: Earth-abundant borides and phosphides as catalysts for sustainable hydrogen production. *Johnson Matthey Technology Review*, 65(2), 207-226.
- Poimenidis, I. A., Papakosta, N., Klini, A., Farsari, M., Konsolakis, M., Loukakos, P. A., & Moustazis, S. D. (2023). Electrodeposited Ni foam electrodes for increased hydrogen production in alkaline electrolysis. *Fuel*, 342, 127798.
- Li, Y., Dai, T., Wu, Q., Lang, X., Zhao, L., & Jiang, Q. (2022). Design heterostructure of NiS–NiS₂ on NiFe layered double hydroxide with Mo doping for efficient overall water splitting. *Materials Today Energy*, 23, 100906.
- Luo, P., Zhang, H., Liu, L., Zhang, Y., Deng, J., Xu, C., ... & Wang, Y. (2017). Targeted synthesis of unique nickel sulfide (NiS, NiS₂) microarchitectures and the applications for the enhanced water splitting system. *ACS applied materials & interfaces*, 9(3), 2500-2508.
- Lin, J., Wang, P., Wang, H., Li, C., Si, X., Qi, J., ... & Feng, J. (2019). Defect-rich heterogeneous MoS₂/NiS₂ nanosheets electrocatalysts for efficient overall water splitting. *Advanced Science*, 6(14), 1900246.
- Guo, Y., Park, T., Yi, J. W., Henzie, J., Kim, J., Wang, Z., ... & Yamauchi, Y. (2019). Nanoarchitectonics for transition-metal-sulfide-based electrocatalysts for water splitting. *Advanced Materials*, 31(17), 1807134.
- Song, X., Shen, W., Sun, Z., Yang, C., Zhang, P., & Gao, L. (2016). Size-engineerable NiS₂ hollow spheres photo co-catalysts from supermolecular precursor for H₂ production from water splitting. *Chemical Engineering Journal*, 290, 74-81.
- Li, Q., Wang, D., Han, C., Ma, X., Lu, Q., Xing, Z., & Yang, X. (2018). Construction of amorphous interface in an interwoven NiS/NiS₂ structure for enhanced overall water splitting. *Journal of Materials Chemistry A*, 6(18), 8233-8237.
- Zhou, B., Li, J., Zhang, X., & Guo, J. (2021). Engineering P-doped Ni₃S₂-NiS hybrid nanorod arrays for efficient overall water electrolysis. *Journal of Alloys and Compounds*, 862, 158391.
- Liu, C., Ma, H., Yuan, M., Yu, Z., Li, J., Shi, K., ... & Ma, S. (2018). (NiFe) S₂ nanoparticles grown on graphene as an efficient electrocatalyst for oxygen evolution reaction. *Electrochimica Acta*, 286, 195-204.

- Zhang, J., Wang, T., Pohl, D., Rellinghaus, B., Dong, R., Liu, S., ... & Feng, X. (2016). Interface engineering of MoS₂/Ni₃S₂ heterostructures for highly enhanced electrochemical overall-water-splitting activity. *Angewandte Chemie*, 128(23), 6814-6819.
- Jing, F., Lv, Q., Xiao, J., Wang, Q., & Wang, S. (2018). Highly active and dual-function self-supported multiphase NiS–Ni₂S₃/NF electrodes for overall water splitting. *Journal of Materials Chemistry A*, 6(29), 14207-14214.
- Wang, J., Xu, F., Jin, H., Chen, Y., & Wang, Y. (2017). Non-noble metal-based carbon composites in hydrogen evolution reaction: fundamentals to applications. *Advanced materials*, 29(14), 1605838.
- Hüner, B., Demir, N., & Kaya, M. F. (2023). Ni-Pt coating on graphene-based 3D printed electrodes for hydrogen evolution reactions in alkaline media. *Fuel*, 331, 125971.
- Ezzahra Chakik, F., Kaddami, M., & Mikou, M. (2017). Effect of operating parameters on hydrogen production by electrolysis of water. *international journal of hydrogen energy*, 42(40), 25550-25557.
- Dionigi, F., Reier, T., Pawolek, Z., Gliech, M., & Strasser, P. (2016). Design criteria, operating conditions, and nickel–iron hydroxide catalyst materials for selective seawater electrolysis. *ChemSusChem*, 9(9), 962-972.
- Anantharaj, S., Ede, S. R., Sakthikumar, K., Karthick, K., Mishra, S., & Kundu, S. (2016). Recent trends and perspectives in electrochemical water splitting with an emphasis on sulfide, selenide, and phosphide catalysts of Fe, Co, and Ni: a review. *Acs Catalysis*, 6(12), 8069-8097.
- Rashid, M. D., Al Mesfer, M. K., Naseem, H., & Danish, M. (2015). Hydrogen production by water electrolysis: a review of alkaline water electrolysis, PEM water electrolysis and high temperature water electrolysis. *International Journal of Engineering and Advanced Technology*.
- Wang, Q., Gao, Y., Ma, Z., Zhang, Y., Ni, W., Younus, H. A., ... & Zhang, S. (2021). Supported ionic liquid phase-boosted highly active and durable electrocatalysts towards hydrogen evolution reaction in acidic electrolyte. *Journal of Energy Chemistry*, 54, 342-351.
- Taji, Y., Zagalskaya, A., Evazzade, I., Watzele, S., Song, K. T., Xue, S., ... & Bandarenka, A. S. (2022). Alkali metal cations change the hydrogen evolution reaction mechanisms at Pt electrodes in alkaline media. *Nano Materials Science*.
- Melo, O. O., López, L. A., & Melo, S. E. (2007). *Diseño de experimentos: métodos y aplicaciones*. Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Ciencias.
- Montgomery, D. C. (2005). *Diseño y análisis de experimentos* (2^a ed.). México: Limusa Wiley.

- Garimella, S., Vimal, A., Merugu, R., & Kumar, A. (2019). Optimization for enhanced hydrogen production from *Rhodobacter sphaeroides* using response surface methodology. *SN Applied Sciences*, *1*(2), 1-8.
- Chee, M. K., Ng, B. J., Chew, Y. H., Chang, W. S., & Chai, S. P. (2022). Photocatalytic Hydrogen Evolution from Artificial Seawater Splitting over Amorphous Carbon Nitride: Optimization and Process Parameters Study via Response Surface Modeling. *Materials*, *15*(14), 4894.
- Özgür, C., & Mert, M. E. (2022). Prediction and optimization of the process of generating green hydrogen by electrocatalysis: A study using response surface methodology. *Fuel*, *330*, 125610.
- Naseer, M. N., Zaidi, A. A., Khan, H., Kumar, S., Owais, M. T. B., Abdul Wahab, Y., & Alrobei, H. (2021). Statistical modeling and performance optimization of a two-chamber microbial fuel cell by response surface methodology. *Catalysts*, *11*(10), 120
- Pourbaix, M. (1974). *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions*. Houston, Tex: National Association of Corrosion Engineers.
- Ropital, F. (2007). Corrosion in Refineries.