



**GRADO EN FÍSICA**

**ESTUDIO DE LA DINÁMICA DIFUSIVA DEL  
OXÍGENO EN SÓLIDOS CRISTALINOS  
ACTIVOS POR MICROONDAS PARA LA  
GENERACIÓN DE HIDRÓGENO**

**Presentado por:**

**MARÍA MINGUELA SÁEZ**

**Dirigido por:**

**Dr. JOAQUÍN SANTOS BLASCO**

**CURSO ACADÉMICO 2024-2025**

*En primer lugar, quiero agradecer sinceramente a mi tutor, Ximo,  
su dedicación, paciencia e implicación  
sin la cual este trabajo no habría sido posible.*

*Este trabajo está dedicado a mis padres, mis abuelos, Dani y Adrián,  
por su apoyo incondicional, infinita paciencia  
y por guiarme cuando ni yo misma veía el camino.*

# Resumen

Este Trabajo Fin de Grado estudia la dinámica del oxígeno en óxidos metálicos, concretamente en el cerio dopado con gadolinio (CGO), como consecuencia de la activación del proceso de reducción por microondas. Este proceso se presenta como una alternativa más eficiente para la producción de  $H_2$  y otros vectores energéticos debido a sus temperaturas inusualmente bajas, entre 100 y 400 °C, frente a los métodos termoquímicos convencionales que requieren temperaturas superiores a los 1000 °C, favoreciendo la producción sostenible de vectores energéticos.

En este trabajo, se desarrolla un método matemático basado en la ecuación de Nernst-Planck para describir la dinámica de los iones de oxígeno en presencia y ausencia de un campo eléctrico uniforme desarrollando un modelo que es capaz de determinar la distribución espacial y temporal de la concentración de iones de oxígeno. Además, se investiga el mecanismo de difusión dominante a través de representaciones numéricas de la dinámica del oxígeno tras apagar las microondas. El modelo planteado reproduce fielmente los resultados experimentales de activación de materiales cerámicos por microondas, con independencia del tamaño de la partícula activa. Asimismo, explica por qué la liberación de  $O_2$  en estos materiales es un efecto fundamentalmente superficial. Finalmente, se justifica que son precisamente los efectos no térmicos los responsables de la difusión del oxígeno.

**Palabras clave:** Hidrógeno verde, vector energético, división termoquímica del agua, microondas, cerio dopado, Nernst-Planck, difusión iónica, efectos no térmicos, sostenibilidad.

# Abstract

This Final Degree Project studies the oxygen dynamics in metal oxides, specifically in gadolinium-doped ceria (GDC), as a consequence of the activation of the reduction process by microwaves. This process is presented as a more efficient alternative for the production of  $H_2$  and other energy vectors due to its unusually low temperatures, between 100 and 400 °C, compared to conventional thermochemical methods that require temperatures above 1000 °C, thereby favoring the sustainable production of energy vectors.

In this work, a mathematical method based on the Nernst-Planck equation is developed to describe the dynamics of oxygen ions in the presence and absence of a uniform electric field, creating a model capable of determining the spatial and temporal distribution of oxygen ion concentration. Furthermore, the dominant diffusion mechanism is investigated through numerical representations of oxygen dynamics after the microwaves are turned off. The proposed model faithfully reproduces the experimental results of microwave activation of ceramic materials, regardless of the size of the active particle. Likewise, it explains why the release of  $O_2$  in these materials is fundamentally a surface effect. Finally, it is demonstrated that non-thermal effects are precisely responsible for oxygen diffusion.

**Keywords:** Green hydrogen, energy carrier, thermochemical water splitting, microwaves, doped cerium, Nernst-Planck, ionic diffusion, non-thermal effects, sustainability.

# Índice

<b>1. Introducción</b>	<b>8</b>
<b>2. Motivación y objetivos</b>	<b>10</b>
<b>3. Marco teórico</b>	<b>11</b>
3.1. Relevancia y métodos de producción de hidrógeno en la actualidad . . .	11
3.1.1. Usos del hidrógeno y vectores energéticos derivados . . . . .	12
3.1.2. Revisión del estado del arte en la producción de hidrógeno . . .	14
3.2. Generación de hidrógeno y otros vectores energéticos a partir de mi- croondas . . . . .	16
3.2.1. Revisión del método experimental . . . . .	16
3.2.2. Efecto de la irradiación con microondas . . . . .	17
3.3. Dinámica del oxígeno en materiales sólidos . . . . .	20
3.3.1. Difusión iónica en sólidos . . . . .	20
3.3.2. Ecuaciones de Fick . . . . .	21
3.3.3. Ecuación de Nernst-Planck . . . . .	21
<b>4. Desarrollo teórico del modelo</b>	<b>23</b>
4.1. Estudio de la dinámica de iones en ausencia de un campo eléctrico . .	24
4.2. Estudio de la dinámica de iones bajo la acción de un campo eléctrico dependiente del tiempo . . . . .	27
4.2.1. Solución analítica para un campo eléctrico uniforme . . . . .	31
<b>5. Análisis y representación de resultados</b>	<b>35</b>
5.1. Análisis de la dinámica bajo la irradiación de un campo eléctrico . . .	35

5.2. Análisis de la dinámica tras la irradiación de un campo eléctrico . . .	37
<b>6. Conclusiones y futuras líneas de trabajo</b>	<b>44</b>
6.1. ODS . . . . .	46
<b>A. Reducción formal de la ecuación del modelo a una ecuación de tipo Schrödinger</b>	<b>51</b>
<b>B. Determinación de las ecuaciones de contorno en <math>r = a</math> para <math>\psi(r, \tau)</math></b>	<b>54</b>
<b>C. Transformada de Laplace de <math>\psi(r, \tau)</math></b>	<b>56</b>
<b>D. Obtención del parámetro <math>k</math> de la solución de la ecuación diferencial en el espacio de Laplace</b>	<b>57</b>
<b>E. Cambio de variable que permite la simplificación de la ecuación de difusión</b>	<b>60</b>
<b>F. Transformada de Laplace de <math>\tilde{\psi}(r, \tau)</math></b>	<b>61</b>
<b>G. Transformada inversa de Laplace de <math>\tilde{\rho}_h(r, s)</math></b>	<b>64</b>
<b>H. Reversión de los cambios de variable de <math>\tilde{\psi}(r, \tau)</math></b>	<b>65</b>
<b>I. Reversión de la literatura sobre efectos no térmicos</b>	<b>67</b>

# Índice de figuras

1.	<i>Representación gráfica de la demanda por sector, histórica y en el Escenario de Emisiones Netas Cero para 2050. Fuente: United Nations Environment Programme, 2024.</i> . . . . .	12
2.	<i>Representación esquemática de la división termoquímica del agua en dos fases. Fuente: Abdin et al., 2019.</i> . . . . .	15
3.	<i>Esquema del montaje experimental para irradiación de microondas. Fuente de la figura y montaje experimental: Serra et al., 2020, Catalá Civera et al., 2015</i> . . . . .	16
4.	<i>Análisis mediante espectrometría de masas de la liberación de oxígeno (<math>F_{O_2}</math> en rojo) después de alcanzar una temperatura característica de inducción (<math>T</math> en negro) y el calentamiento del material asociado a la irradiación por microondas. Fuente: Serra et al., 2023</i> . . . . .	18
5.	<i>Gráfica que expone la conductividad en función de la temperatura. En magenta, se representa el calentamiento y enframamiento en procesos convencionales. En celeste, la dependencia de la conductividad cuando se activan las microondas. Fuente: Serra et al., 2020.</i> . . . . .	19
6.	<i>Representación esquemática del ciclo redox inducido por microondas. Fuente: Serra et al., 2020</i> . . . . .	20
7.	<i>Simulación numérica de los perfiles radiales de concentración de iones de oxígeno a diferentes tiempos, bajo la incidencia de un campo eléctrico radial constante.</i> . . . . .	36
8.	<i>Rendimiento de oxígeno obtenido en función del área superficial (BET) y el diámetro de partícula. Fuente: Serra et al., 2023</i> . . . . .	36
9.	<i>Espectrometría de masas donde se observa la liberación repentina de oxígeno por unidad de tiempo a partir de superar la temperatura de inducción y para una potencia del campo superior a la potencia umbral. Fuente: Serra et al., 2020.</i> . . . . .	37
10.	<i>Simulación para un radio de la partícula <math>2 \mu\text{m}</math> bajo diferentes tiempos de irradiación.</i> . . . . .	38

11.	<i>Simulación para un radio de la partícula 0.5 <math>\mu\text{m}</math> bajo diferentes tiempos de irradiación.</i>	38
12.	<i>Simulación para un radio de la partícula 0.3 <math>\mu\text{m}</math> bajo diferentes tiempos de irradiación.</i>	39
13.	<i>Familia de curvas que reproduce los perfiles de concentración obtenidos en la simulación gráfica de la Figura 7, mostrando la evolución radial de la concentración bajo la diferentes tiempos de incidencia de un campo eléctrico constante.</i>	40
14.	<i>Representación del perfil de concentración en función de la distancia radial con una condición inicial obtenida tras la irradiación de microondas durante 0.1 s.</i>	40
15.	<i>Representación del perfil de concentración en función de la distancia radial con una condición inicial obtenida tras la irradiación de microondas durante 1 s.</i>	41
16.	<i>Representación del perfil de concentración en función de la distancia radial con una condición inicial obtenida tras la irradiación de microondas durante 10 s.</i>	41
17.	<i>Representación del perfil de concentración en función de la distancia radial con una condición inicial obtenida tras la irradiación de microondas durante 60 s.</i>	42
18.	<i>Representación del perfil de concentración en función de la distancia radial con una condición inicial obtenida tras la irradiación de microondas durante 600 s.</i>	42

# 1. Introducción

La generación sostenible de energía es una prioridad global para hacer frente al cambio climático. Con las emisiones de gases de efecto invernadero aumentando cada año, el hidrógeno verde, producido a partir de energías renovables, se presenta como un vector energético clave para la descarbonización de sectores como la industria y el transporte. Sin embargo, los métodos convencionales de producción de hidrógeno, como el reformado de gas natural, generan importantes emisiones de  $\text{CO}_2$ , lo que limita su sostenibilidad y contribuye al calentamiento global. Por esta razón, es necesario avanzar hacia alternativas más limpias y eficientes que permitan obtener hidrógeno de manera sostenible y con un impacto ambiental mínimo. Entre estas opciones, la división termoquímica del agua aparece como una vía prometedora, aunque actualmente enfrenta desafíos técnicos significativos debido a las altas temperaturas que requiere, generalmente superiores a los  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ , lo que hace que estos procesos sean complejos, poco eficientes y limiten su viabilidad a gran escala.

En este contexto, Serra et al., 2020 descubrieron un novedoso método para la generación de hidrógeno basado en la irradiación de materiales sólidos con microondas. El procedimiento consiste en un ciclo redox dividido en dos fases: primero, el material se reduce al ser expuesto a microondas, lo que provoca la liberación de oxígeno; después, al poner el material en contacto con vapor de agua, este se oxida nuevamente, generando hidrógeno como subproducto. A diferencia de los métodos térmicos tradicionales, este enfoque permite activar la reacción a temperaturas significativamente más bajas.

Debido a que la generación de hidrógeno está profundamente relacionada con el número y la movilidad de vacantes de oxígeno en el material, es necesario entender en detalle la dinámica de movimiento de los iones de oxígeno. En este Trabajo Fin de Grado se estudia este problema. Se analiza y modeliza el movimiento de los iones de oxígeno en el CGO, tanto en ausencia como bajo la acción de un campo eléctrico. Para ello, se parte de las ecuaciones de Fick hasta llegar a la ecuación de Nernst-Planck, que describe de forma precisa la dinámica de difusión de iones como consecuencia de la temperatura y el efecto de un campo eléctrico, es decir, bajo irradiación de microondas.

Se obtienen soluciones analíticas para dos casos de estudio planteados. En el primer caso, se analiza la dinámica de vacantes de oxígeno en el CGO una vez activada la irradiación por microondas partiendo de una situación de equilibrio. En el segundo caso, se estudia como evoluciona la dinámica de vacantes una vez apagadas las microondas.

Comprender cómo afectan las microondas a los óxidos metálicos no solo permite conocer mejor los procesos que ocurren a nivel material, sino que también abre la puerta a optimizar nuevos métodos de producción de hidrógeno verde. En este Trabajo Fin de Grado se aborda precisamente esto, se estudian los fundamentos físicos que sustentan la mejora de la dinámica de movimiento de las partículas debido a las microondas, aportando una base teórica para entender el impacto de las mismas en el comportamiento del material.

## 2. Motivación y objetivos

En este trabajo se busca estudiar la dinámica del oxígeno en el CGO y determinar el papel de las microondas en los procesos de difusión iónica. El objetivo principal es contrastar la hipótesis de que este tipo de difusión no se debe únicamente a un calentamiento térmico, sino a efectos no térmicos inducidos por las microondas. Por tanto, los objetivos específicos de este trabajo son:

- Obtener una solución analítica exacta en función del radio y el tiempo que describa la dinámica de movimiento de los iones de oxígeno en presencia y en ausencia de microondas.
- Averiguar que mecanismo de difusión predomina en la dinámica de movimiento de las partículas de oxígeno a partir de representaciones gráficas.

Además, se plantean los siguientes objetivos transversales:

- Llevar a cabo un análisis del estado del arte sobre la situación energética actual, con especial énfasis en el hidrógeno como vector energético y en los métodos empleados para su producción.
- Examinar los métodos matemáticos para la resolución de ecuaciones diferenciales de forma analítica.
- Evaluar la consistencia del modelo matemático a partir de la realización de representaciones gráficas y su posterior comparación con la literatura científica.
- Contribuir a la mitigación del cambio climático mediante el estudio de alternativas energéticas que reduzcan las emisiones de gases de efecto invernadero.
- Promover el desarrollo de tecnologías limpias mediante el estudio de materiales que mejoren la eficiencia de los procesos de generación de hidrógeno.

La realización de este trabajo viene motivada por la necesidad creciente de encontrar alternativas sostenibles para la generación de energía, y así, limitar de alguna forma el aumento generalizado de las temperaturas. De igual manera, surge una motivación personal de aplicar lo aprendido durante el Grado de Física a buscar soluciones a problemas que afectan significativamente a la sociedad.

## 3. Marco teórico

### 3.1. Relevancia y métodos de producción de hidrógeno en la actualidad

En el último informe sobre la Brecha de Emisiones 2024, la ONU expone datos preocupantes. Las emisiones de efecto invernadero alcanzaron en 2023 los 57.1 GtCO<sub>2</sub>e<sup>1</sup>, suponiendo un incremento de un 1.3 % respecto a 2022. Estos datos están alejados de los objetivos establecidos en el Acuerdo de París, que busca limitar el aumento de la temperatura global en 1.5 °C o 2 °C .

Las políticas actuales con relación a las emisiones de CO<sub>2</sub>e implementadas por los países no son suficientes para cumplir los acuerdos anteriormente mencionados. Con estas políticas, a lo largo del siglo, el aumento de la temperatura global se podrá limitar en 3.1 °C con un 66 % de probabilidades (United Nations Environment Programme, 2024, p.34). Los datos son algo más esperanzadores si los países tomasen medidas de acuerdo a sus propias capacidades y recursos, y aún más si se proporcionasen recursos internacionales.

De las emisiones totales emitidas durante 2023, un 26 % corresponde al sector energético y un 11 % al sector industrial. Buscando el objetivo de limitar en 1.5 °C el aumento de la temperatura, se han establecido algunos puntos de referencia sectorial para 2030 y 2035. Uno de los puntos más destacables es el aumento en la producción de hidrógeno verde de 0.027 Mt en 2021 a 58 Mt en 2030 (United Nations Environment Programme, 2024). Aunque este valor sería el necesario para que se produjese la descarbonización total de la economía, refleja la importancia que tiene el hidrógeno en un futuro basado en energía limpia.

En este contexto, resulta útil analizar la evolución esperada del uso del hidrógeno por sectores. La Figura 1 muestra como hasta 2024 la demanda de hidrógeno se ha mantenido relativamente estable, concentrándose en sectores tradicionales como la refinación y la industria pesada. Sin embargo, en el escenario de emisiones netas cero para 2050, se espera un aumento significativo en 2030.

---

<sup>1</sup>CO<sub>2</sub>e (equivalente de dióxido de carbono): Unidad de medida para comparar el impacto climático de diferentes gases de efecto invernadero expresándolos en función de la cantidad de CO<sub>2</sub> que generaría el mismo calentamiento global durante 100 años.

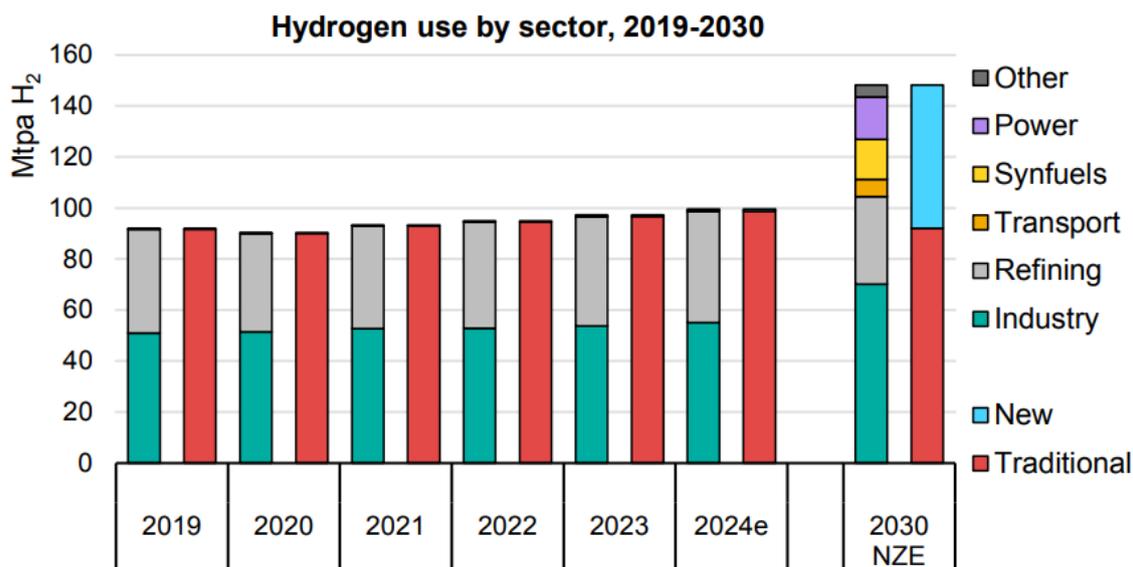


Figura 1: Representación gráfica de la demanda por sector, histórica y en el Escenario de Emisiones Netas Cero para 2050. Fuente: United Nations Environment Programme, 2024.

### 3.1.1. Usos del hidrógeno y vectores energéticos derivados

El hidrógeno se posiciona como un elemento clave en la transición energética debido a su versatilidad y alta densidad energética. Con un poder calorífico entre 120 y 142 MJ/kg (Carvajal-Osorio et al., 2010), supera considerablemente a la gasolina, que presenta una densidad energética de 36.4 a 49.6 MJ/kg (Abdin et al., 2019), y a otros combustibles fósiles. Esta propiedad lo hace idóneo para aplicaciones donde se requiere alta eficiencia energética, como la descarbonización de redes de gas y el transporte.

Tal y como se observa en la Figura 1, el hidrógeno se considera una alternativa clave para sustituir el gas que se utiliza en la industria y calefacción de los hogares en la Unión Europea. Una de sus principales ventajas es la posibilidad de ser inyectado en la infraestructura existente junto con el gas natural. De igual forma, el hidrógeno puede ser utilizado para la producción de gas natural sintético, que permitiría sustituir el gas natural sin modificar las instalaciones actuales. En el sector del transporte, el hidrógeno es la opción más prometedora para la descarbonización. Frente a los vehículos eléctricos enchufables que pueden generar problemas en la red eléctrica principal durante los picos de demanda, las pilas de combustible requieren una menor cantidad de materias primas que las baterías y motores de combustión. Estas pilas de combustible son dispositivos que convierten directamente la energía química del combustible en energía eléctrica a través de un proceso electroquímico. A diferencia de las baterías, los reactivos y productos no se almacenan, sino que se

suministran y extraen de manera continua. Utilizando hidrógeno como combustible, no solo se consigue una elevada eficiencia en su transformación, sino que el vapor de agua es el único producto resultante (Cid, 2018). Además, la infraestructura de repostaje de hidrógeno ocupa una décima parte del espacio utilizado para la recarga rápida de vehículos eléctricos (*Hydrogen Roadmap Europe: A Sustainable Pathway for the European Energy Transition*, 2019). A nivel industrial se utiliza para transformar fracciones pesadas de petróleo en compuestos derivados de la destilación (Ramírez et al., 2016), lo que permite obtener combustibles más limpios y con un mayor rendimiento (Núñez, 2017). Además, puede utilizarse como materia prima para la síntesis de amoníaco, utilizado para producir fertilizantes como la urea.

Sin embargo, uno de los principales desafíos que conlleva el uso del hidrógeno como vector energético es su transporte, almacenamiento y distribución. En su estado gaseoso, su transporte requiere una compresión a altas presiones (700 bar) y la modificación de la infraestructura existente debido a la fragilización que el hidrógeno provoca en las tuberías utilizadas, lo que supone una inversión significativa. Por otro lado, el transporte de hidrógeno líquido implica un proceso de criogenización en el que el gas se licua a temperaturas cercanas a  $-253\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Para su almacenamiento, se requieren instalaciones que permitan su conservación a bajas temperaturas para minimizar el intercambio térmico, reduciendo así las pérdidas por evaporación que son de 0.2 a 0.3% por día (Salmon y Bañares-Alcántara, 2021, Sadeq et al., 2024).

A pesar de haber puesto de manifiesto la alta superioridad del poder calorífico del hidrógeno frente al de la gasolina, la realidad es que en términos de densidad energética volumétrica, mucho más importante para almacenamiento y transporte, el hidrógeno es bastante inferior a la gasolina, 8 MJ/L, valor para para hidrógeno líquido, frente a 32 MJ/L. Es por ello que se necesita un volumen superior de hidrógeno para almacenar la misma cantidad de energía que la gasolina (Morante et al., 2020).

En consecuencia, los portadores de hidrógeno, con densidades energéticas volumétricas superiores, son una alternativa para el almacenamiento y transporte del hidrógeno. Estos portadores, como el amoníaco, los hidruros metálicos, portadores orgánicos líquidos de hidrógeno y el metano renovable (Biswas et al., 2020), son más fáciles de almacenar y transportar, y presentan menores riesgos de inflamabilidad y explosión (Sadeq et al., 2024).

### 3.1.2. Revisión del estado del arte en la producción de hidrógeno

Aunque el hidrógeno es el elemento más abundante en el universo, constituyendo un 75 % de toda la masa, en la Tierra se encuentra en su ligado a otras moléculas. Por esta razón, se han desarrollado diversos métodos para su obtención, dada su relevancia como vector energético en el futuro. Es por ello, que buscando un futuro con emisiones mínimas de efecto invernadero sorprenden los datos estadísticos de la Agencia Internacional de la Energía publicados en su informe *Global Hydrogen Review 2024*, donde se expone que de toda la producción en 2023, 97 Mt, menos de un 1 % era de bajas emisiones de gases de efecto invernadero.

Este informe revela que aproximadamente dos tercios de la producción total de hidrógeno provienen de gas natural sin captura de carbono (CCUS), es decir, hidrógeno gris. Su obtención se realiza principalmente mediante el reformado con vapor de metano, un proceso que requiere temperaturas entre 700 y 1000 °C (Sadeq et al., 2024). Durante este proceso se generan entre 9 y 12 kgCO<sub>2</sub>eq./kg<sub>H<sub>2</sub></sub> (International Energy Agency, 2024).

En cambio, la producción de hidrógeno a partir de gas natural con la aplicación de técnicas CCUS se conoce como hidrógeno azul. Este tipo de hidrógeno se encuentra dentro del 1 % de la producción total considerada de bajas emisiones y representa la mayor parte de este segmento. Dependiendo del método CCUS utilizado, se reducen las emisiones directas de CO<sub>2</sub> entre 0.8 a 4.8 kgCO<sub>2</sub>e/kg<sub>H<sub>2</sub></sub><sup>2</sup> (Incer-Valverde et al., 2023).

Otro método relevante para la producción de hidrógeno es la electrólisis, que consiste en la división de las moléculas de agua en hidrógeno y oxígeno mediante el paso de una corriente eléctrica, se engloba dentro de la producción de hidrógeno mediante la división del agua. Dentro de estos métodos, se encuentran también los procesos basados en la división termoquímica del agua. Aunque en 2023, la producción de hidrógeno vía electrólisis del agua no superó las 100 kt, se espera que para 2030 dos tercios de la producción de hidrógeno de bajas emisiones provengan de este método de producción (International Energy Agency, 2024).

Los ciclos termoquímicos más viables para la división del agua se basan en procesos en dos fases: una etapa de reducción térmica y una de oxidación de materiales que contienen óxidos metálicos, tal y como se puede observar en la Figura 2. Durante la reducción térmica, el óxido metálico libera oxígeno. Posteriormente, en la fase de oxidación, el material reducido reacciona con vapor de agua para formar nueva-

---

<sup>2</sup>Kilogramo de CO<sub>2</sub>e generado por cada kilogramo de H<sub>2</sub> producido.

mente el óxido y liberar hidrógeno. Este tipo de ciclos no solo presenta una mayor viabilidad frente a los de una sola fase por operar a temperaturas relativamente más bajas, sino también porque la reducción de los óxidos es favorecida por el aumento de entropía asociado a las transiciones de fase gas-sólido (Abdin et al., 2019).

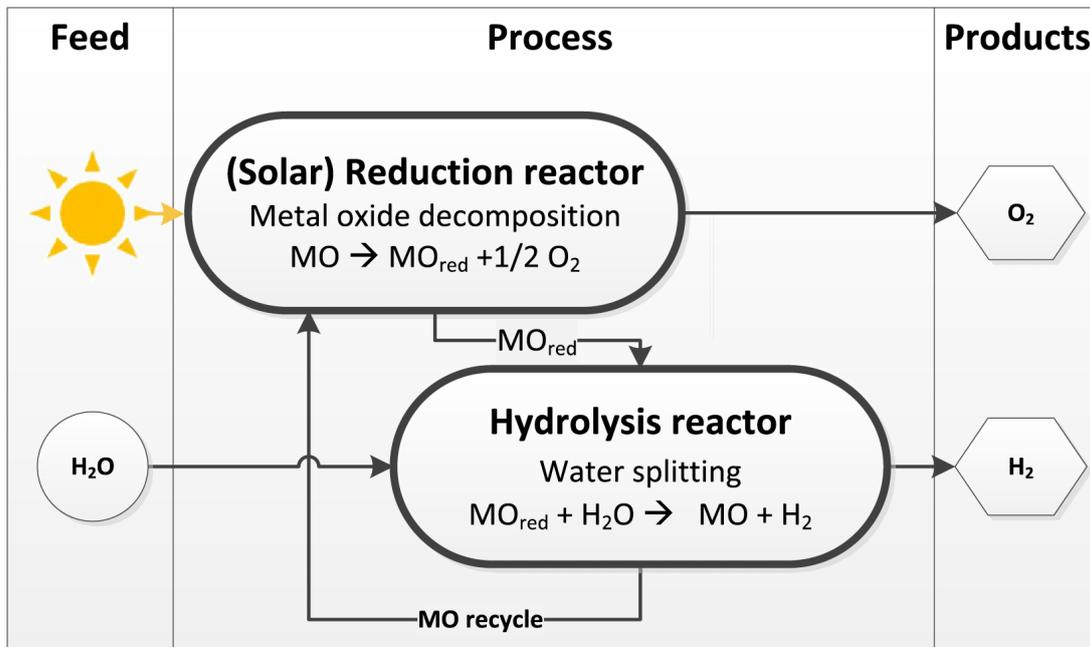


Figura 2: Representación esquemática de la división termoquímica del agua en dos fases. Fuente: Abdin et al., 2019.

No obstante, este método de producción de hidrógeno, aunque no presenta pérdidas asociadas a la conversión de energía solar u otro tipo de energía renovable a energía eléctrica, como ocurre en la electrólisis, no es eficiente debido a las altas temperaturas necesarias para la reducción térmica de los óxidos metálicos. En ciclos con óxido de zinc la temperatura de reducción alcanza los 1900 °C; en ciclos de óxido de hierro supera los 2300 °C y 2000 °C para el óxido de cerio (Abdin et al., 2019). Sin embargo, esta problemática no solo está presente en la división termoquímica del agua, la mayoría de procesos de producción de hidrógeno involucran altas temperaturas, lo que conlleva en definitiva, a procesos ineficientes.

Ante este problema, Serra et al., 2020 descubrieron un nuevo método que permitía la producción de H<sub>2</sub> sin contacto como consecuencia de la activación del proceso de reducción por microondas en sólidos cristalinos a temperaturas menores a 250 °C. Este método ofrece una alternativa potencialmente más eficiente con respecto a las temperaturas necesarias para que se produzca la división termoquímica convencional.

## 3.2. Generación de hidrógeno y otros vectores energéticos a partir de microondas

### 3.2.1. Revisión del método experimental

El experimento publicado por Serra et al., 2020 se realizó con diversos materiales sólidos conductores de iones, sin embargo, el que mayor cantidad de vacantes de oxígeno generaba fue el óxido de cerio dopado con gadolinio  $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,9}$  (CGO).

La Figura 3 muestra el dispositivo experimental utilizado. La muestra de CGO se colocó en un reactor tubular de cuarzo con un lecho empacado y fue irradiada en una cavidad resonante de microondas. En el sistema se introducía un flujo constante de  $\text{N}_2$  seco a una presión atmosférica constante para evitar que el  $\text{O}_2$  del ambiente reaccionase con el material. La cavidad contaba con un generador de microondas de estado sólido que permitía que la generación de un campo eléctrico de frecuencia aproximada de 2,45 GHz en modo  $\text{TE}_{111}$ . En este modo, la amplitud del campo eléctrico presenta una distribución prácticamente uniforme en la región donde se sitúa el lecho, lo que permite irradiar homogéneamente todo el volumen de la muestra (Plaza González, 2015), como se muestra en la Figura 3 en tonos rojizos.

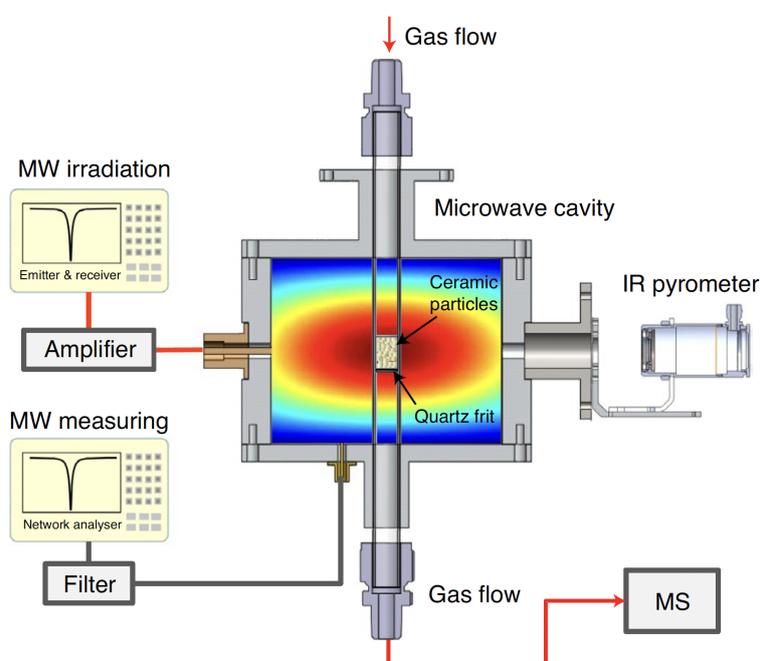


Figura 3: *Esquema del montaje experimental para irradiación de microondas.*  
*Fuente de la figura y montaje experimental: Serra et al., 2020, Catalá Civera et al., 2015 .*

Durante la experimentación, la temperatura de la muestra fue monitorizada en todo momento mediante un pirómetro infrarrojo, lo que permitió registrar su evolución térmica con precisión. De forma simultánea, se empleó espectrometría de masas para analizar la composición gaseosa del sistema y detectar la liberación de especies durante el proceso. Asimismo, con el objetivo de estudiar las propiedades eléctricas del material bajo irradiación de microondas, se utilizó una sonda de conductividad in situ, permitiendo registrar en tiempo real las variaciones en su comportamiento eléctrico.

### 3.2.2. Efecto de la irradiación con microondas

El proceso que se lleva a cabo en el experimento consiste en un ciclo redox que incluye dos fases. La primera de ellas, la reducción se induce como consecuencia de la irradiación con microondas, y la segunda, la oxidación ocurre en ausencia de las mismas.

#### Fase de reducción

Durante la irradiación con microondas, el material experimenta una reducción que conlleva la liberación de iones de oxígeno,  $O_2$ . Esta reacción de reducción comienza una vez es alcanzada la temperatura de inducción ( $T_{ind} \approx 110^\circ C$ ), a partir de la cual aumenta la capacidad del material para absorber la energía de las microondas. Además de esta temperatura de inducción, es necesario también que la potencia suministrada sea superior al umbral de absorción ( $P_{th} \approx 10Wg^{-1}$ ). Como consecuencia de esto, el CGO se reduce en un corto período de tiempo, y a su vez se produce un aumento súbito de temperatura en toda la muestra hasta alcanzar una temperatura de equilibrio (Figura 4).

Una consecuencia destacable de la reducción del material es el aumento abrupto en la conductividad, como se muestra en la Figura 5. Este incremento se debe a un aumento en la conductividad electrónica ya que se reduce la energía de activación necesaria para que los electrones pasen de la capa de valencia a la de conducción. El aumento posterior de la temperatura también juega un papel importante, ya que permite la activación térmica de las vacantes de oxígeno y los electrones.

#### Comparación con procesos redox convencionales

Es interesante destacar que este proceso es muy distinto a los procesos redox convencionales. Estos últimos, dependen de la activación térmica de los materiales para que se produzca la reducción del material, por lo que requieren de temperaturas

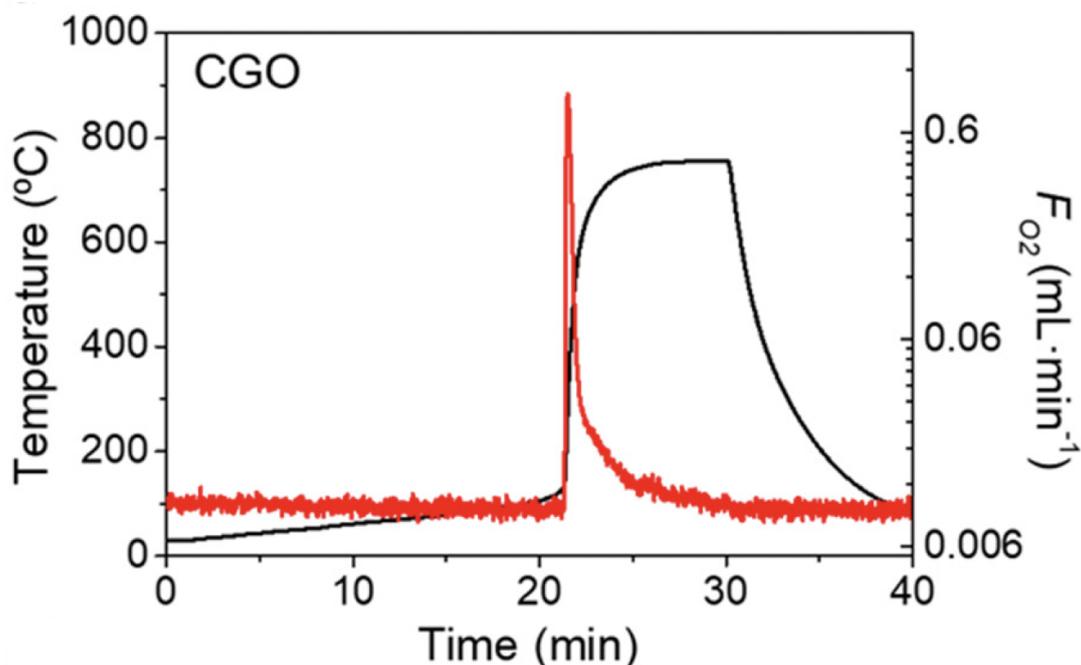


Figura 4: Análisis mediante espectrometría de masas de la liberación de oxígeno ( $F_{O_2}$  en rojo) después de alcanzar una temperatura característica de inducción ( $T$  en negro) y el calentamiento del material asociado a la irradiación por microondas. Fuente: Serra et al., 2023

altas para superar las barreras energéticas involucradas en la reacción. El proceso redox convencional presenta una dependencia exponencial de la conductividad con la temperatura que viene dada por la ecuación de Arrhenius:

$$\sigma = \sigma_0 e^{\frac{-E_a}{RT}}$$

Esto nos deja entrever que el proceso de reducción por microondas no sigue el patrón de un proceso térmico convencional.

### Fase de oxidación y generación de vectores energéticos

Una vez se desactivan las microondas, en la cavidad pueden ocurrir varios escenarios. En ausencia de una atmósfera, el  $O_2$  es reabsorbido por el material cerámico. Sin embargo, en presencia de una atmósfera de vapor de agua, el material se oxida, produciéndose así la electrólisis del agua, y generando  $H_2$  como consecuencia. Es relevante señalar que, aunque se ha mencionado únicamente la producción de  $H_2$ , el proceso de reducción de microondas también puede aplicarse para la producción de metano u otros vectores energéticos. Además, como se muestra en la Figura 6,

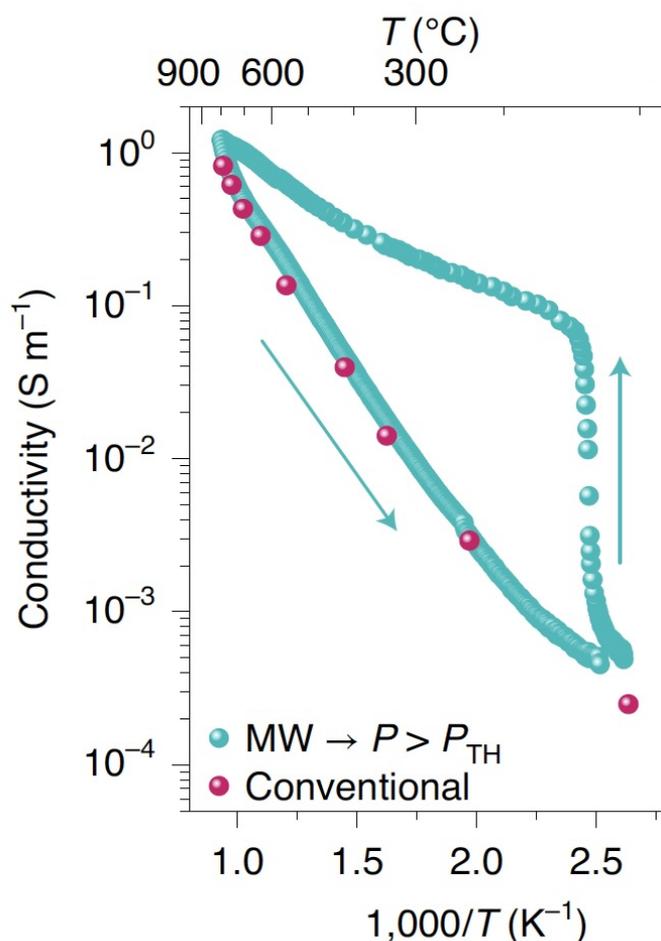


Figura 5: Gráfica que expone la conductividad en función de la temperatura. En magenta, se representa el calentamiento y enfriamiento en procesos convencionales. En ceste, la dependencia de la conductividad cuando se activan las microondas. Fuente: Serra et al., 2020.

se trata de un proceso que puede presentarse de manera cíclica y sin pérdidas en la eficiencia Serra et al., 2020, lo que permite una generación encadenada de vectores energéticos.

No solo la generación de hidrógeno a bajas temperaturas, sino también el aumento súbito de la conductividad y la liberación repentina de O<sub>2</sub> resultan fenómenos inusuales en un proceso de difusión convencional. Resulta, por ende, indispensable poder estudiar este sistema con el objetivo de comprender el efecto que las microondas tienen en el material. La clave para entender dicho efecto radica en el estudio de la dinámica de liberación de oxígeno, ya que los fenómenos inusuales se dan cuando las microondas están encendidas.

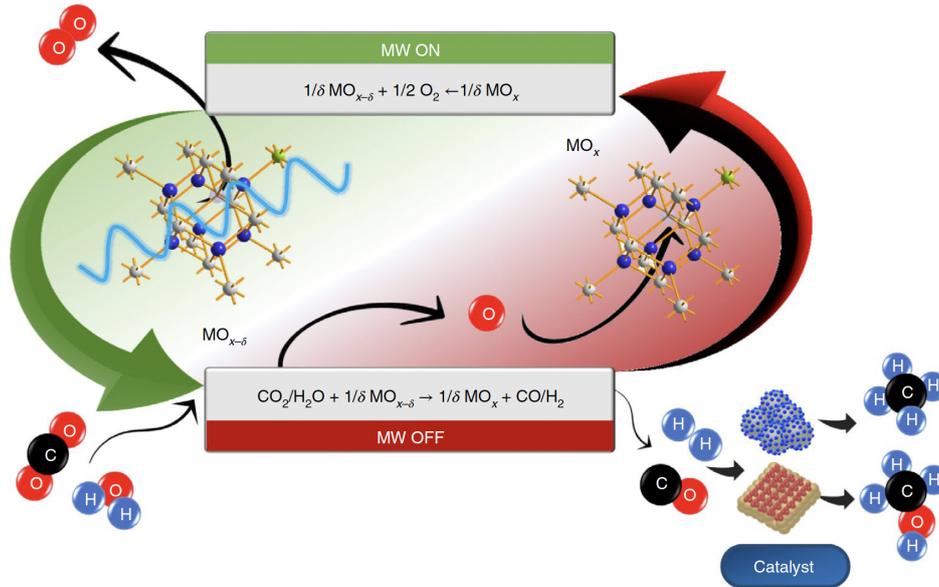


Figura 6: Representación esquemática del ciclo redox inducido por microondas.  
Fuente: Serra et al., 2020

### 3.3. Dinámica del oxígeno en materiales sólidos

Resulta necesario entender cómo se libera el oxígeno cuando se está produciendo la irradiación con microondas. Es por ello, que a continuación, se estudia el proceso de difusión iónica en sólidos y las ecuaciones que rigen la difusión de partículas.

#### 3.3.1. Difusión iónica en sólidos

La difusión es el mecanismo de transporte de la materia de un punto a otro debido al movimiento térmico de los átomos o moléculas. Este transporte se produce de forma diferente según el estado de la materia. En líquidos y en gases, el movimiento es relativamente rápido (“Metalografía y Tratamientos Térmicos”, s.f.), mientras que en los sólidos, el movimiento se ve restringido por la red cristalina. Aunque existen diversos mecanismos de difusión en sólidos, nos centraremos en la difusión por vacantes. Esto se debe a que el óxido de cerio dopado con gadolinio favorece este tipo de conducción al generar vacantes de oxígeno como consecuencia del dopaje.

La difusión por vacantes es el proceso por el cual un átomo puede migrar a un sitio vecino con una energía de activación pequeña cuando alguna de las posiciones vecinas se encuentra vacía (Balluffi et al., 2005).

### 3.3.2. Ecuaciones de Fick

De forma análoga a la ecuación desarrollada por Fourier en 1822 para describir la conducción del calor, en 1855 Fick la tomaría como ejemplo para describir la difusión de partículas. Considerando el flujo de difusión de partículas en un estado estacionario en tres dimensiones, la primera ley de Fick en un medio isotrópico puede escribirse como

$$\vec{J} = -D \cdot \vec{\nabla} C(\vec{r}), \quad (1)$$

donde  $J$  es el flujo de partículas,  $C$  la concentración de las mismas y  $D$  el coeficiente de difusión. El símbolo negativo de la Ecuación (1) pone de manifiesto que el flujo de partículas, o lo que es lo mismo, la difusión de las mismas, se produce en dirección contraria al gradiente de concentración (Mehrer, 2007).

Si en lugar de un caso estacionario, tomamos un caso en el que la concentración cambia con el tiempo, se ha de reformular la primera ley de Fick. Para ello, tomaremos como referencia la ecuación de continuidad derivada de las ecuaciones de Maxwell (J.Griffiths, 1999):

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \vec{\nabla} \cdot \vec{J}.$$

En esta ecuación se pone de manifiesto que existe una densidad corriente siempre y cuando haya una variación temporal de la densidad de carga. Al aplicar este principio al caso de la difusión de partículas, se puede derivar la segunda ley de Fick. Sustituyendo la densidad por la concentración de partículas y considerando que el coeficiente de difusión no depende de la posición, se puede obtener finalmente (G.Shewmon, 1963):

$$\frac{\partial C(\vec{r}, t)}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{J} = \vec{\nabla} \cdot (D \cdot \vec{\nabla} C(\vec{r}, t)) = D \cdot \vec{\nabla}^2 C(\vec{r}, t). \quad (2)$$

### 3.3.3. Ecuación de Nernst-Planck

Aunque la segunda ley de Fick (Ecuación (2)) describe de forma correcta el flujo de partículas en función de la difusión, para el caso concreto de la dinámica del oxígeno en el proceso de reducción del CGO mediante microondas, también tenemos que tener en cuenta que el flujo de partículas dependerá de otros factores. Para ello, utilizaremos la ecuación de Nernst-Planck, que se deriva de la segunda

ley de Fick. Esta ecuación tiene en cuenta el flujo  $\vec{J}$  no depende únicamente de la difusión (Ecuación (3)), sino que también se ha de tener en cuenta la advección y la electromigración.

$$\vec{J} = -D \cdot \vec{\nabla} C(\vec{r}, t) + C(\vec{r}, t) \vec{v} + D \frac{ze}{k_B T} C(\vec{r}, t) \vec{E}. \quad (3)$$

La advección es el transporte como consecuencia de una corriente impuesta o, dicho de otro modo, el movimiento de una masa de fluido que mejora el cambio de temperatura o de otras propiedades físicas o químicas del fluido (Chanson, 2004). En el caso de la reducción del CGO por microondas, la advección ( $C(\vec{r}, t) \vec{v}$ ), la tomaremos como 0 al no tratarse el oxígeno de un fluido.

El término de electromigración tiene especial importancia para obtener una ecuación que exprese la dinámica de movimiento del oxígeno de forma correcta. Sabemos que el campo eléctrico se puede expresar como:

$$\vec{E} = -\vec{\nabla} \tilde{\varphi},$$

donde  $\tilde{\varphi}$  es el potencial eléctrico<sup>3</sup>.

Teniendo todo lo anterior en cuenta y sustituyendo el flujo de partículas  $\vec{J}$  en la Ecuación (2) podemos concluir que la dinámica del oxígeno queda caracterizada por la siguiente ecuación:

$$\frac{\partial C(\vec{r}, t)}{\partial t} = D \cdot \vec{\nabla} \left[ \vec{\nabla} C(\vec{r}, t) + \frac{ze}{k_B T} \vec{\nabla} \tilde{\varphi} \cdot C(\vec{r}, t) \right]. \quad (4)$$

---

<sup>3</sup>En el gauge de Lorentz, el campo eléctrico se expresa como  $\vec{E} = -\vec{\nabla} \tilde{\varphi} - \frac{\partial \vec{A}}{\partial t}$ . No obstante, si tomamos en consideración que solo la componente electrostática es significativa, podemos afirmar que  $\frac{\partial \vec{A}}{\partial t} = 0$ .

## 4. Desarrollo teórico del modelo

Para comprender los efectos que las microondas provocan en las partículas cerámicas, y en consecuencia sobre el comportamiento global en la cavidad resonante, resulta esencial estudiar la dinámica de movimiento de los iones de oxígeno. Con este propósito, y en línea con el objetivo de este Trabajo Fin de Grado, se desarrolla a continuación un modelo matemático que busca describir de forma analítica esta dinámica de movimiento tanto en presencia como en ausencia de microondas.

Si bien en los experimentos descritos en Serra et al., 2020, 2023, la irradiación con microondas sobre el CGO se produce en primer lugar provocando la reducción de los átomos de cerio ( $\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ ) y el desplazamiento de los iones de oxígeno, y posteriormente se produce el apagado de las microondas, en este trabajo el análisis se presentará en orden inverso, comenzando por el caso sin microondas. Esta elección no es arbitraria, ya que este escenario es matemáticamente más sencillo y su resolución resulta favorable desde un punto de vista académico. En cada uno de los dos procesos planteados se parte de una condición inicial diferente. Tras la irradiación con microondas, se parte de una distribución arbitraria de la concentración de iones de oxígeno en la muestra de CGO. En cambio, en el estudio del caso con microondas, se parte de una condición inicial de un equilibrio difusivo que se ve desplazado por la activación de microondas. Matemáticamente, esto se puede representar a través de una función delta de Heaviside.

Partiendo de la ecuación de Nernst-Planck, Ecuación (4), se estudiará la dinámica del oxígeno a través de la variación temporal de su concentración. A partir de esta ecuación, ambos modelos proporcionarán una solución analítica exacta que describe cómo la concentración de oxígeno varía en función de la posición,  $\vec{r}$  y del tiempo,  $t$ . Reescribiendo la Ecuación (4), se obtiene:

$$\frac{1}{D} \frac{\partial C(\vec{r}, t)}{\partial t} = \vec{\nabla} \left[ \vec{\nabla} C(\vec{r}, t) + \beta \vec{\nabla} \tilde{\varphi}(\vec{r}, t) C(\vec{r}, t) \right], \quad (5)$$

donde  $\beta = \frac{Z}{k_B T}$ , con  $Z = z \cdot e$ , siendo  $Z$  la carga del ión, obtenida como el producto de la valencia del oxígeno  $z$  por la carga eléctrica del electrón  $e = -1,602 \cdot 10^{-19}$  C. Por otro lado,  $k_B$  representa la constante de Boltzmann,  $T$  la temperatura y  $D$  el coeficiente de difusión que viene dado por la ecuación de Arrhenius. Dado que la evolución temporal de la temperatura solo afecta al coeficiente de difusión  $D$ , esta se considera un parámetro externo en el estudio. Además, como los coeficientes de difusión no presentan variaciones significativas en el rango de temperatura

del experimento, se tomará su valor promedio. Esta consideración permite aislar la dependencia del coeficiente de difusión con respecto a la temperatura y el tiempo. Asimismo, dado que la medición experimental de la temperatura no es local, se considera que la temperatura es homogénea a lo largo del material.

El material sólido usado en los experimentos de Serra et al., 2020, 2023 está formado por polvo fino o gránulos con alta esfericidad cuyo diámetro promedio se encuentra en el rango  $10 \text{ nm} - 1 \text{ }\mu\text{m}$ . En este estudio se asumirá que las partículas que conforman el material son esferas de radio  $a$ . Por tanto, con el objetivo de facilitar la descripción de la partícula estudiada y aprovechando la geometría de la misma, se realiza un cambio de coordenadas a esféricas.

$$\frac{1}{D} \frac{\partial C(r, t)}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[ r^2 \left[ \left( \frac{\partial C(r, t)}{\partial r} \right) + \beta \frac{\partial \tilde{\varphi}(r, t)}{\partial r} C(r, t) \right] \right]. \quad (6)$$

#### 4.1. Estudio de la dinámica de iones en ausencia de un campo eléctrico

Para estudiar la dinámica de movimiento de los iones de oxígeno sin microondas, partimos de la Ecuación (6) sin el término asociado al potencial eléctrico. Así, la ecuación que describe la evolución temporal de la concentración es:

$$\frac{\partial C(\vec{r}, t)}{\partial t} = D \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( \frac{\partial C(\vec{r}, t)}{\partial r} \right) \quad \text{para } 0 < r < R \text{ y } t > 0. \quad (7)$$

Dado que el estudio se centra en la difusión dentro del material y no fuera, y teniendo en cuenta que previo al apagado de las microondas se ha extraído todo el oxígeno de la cavidad resonante, el sistema queda descrito por las siguientes condiciones de contorno:

- Para  $t > 0$  se impone una condición de Von Neumann con gradiente nulo en  $r = R$   $\left( \frac{\partial C(R, t)}{\partial r} = 0 \right)$ , lo cual implica que no existe flujo de partículas hacia el exterior. Esto es consecuencia de que, al apagar las microondas, el equilibrio se desplaza hacia la reabsorción del  $\text{O}_2$ , que implicaría un flujo hacia el interior de las partículas. No obstante, esto no es posible, ya que experimentalmente se ha eliminado la atmósfera exterior de la partícula.
- En  $r = 0$  se impone la condición de regularidad de la solución, dicho de otro modo, que la derivada en este punto sea 0  $\left( \frac{\partial C(0, t)}{\partial r} \right) \Big|_{r=0} = 0$ ). Esta imposición

surge de manera natural, ya que al tratarse del centro de la partícula, la curva de concentración debe presentar un máximo, lo que implica que la pendiente es nula.

Estas condiciones de contorno definen un sistema aislado en el que las partículas se distribuirán uniformemente a lo largo de la esfera, hasta alcanzar un estado estacionario,  $\frac{\partial C(\vec{r},t)}{\partial t} = 0$ , donde la concentración ha de ser una constante. Esto nos permite afirmar que, transcurrido un tiempo, el sistema llega a un estado estacionario tal que:

$$0 = D \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial C(\vec{r})}{\partial r} \right).$$

Si la derivada parcial respecto a la posición es 0, podemos afirmar que  $r^2 \frac{\partial C(\vec{r})}{\partial r}$  es una constante, que llamaremos  $A$ .

$$A = r^2 \frac{\partial C(\vec{r})}{\partial r} \rightarrow \frac{A}{r^2} = \frac{\partial C(\vec{r})}{\partial r} \rightarrow C(\vec{r}) = -\frac{A}{r} + B,$$

donde  $B$  es una constante de integración. Las condiciones de contorno impuestas implican que  $A$  debe ser igual a 0 ya que, de lo contrario, la concentración sería divergente en  $r=0$ . Esto nos permite corroborar lo afirmado anteriormente, que el estado de equilibrio final es una constante. Esta constante es el promedio de la concentración en la esfera, ya que al no haber intercambio con el entorno, los iones de oxígeno se repartirán de forma uniforme a lo largo de la misma. Por lo que la concentración de equilibrio,  $C_{\text{eq}}$ , viene dada por:

$$C_{\text{eq}} = \frac{\int_0^R C(\vec{r}, 0) 4\pi r^2 dr}{\int_0^R 4\pi r^2 dr}.$$

Sin embargo, con todo lo anterior, solo queda representado el estado de equilibrio al que tiende el sistema una vez pasado el tiempo. Para estudiar cómo la concentración evoluciona desde  $C(\vec{r}, t)$  hasta el estado estacionario, planteamos una corrección que entendemos como el estado transitorio, cuyo valor será menor cuanto más pase el tiempo:

$$C(\vec{r}, t) = u(\vec{r}, t) + C_{\text{eq}}.$$

La ecuación diferencial para la difusión de partículas en una geometría esférica es un problema clásico en la literatura (J.Olver, 2016). Primero, sustituimos el nuevo valor de  $C(\vec{r}, t)$  en la Ecuación (7), obteniendo que:

$$\frac{\partial u(\vec{r}, t)}{\partial t} = D \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial u(\vec{r}, t)}{\partial r} \right). \quad (8)$$

Las condiciones de contorno para  $u(\vec{r}, t)$  son las mismas que para  $C(\vec{r}, t)$ :

$$\frac{\partial u(0, t)}{\partial r} = 0,$$

$$\frac{\partial u(R, t)}{\partial r} = 0;$$

y la condición inicial viene dada por:

$$C(\vec{r}, 0) = u(\vec{r}, 0) + C_{\text{eq}} \rightarrow u(\vec{r}, 0) = C(\vec{r}, 0) - C_{\text{eq}}.$$

Para la resolución de la ecuación diferencial tenemos en cuenta el ansatz estándar de separación de variables para problemas difusivos:

$$u(\vec{r}, t) = e^{-\lambda t} p(\vec{r}).$$

Esta separación de variables nos deja una ecuación diferencial ordinaria para el término de  $p(\vec{r})$ :

$$r^2 \frac{d^2 p}{dr^2} + 2r \frac{dp}{dr} + \frac{\lambda}{D} r^2 p = 0.$$

Podemos reescribir  $\frac{\lambda}{D} = k^2$ , de modo que la ecuación se convierte en:

$$\frac{d^2 p}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dp}{dr} + k^2 p = 0.$$

En este caso, las soluciones para la ecuación son combinaciones lineales de las funciones de Bessel esféricas de orden 0, ya que aunque nos encontramos en un sistema descrito mediante coordenadas esféricas, la función solo depende de  $r$ . La solución presenta la forma en coordenadas esféricas de (J.Olver, 2016):

$$p(r) = S_m(\sqrt{k^2 r}),$$

donde  $S_m$  de orden 0 toma la forma  $S_0 = \frac{\sin kr}{kr}$ .

La solución general,  $u(\vec{r}, t)$ , es una combinación lineal de los modos propios:

$$u(\vec{r}, t) = \sum_{n=1}^{\infty} A_n e^{-\lambda_n t} \frac{\sin(k_n r)}{k_n r},$$

donde  $k_n$  satisface<sup>4</sup> que  $k_n r = \tan(k_n r)$ ,  $\lambda_n = Dk_n^2$ , y los coeficientes  $A_n$  se determinan a partir de la condición inicial  $u(\vec{r}, 0) = C(\vec{r}, 0) - C_{eq}$ . Finalmente, la solución para  $C(\vec{r}, t)$  viene dada por:

$$C(\vec{r}, t) = C_{eq} + \sum_{n=1}^{\infty} A_n e^{-\lambda_n t} \frac{\sin(k_n r)}{k_n r}, \quad (9)$$

donde  $\lambda_n$  son las raíces de la ecuación  $k_n r = \tan k_n r$  y  $A_n$  viene dado por:

$$A_n = \frac{\langle C(r, \vec{0}) - C_{eq}, \frac{\sin k_n r}{k_n r} \rangle}{\left\| \frac{\sin k_n r}{k_n r} \right\|^2} = \frac{\int (C(r, \vec{0}) - C_{eq}) \frac{\sin k_n r}{k_n r} dr}{\int \left( \frac{\sin k_n r}{k_n r} \right)^2 dr}.$$

## 4.2. Estudio de la dinámica de iones bajo la acción de un campo eléctrico dependiente del tiempo

Para el caso de estudio en presencia de microondas, es importante recalcar que el potencial eléctrico depende tanto de la distribución espacial como del tiempo. Tomaremos como punto de partida la Ecuación (6):

$$\frac{1}{D} \frac{\partial C(r, t)}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[ r^2 \left[ \left( \frac{\partial C(r, t)}{\partial r} \right) + \beta \frac{\partial \tilde{\varphi}(r, t)}{\partial r} C(r, t) \right] \right].$$

<sup>4</sup>Condición que se obtiene de la derivada de la función respecto a la posición en la superficie de la esfera debe ser 0.

Para resolver esta ecuación, es necesario establecer condiciones de contorno que describan el sistema de estudio. A diferencia del modelo sin microondas, consideramos que existe un intercambio de oxígeno entre el material y el entorno en  $r = a$ , que viene dado por  $h = \frac{\alpha}{D}$  donde  $\alpha$  es la tasa de transferencia. El flujo de oxígeno será nulo cuando la concentración de oxígeno en  $r = a$  se encuentre en equilibrio con la concentración en el entorno del material. Se nombrará a esta concentración equivalente de equilibrio o, simplemente, concentración de equilibrio en el exterior y se denota  $C_{ex}$ . Además, la función  $C(r, t)$  ha de ser continua y finita en todo el dominio, incluyendo en  $r = 0$ , posición en la que la función debe ser necesariamente acotada<sup>5</sup>.

$$-D \left. \frac{\partial C(r, t)}{\partial r} \right|_{r=a} = \alpha(C_{ex} - C(a, t)), \quad (10)$$

$$C(0, t) < +\infty. \quad (11)$$

En cuanto a la condición inicial, se considera que el material, originalmente en equilibrio, se activa por irradiación de microondas. Este hecho supone la reducción de la concentración equivalente de equilibrio con el exterior, lo que provoca un flujo de oxígeno de la partícula hacia el entorno. Matemáticamente, esta activación da lugar a un cambio abrupto en la concentración que puede ser descrito por una función de Heaviside. Se considera que en  $t = 0$  existe una concentración constante de oxígeno dentro de la partícula, cuyo valor será  $C_0$ ; mientras que, fuera de la partícula, la concentración de oxígeno será distinta, y tomará un valor de  $C_{ex}$ :

$$\left. \begin{array}{l} C(r, 0) = C_0, \quad r \leq a \\ C(r, 0) = C_{ex}, \quad r > a \end{array} \right\} = C_0 + (C_{ex} - C_0)H(r - a). \quad (12)$$

Para facilitar la realización del cálculo, se aplica un cambio de variable tal que  $\tau = D t$ , lo que permite reescribir la concentración de iones de oxígeno como  $C(r, t) \rightarrow \zeta(r, \tau)$  y el potencial eléctrico como  $\tilde{\varphi}(r, t) \rightarrow \varphi(r, \tau)$ . La Ecuación (6) quedaría entonces de la siguiente forma:

$$\frac{\partial \zeta(r, \tau)}{\partial \tau} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[ r^2 \left[ \left( \frac{\partial \zeta(r, \tau)}{\partial r} \right) + \beta \frac{\partial \varphi(r, \tau)}{\partial r} \zeta(r, \tau) \right] \right]. \quad (13)$$

---

<sup>5</sup>Esta condición de contorno es una imposición debida al cambio de coordenadas y al carácter singular del determinante de la matriz jacobiana en dicho punto.

Con el objetivo de obtener una ecuación análoga a la ecuación de Schrödinger con un potencial dependiente del tiempo, se impone un cambio de variable tal que  $\psi(r, \tau) = r e^{(\beta \frac{\varphi(r, \tau)}{2})} \zeta(r, \tau)$ , por lo que  $\zeta(r, \tau) = \frac{1}{r} e^{-\beta \frac{\varphi(r, \tau)}{2}} \psi(r, \tau)$ .

Calculando las derivadas parciales y sustituyendo en la Ecuación (13) obtenemos la Ecuación (14), análoga a la ecuación de Schrödinger que se estaba buscando <sup>6</sup>.

$$\begin{aligned} \frac{\partial \psi(r, \tau)}{\partial \tau} &= \frac{\partial^2 \psi(r, \tau)}{\partial r^2} + \psi(r, \tau) \left[ \frac{\beta}{2} \frac{\partial \varphi(r, \tau)}{\partial \tau} - \frac{\beta^2}{4} \left( \frac{\partial \varphi(r, \tau)}{\partial r} \right)^2 + \frac{\beta}{r} \frac{\partial \varphi(r, \tau)}{\partial r} \right. \\ &\quad \left. + \frac{\beta}{2} \frac{\partial^2 \varphi(r, \tau)}{\partial r^2} \right] \\ &= \frac{\partial^2 \psi(r, \tau)}{\partial r^2} + \psi(r, \tau) V(r, \tau), \end{aligned} \quad (14)$$

$$\text{con } V(r, \tau) = \frac{\beta}{2} \frac{\partial \varphi(r, \tau)}{\partial \tau} - \frac{\beta^2}{4} \left( \frac{\partial \varphi(r, \tau)}{\partial r} \right)^2 + \frac{\beta}{r} \frac{\partial \varphi(r, \tau)}{\partial r} + \frac{\beta}{2} \frac{\partial^2 \varphi(r, \tau)}{\partial r^2}.$$

Cabe destacar que, aunque se ha realizado el cambio a coordenadas esféricas, el potencial eléctrico asociado a las microondas tiene un carácter direccional no radial, es decir, no depende únicamente de la distancia al origen, sino que también presenta una dirección privilegiada en el espacio. Sin embargo, debido a que el efecto de difusión es predominante en la superficie, se puede aproximar el carácter direccional como radial en las proximidades de la superficie de la partícula. No obstante, esta consideración implica un comportamiento singular en  $r = 0$ . Dado que ello implicaría un potencial no conservativo, la divergencia puede corregirse imponiendo un carácter no conservativo sobre el potencial, es decir, reescribiendo el mismo como  $V(r, \tau) = \frac{\beta}{2} \frac{\partial \varphi(r, \tau)}{\partial \tau} - \frac{\beta^2}{4} \left( \frac{\partial \varphi(r, \tau)}{\partial r} \right)^2 + \frac{\beta}{2r} \frac{\partial^2 \varphi(r, \tau)}{\partial r^2} + \frac{\beta}{2} \frac{\partial^2 \varphi(r, \tau)}{\partial r^2}$ .

Al haber aplicado esta corrección, la ecuación de Laplace ( $\Delta \varphi = \vec{\nabla} \cdot \vec{\nabla} \varphi = 0$ ) ha de satisfacerse:

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial \varphi(r, \tau)}{\partial r} \right) = \frac{\partial^2 \varphi}{\partial r^2} - \frac{2}{r} \frac{\partial \varphi(r, \tau)}{\partial r} = 0.$$

De esta forma, nos aseguramos de que el modelo represente adecuadamente el sistema que estamos estudiando con un sistema de coordenadas favorable.

---

<sup>6</sup>Cálculo en Apéndice A

Una vez aplicados los cambios de variable en la ecuación diferencial principal, hemos de aplicar dichos cambios a las condiciones de contorno <sup>7</sup> anteriormente descritas, obteniendo entonces:

$$\zeta(0, \tau) < +\infty \rightarrow \psi(0, \tau) = r e^{\beta \frac{\varphi(r, \tau)}{2}} \zeta(0, \tau) = 0,$$

$$-\left. \frac{\partial \psi(r, \tau)}{\partial r} \right|_{r=a} = \left[ h' - \frac{\beta}{2} \left. \frac{\partial \varphi(r, \tau)}{\partial r} \right|_{r=a} \right] \psi(a, \tau) - h \psi_{ex}. \quad (15)$$

donde  $h' = h - \frac{1}{a}$ ,  $\psi(a, \tau) = a \zeta(a, \tau) e^{\beta \frac{\varphi(a, \tau)}{2}}$  y  $\psi_{ex} = a C_{ex} e^{\beta \frac{\varphi(a, \tau)}{2}}$ .

La ecuación diferencial, junto con las condiciones iniciales y de contorno, presenta una resolución analítica compleja en el dominio del tiempo. Para la resolución de la misma, se traslada la ecuación al espacio de Laplace. En este caso, la función  $\psi(r, \tau)$  se transforma en  $\rho(r, s)$ , es decir:

$$\mathcal{L}[\psi(r, \tau)] = \rho(r, s).$$

La Ecuación (14) en el espacio de Laplace queda como <sup>8</sup>:

$$s\rho(r, s) - \rho_0(r) = \frac{\partial^2 \rho(r, s)}{\partial r^2} + \mathcal{L}[\psi(r, \tau)V(r, \tau)]. \quad (16)$$

La solución de la transformada de Laplace para un potencial arbitrario no presenta una solución analítica cerrada. Como consecuencia, es necesario asumir ciertas suposiciones sobre el potencial. Experimentalmente, el campo eléctrico aplicado corresponde con una combinación lineal de los modos de oscilación de la cavidad resonante. La escala temporal de oscilación de estos modos es mucho mayor que la escala temporal de difusión del oxígeno. Por ello, tomamos la aproximación de onda rotante (RWA), en la que la dinámica del oxígeno solo se ve afectada por el promedio temporal de las oscilaciones. Podemos considerar entonces un potencial constante para la escala temporal de la difusión que depende únicamente del radio. En este caso, el término de la transformada del potencial se puede expresar como  $\mathcal{L}[\psi(r, \tau)V(r)]$ . Aprovechando la propiedad de linealidad de la transformada de La-

<sup>7</sup>Para consultar el desarrollo de las condición de contorno en  $r = a$ , véase el Apéndice B.

<sup>8</sup>Para un cálculo en detalle de la transformación al espacio de Laplace, véase el Apéndice C.

place, obtenemos que  $V(r)\mathcal{L}[\psi(r, \tau)] = V(r)\rho(r, s)$ . Al sustituir esta expresión en la Ecuación (16), toma la forma:

$$\frac{\partial^2 \rho(r, s)}{\partial r^2} + (V(r) - s)\rho(r, s) = -\rho_0(r). \quad (17)$$

#### 4.2.1. Solución analítica para un campo eléctrico uniforme

Dado que se ha aplicado la aproximación de onda rotante, en la que el potencial solo depende del radio, podemos asumir que el campo eléctrico aplicado es independiente del tiempo y constante en el lecho donde se coloca el material dentro de la cavidad resonante. Por ello, se toma un campo eléctrico uniforme de valor  $E_0$ . Teniendo en cuenta la relación que existe entre el campo eléctrico y el potencial electrostático, podemos afirmar que  $\beta \vec{\nabla} \varphi = -E_0 \rightarrow \varphi(r) = -\frac{E_0}{\beta} r$ . Sustituyendo esto en  $V(r, \tau)$ , término que engloba los distintos términos del potencial en la Ecuación (14), obtenemos que  $V(r, \tau)$  es  $-\frac{E_0^2}{4}$ . Podemos afirmar entonces que el potencial en la ecuación diferencial (17) no depende del radio, por lo que esta quedaría reescrita de la siguiente forma:

$$\frac{\partial^2 \rho(r, s)}{\partial r^2} + (V - s)\rho(r, s) = -\rho_0(r). \quad (18)$$

La Ecuación (18) es una ecuación diferencial no homogénea que tiene dos soluciones: la homogénea y la particular. La solución homogénea se determina a partir de la ecuación característica,  $m^2 + (V - s) = 0$ . Resolviendo la ecuación se obtienen como solución  $\pm\sqrt{s - V}$ . Por tanto, la solución homogénea queda expresada como:

$$\rho_h(r, s) = C_1 e^{r\sqrt{s-V}} + C_2 e^{-r\sqrt{s-V}} \quad \text{para } V \in \mathbb{R} \text{ y } V < 0. \quad (19)$$

Imponiendo la condición de contorno  $\psi(0, \tau) = \rho(0, s) = 0$ , se obtiene que  $C_1 = -C_2$ . Considerando esta condición, se desarrolla la Ecuación (19), resultando:

$$\rho_h(r, s) = C_1 e^{r\sqrt{s-V}} - C_1 e^{-r\sqrt{s-V}} = 2 \sinh\left(C_1 r\sqrt{s-V}\right) = k \sinh\left(r\sqrt{s-V}\right). \quad (20)$$

A continuación, se aplica la condición inicial para determinar la solución particular. Imponiendo a esta condición el cambio de variable realizado <sup>9</sup>, y teniendo en cuenta que  $\psi(r, 0)$  que se ha definido como  $\rho(r, 0)$ , la condición inicial toma la forma:

$$\begin{aligned}\rho(r, 0) &= r e^{(\beta \frac{\varphi(r,0)}{2})} \zeta(r, 0) = r e^{(-r \frac{E_0}{2})} ((C_{ex} - C_0) \mathcal{H}(r - a) + C_0) \\ &= \frac{r}{a} (\Delta C' \mathcal{H}(r - a) + C'_0),\end{aligned}\quad (21)$$

con  $\Delta C' = a(C_{ex} - C_0)e^{-a \frac{E_0}{2}}$  y  $C'_0 = aC_0e^{-a \frac{E_0}{2}}$ .

La solución particular de la ecuación diferencial no homogénea es:

$$\begin{aligned}\rho_p(r, s) &= \frac{1}{a} \frac{C'_0 r}{s - V} + \frac{1}{a} \frac{\Delta C'}{s - V} H(r - a) \left\{ r - a \cosh \left( \sqrt{s - V}(r - a) \right) \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{\sqrt{s - V}} \sinh \left( \sqrt{s - V}(r - a) \right) \right\}.\end{aligned}\quad (22)$$

La solución de la Ecuación (18) es la suma de la solución homogénea y la solución particular, ecuaciones (20) y (22) respectivamente:

$$\begin{aligned}\rho(r, s) &= k \sinh \left( r \sqrt{s - V} \right) + \frac{1}{a} \frac{B' r}{s - V} \\ &\quad + \frac{1}{a} \frac{A'}{s - V} H(r - a) \left\{ r - a \cosh \left( \sqrt{s - V}(r - a) \right) \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{\sqrt{s - V}} \sinh \left( \sqrt{s - V}(r - a) \right) \right\}.\end{aligned}\quad (23)$$

Finalmente, atendiendo a la condición de contorno para  $r = a$  dada por la Ecuación (15), en el espacio de Laplace, se puede expresar el valor de  $k$  en términos de los parámetros  $\Delta C'$  y  $C'_0$  <sup>10</sup>:

$$\begin{aligned}k &= \sqrt{s - V} \cosh \left( a \sqrt{s - V} \right) + h'_E \sinh \left( a \sqrt{s - V} \right) \\ &\quad \times \left[ \frac{ah(\psi_{ex} - C'_0) - C'_0 a \frac{E_0}{2}}{s - V} - \frac{ahV\psi_{ex}}{s(s - V)} \right].\end{aligned}\quad (24)$$

---

<sup>9</sup> $\psi(r, \tau) = r e^{(\beta \frac{\varphi(r,\tau)}{2})} \zeta(r, \tau)$

<sup>10</sup>Para el desarrollo del cálculo correspondiente a la obtención del valor de  $k$ , véase el Apéndice D.

Cabe destacar,  $\psi_{ex}$  es la concentración transformada de modo que haya un equilibrio en la superficie. Por lo que  $\psi_{ex} = ae^{-a\frac{E_0}{2}} C_{ex}$ .

Antes de recuperar la solución del problema en el espacio real aplicando la transformada de Laplace inversa, conviene fijarse en la estructura de la solución obtenida. Se aprecia que el tercer sumando de la Ecuación (23) es proporcional a la función de Heaviside, lo que conlleva que solo contribuye en el exterior del material ( $r > a$ ). El segundo sumando únicamente depende de la concentración inicial en el interior del material; mientras que el primer sumando depende tanto de esta concentración inicial en el interior del material como de la concentración en el exterior, siendo esta última a través de  $\psi_{ex}$ . Esta situación permite plantear la existencia de un cambio de variable en la ecuación original tal que la dinámica en el interior del material únicamente venga determinada por la componente homogénea de la ecuación; mientras que, en el exterior, venga gobernada por la componente particular. En otras palabras, se busca un cambio de variable en la ecuación original de la forma  $\psi(r, \tau) = \tilde{\psi}(r, \tau) - \kappa r$  tal que la dinámica en el interior del material únicamente dependa de la concentración inicial y no de  $\psi_{ex}$ .

En el Apéndice E se muestra que este cambio de variable si es posible para un valor de  $\kappa$  de  $-\frac{h\psi_{ex}}{ah'_E+1} = -\frac{1}{a} \frac{h\psi_{ex}}{h+\frac{E_0}{2}}$ .

Al realizar este cambio de variable, la dinámica de la concentración de iones de oxígeno en el interior del material en el espacio de Laplace, cuyo cálculo viene detallado en el Apéndice F, viene dada por

$$\tilde{\rho}_h(r, s) = \tilde{k} \sinh(r\sqrt{s-V}) = \frac{\frac{-C'_0 ah_E}{s-V} \sinh(r\sqrt{s-V})}{\sqrt{s-V} \cosh(a\sqrt{s-V}) + h'_E \sinh(a\sqrt{s-V})}, \quad (25)$$

donde el parámetro  $h_E$  es definido como  $h_E = h + \frac{E_0}{2}$ .

La solución de la dinámica de concentración del oxígeno dentro de la partícula en el espacio real es obtenida al realizar la transformación inversa de Laplace de la Ecuación (25). El detalle extendido del desarrollo se encuentra en el Apéndice G.

La concentración de iones de oxígeno viene dada por:

$$\begin{aligned}
\tilde{\psi}_h(r, \tau) = \mathcal{L}^{-1} [\tilde{\rho}_h(r, s)] = aC'_0 h_E e^{V\tau} & \left\{ \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{h'_E} \left[ \operatorname{erfc} \left( \frac{a(1+2n)+r}{\sqrt{4\tau}} \right) \right. \right. \\
& - \operatorname{erfc} \left( \frac{a(1+2n)-r}{\sqrt{4\tau}} \right) \left. \right] - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{h'_E} \left[ e^{(h'_E(a(1+2n)+r)+h_E'^2\tau)} \cdot \sum_{k=0}^{\infty} \left[ \left( h'_E \sqrt{4\tau} \right)^k \right. \right. \\
& \cdot i^k \operatorname{erfc} \left( \frac{a(1+2n)+r}{\sqrt{4\tau}} + h'_E \sqrt{\tau} \right) C_{nk} \left. \right] - e^{(h'_E(a(1+2n)-r)+h_E'^2\tau)} \\
& \cdot \sum_{k=0}^{\infty} \left[ \left( h'_E \sqrt{4\tau} \right)^k i^k \operatorname{erfc} \left( \frac{a(1+2n)-r}{\sqrt{4\tau}} + h'_E \sqrt{\tau} \right) C_{nk} \right] \left. \right\}, \quad (26)
\end{aligned}$$

donde  $i^k \operatorname{erfc}(z) = \int_z^{\infty} i^{n-1} \operatorname{erfc}(\zeta) d\zeta$  y  $C_{nk} = 1 - \sum_{n=0}^{k-1} (-1)^{n-r} \binom{n}{r} 2^n$ . Una vez obtenido este resultado, hemos de revertir los cambios de variable realizados a lo largo del estudio, cuyo cálculo viene detallado en el Apéndice H. Finalmente la concentración de iones de oxígeno en el interior de la partícula en función de la posición y del tiempo bajo irradiación con microondas es

$$\begin{aligned}
C_h(r, Dt) = aC_0 h_E e^{-\frac{E_0^2}{4}Dt + a\frac{E_0}{2} - \beta\frac{\varphi(a, Dt)}{2}} & \left\{ \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{h'_E} \left[ \operatorname{erfc} \left( \frac{a(1+2n)+r}{\sqrt{4Dt}} \right) \right. \right. \\
& - \operatorname{erfc} \left( \frac{a(1+2n)-r}{\sqrt{4Dt}} \right) \left. \right] - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{h'_E} \left[ e^{(h'_E(a(1+2n)+r)+h_E'^2Dt)} \right. \\
& \cdot \sum_{k=0}^{\infty} \left[ \left( h'_E \sqrt{4Dt} \right)^k i^k \operatorname{erfc} \left( \frac{a(1+2n)+r}{\sqrt{4Dt}} + h'_E \sqrt{Dt} \right) C_{nk} \right] \\
& - e^{(h'_E(a(1+2n)-r)+h_E'^2Dt)} \cdot \sum_{k=0}^{\infty} \left[ \left( h'_E \sqrt{4Dt} \right)^k i^k \operatorname{erfc} \left( \frac{a(1+2n)-r}{\sqrt{4Dt}} \right. \right. \\
& \left. \left. + h'_E \sqrt{Dt} \right) C_{nk} \right] \left. \right\} - \frac{hC_{ex}e^{\beta\frac{\varphi(a, Dt)}{2}}}{h + \frac{E_0}{2}} r, \quad (27)
\end{aligned}$$

$$\text{con } C_{nk} = 1 - \sum_{n=0}^{k-1} (-1)^{n-r} \binom{n}{r} 2^n, \quad h'_E = h' + \frac{E_0}{2} = h - \frac{1}{a} + \frac{E_0}{2}, \quad \tau = D \cdot t, \quad h = \frac{\alpha}{D},$$

$$a = R, \quad \beta = \frac{2}{k_B \cdot T}.$$

## 5. Análisis y representación de resultados

Una vez obtenidas las soluciones analíticas exactas para ambos casos de estudio resulta indispensable comprobar si el modelo presentado es consistente con los resultados obtenidos por Serra et al., 2020, 2023. Al contrario que en el apartado anterior del desarrollo del modelo, primero estudiaremos la representación gráfica para un campo eléctrico constante y estacionario y después presentaremos las representaciones para el modelo tras el apagado de las microondas.

### 5.1. Análisis de la dinámica bajo la irradiación de un campo eléctrico

De acuerdo al modelo desarrollado, la ecuación que rige la dinámica iónica en presencia de microondas viene dada por la Ecuación (27). Presentamos a continuación la representación gráfica para un campo eléctrico radial, constante y estacionario, con una intensidad  $E_0 = 0,01 \text{ V/m}$ , que influye sobre la concentración de iones de oxígeno en una partícula esférica de radio  $R = 1 \mu\text{m}$ . El coeficiente de difusión utilizado es para CGO10, que viene dado por  $\log D_i^* = -4530/T - 3,087$  (Wang et al., 2000), tiene un valor de  $D(\text{CGO10}) = 2,18207 \cdot 10^{-5} \mu\text{m}^2/\text{s}$ . Las condiciones de simulación incluyen una temperatura promedio de  $200^\circ\text{C}$  ( $473.15 \text{ K}$ ), una concentración inicial de  $C_0 = 1 \text{ A.U.}$  y una concentración de equilibrio superficial en la partícula de  $C_{ex} = 0,5 \text{ A.U.}$ . Además, el valor de la constante de Boltzman viene dado por  $k_B = 8,6173 \cdot 10^{-5} \text{ eV/K}$ , el intercambio de oxígeno entre el material y el entorno viene dado por  $h = 100 \mu/\text{m}$  y  $\beta = 2/k_B \cdot T \text{ V}^{-1}$ . En este caso particular, representada en la Figura 7, permite observar los perfiles radiales de concentración a distintos tiempos desde el inicio de la acción del campo eléctrico sobre el CGO.

Un primer punto a destacar del modelo es que justifica que la mayor parte del  $\text{O}_2$  liberado es de la parte superficial. Esto es consistente con lo que se reporta en el trabajo de Serra et al., 2023, como se muestra en la Figura 8. En esta se puede observar que, a medida que el área BET aumenta, la producción de oxígeno también lo hace consecuentemente. Este comportamiento demuestra que la liberación de oxígeno no tiene un origen volumétrico, sino que depende de la región de la superficie. Estos resultados no solo respaldan el modelo desarrollado, sino que permiten entender físicamente los resultados experimentales obtenidos.

Además, el modelo también es consistente con la liberación inmediata de  $\text{O}_2$  para una temperatura superior a la temperatura de inducción, que es lo que ocurre

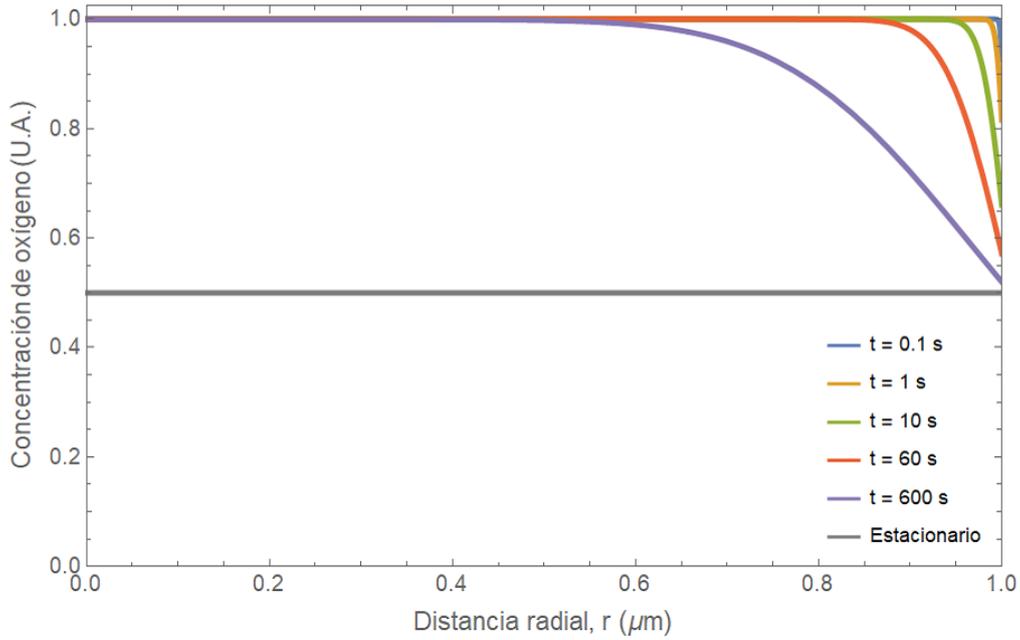


Figura 7: Simulación numérica de los perfiles radiales de concentración de iones de oxígeno a diferentes tiempos, bajo la incidencia de un campo eléctrico radial constante.

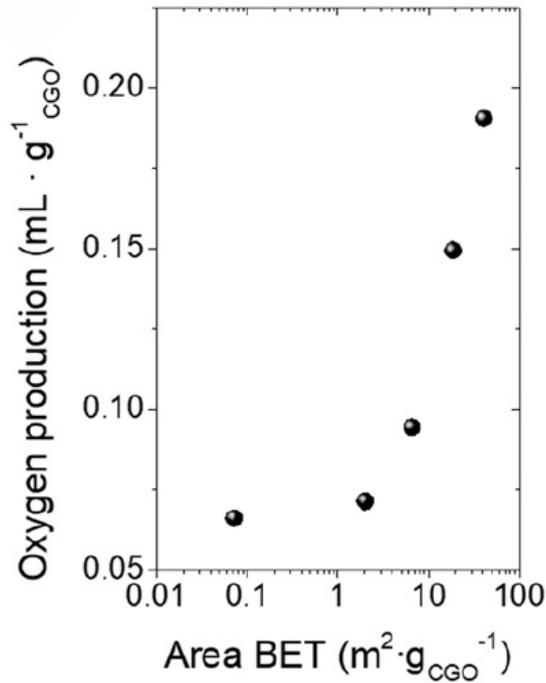


Figura 8: Rendimiento de oxígeno obtenido en función del área superficial (BET) y el diámetro de partícula. Fuente: Serra et al., 2023

en el experimento tal y como expone Serra et al., 2020 (Figura 9). El modelo muestra para una temperatura de  $200^\circ\text{C}$  aún para tiempos de irradiación mínimos (0.1 s) liberación de oxígeno. Este comportamiento abrupto justifica la elección de una

función de Heaviside como condición inicial, ya que representa adecuadamente la transición repentina del sistema desde un estado sin difusión hacia el exterior a otro en el que esta se activa de forma abrupta.

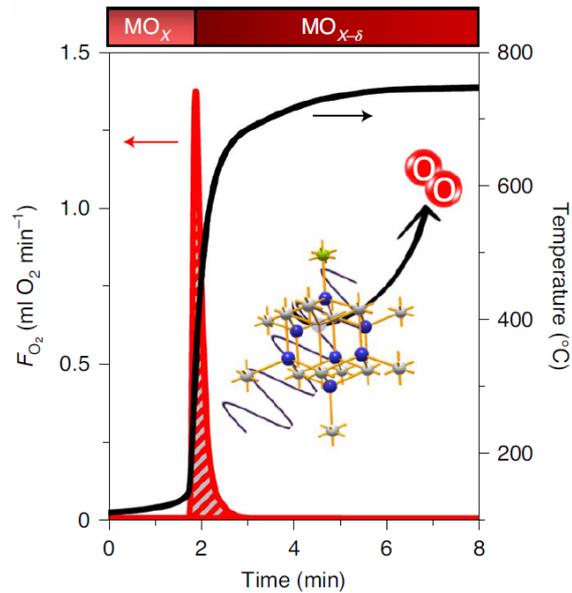


Figura 9: *Espectrometría de masas donde se observa la liberación repentina de oxígeno por unidad de tiempo a partir de superar la temperatura de inducción y para una potencia del campo superior a la potencia umbral. Fuente: Serra et al., 2020.*

Finalmente, cabe destacar que el modelo desarrollado reproduce una de las características más destacadas del experimento, Figura 8, a medida que el volumen de las partículas disminuye, su superficie aumenta y, con ello, la liberación de oxígeno. Esta tendencia se confirma en nuestro modelo al representar gráficamente los resultados para distintos radios de partícula, tal y como se ve en la Figura 7 y Figura 10-12. De esta manera, el modelo no solo refleja fielmente la relación entre superficie y liberación de oxígeno observada experimentalmente, sino que también confirma que esta liberación ocurre mayoritariamente en la superficie.

## 5.2. Análisis de la dinámica tras la irradiación de un campo eléctrico

La motivación principal para simular gráficamente el comportamiento de la dinámica de las partículas tras el apagado de las microondas es comprender qué mecanismo de difusión domina en este: el gradiente de concentración de iones de oxígeno y, consecuentemente, el coeficiente de difusión que depende de la temperatura, o bien la presencia de un campo eléctrico externo. El objetivo principal de

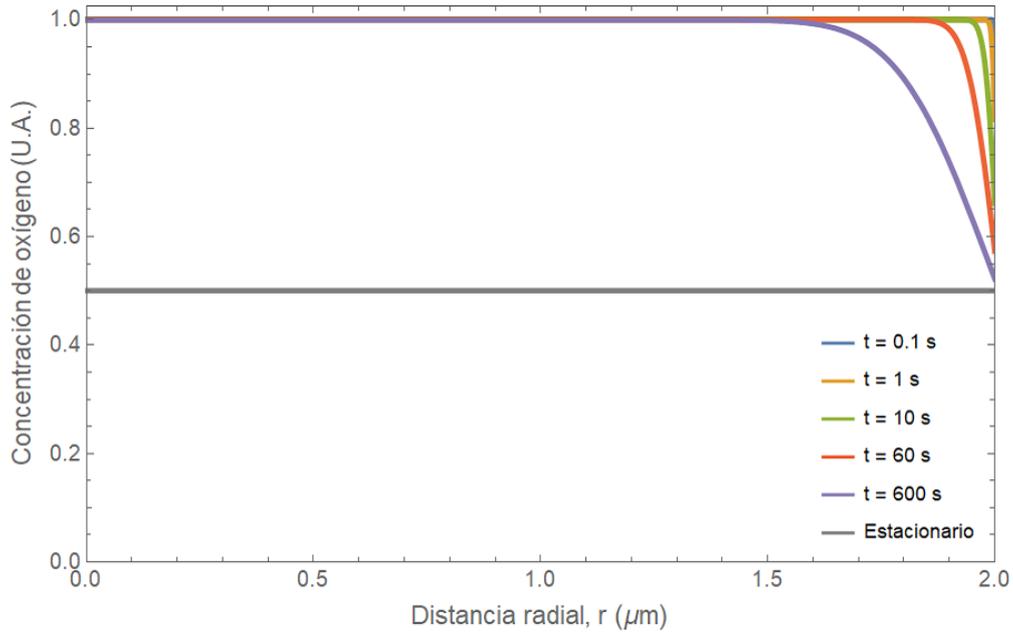


Figura 10: Simulación para un radio de la partícula  $2 \mu\text{m}$  bajo diferentes tiempos de irradiación.

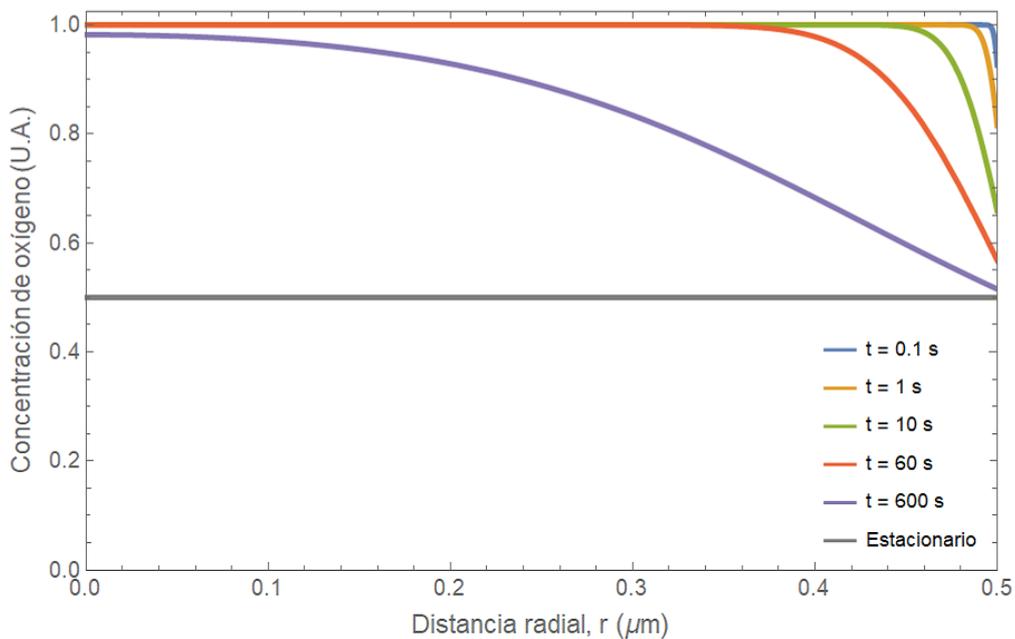


Figura 11: Simulación para un radio de la partícula  $0.5 \mu\text{m}$  bajo diferentes tiempos de irradiación.

este apartado, y uno de los objetivos principales de este Trabajo Fin de Grado, es demostrar que, una vez apagadas las microondas no ocurre de forma efectiva más difusión en la partícula. En otras palabras, los iones de oxígeno quedan inmóviles o prácticamente inmóviles en ausencia de un campo eléctrico. Para demostrar este comportamiento, se representa la evolución de la dinámica de los iones tras el apa-

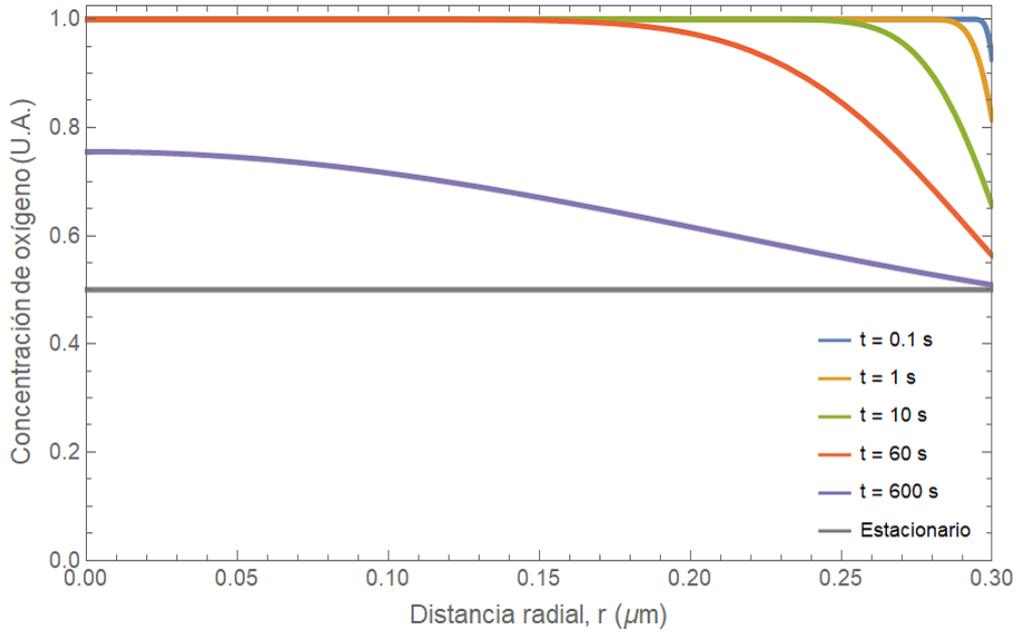


Figura 12: Simulación para un radio de la partícula  $0.3 \mu\text{m}$  bajo diferentes tiempos de irradiación.

gado, lo que permite aislar el efecto del gradiente de concentración y del coeficiente de difusión que depende de la temperatura.

Para realizar este modelo hemos de tomar como condición inicial la concentración de los iones de oxígeno en la partícula tras la irradiación de microondas. Sin embargo, tomar como concentración inicial las soluciones dadas por la Ecuación (27) no solo supone un desafío a nivel matemático sino también computacional. Por ello, tomando como referencia los perfiles radiales de concentración de la Figura 7 se ha buscado una familia de curvas, Figura 13 que aproximen la solución obtenida pero con una menor complejidad operacional.

Presentamos a continuación las distintas simulaciones numéricas para el modelo de la dinámica de oxígeno sin la presencia de un campo eléctrico dada por la Ecuación (9). Uno de los puntos más importantes a destacar a la hora de realizar la simulación es el valor que se le da al tiempo. Si nos fijamos en la Ecuación (9) podemos observar que el tiempo está multiplicado por la constante de difusión y este valor para el caso que estamos simulando a lo largo del trabajo tiene un valor de  $2,18207 \cdot 10^{-5} \frac{\mu\text{m}^2}{\text{s}}$ , que corresponde al promedio de la difusión del CGO para una temperatura de  $200^\circ\text{C}$ .

Como vemos en las Figuras 14-18 el tiempo necesario para alcanzar una concentración homogénea a lo largo de toda la partícula, es decir, de alcanzar de nuevo un equilibrio tras el apagado de microondas, depende del tiempo previo de irradiación bajo las mismas. Es importante destacar que, en todas las simulaciones, el área bajo

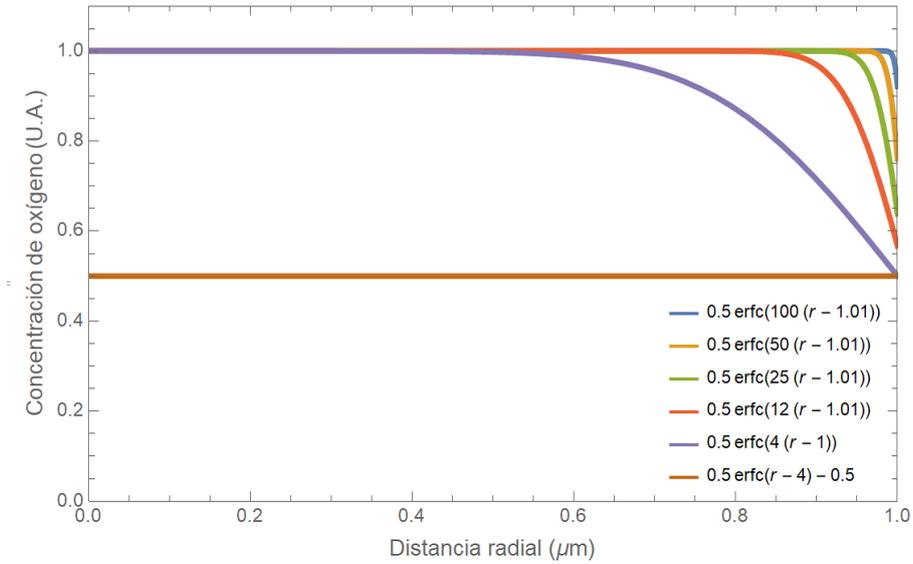


Figura 13: Familia de curvas que reproduce los perfiles de concentración obtenidos en la simulación gráfica de la Figura 7, mostrando la evolución radial de la concentración bajo la diferentes tiempos de incidencia de un campo eléctrico constante.

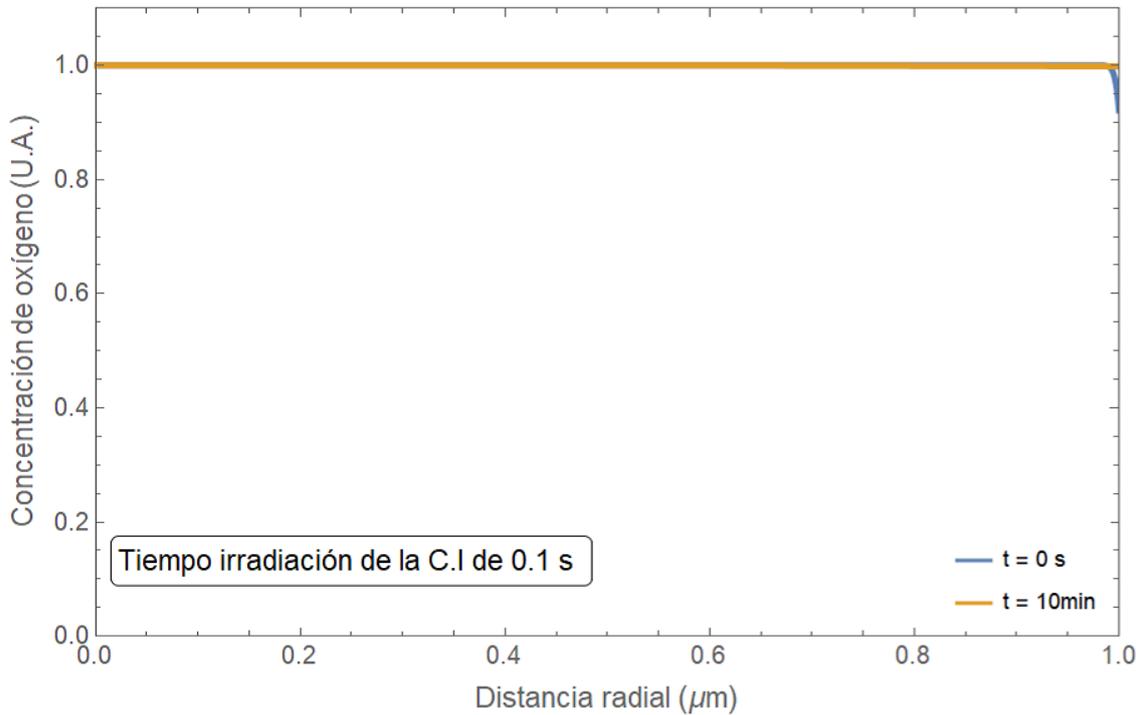


Figura 14: Representación del perfil de concentración en función de la distancia radial con una condición inicial obtenida tras la irradiación de microondas durante 0.1 s.

la curva se mantiene constante, lo que indica que el sistema ha sido simulado en ausencia de una atmósfera exterior.

La dinámica de difusión tras el apagado de microondas es similar para todos los

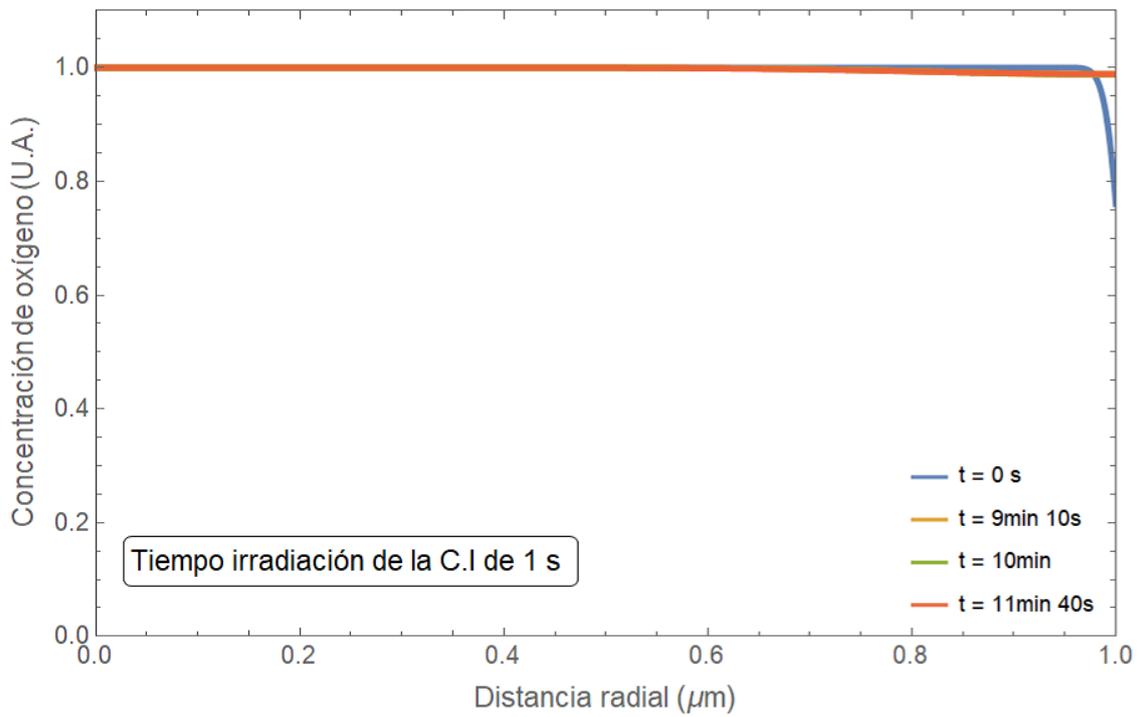


Figura 15: Representación del perfil de concentración en función de la distancia radial con una condición inicial obtenida tras la irradiación de microondas durante 1 s.

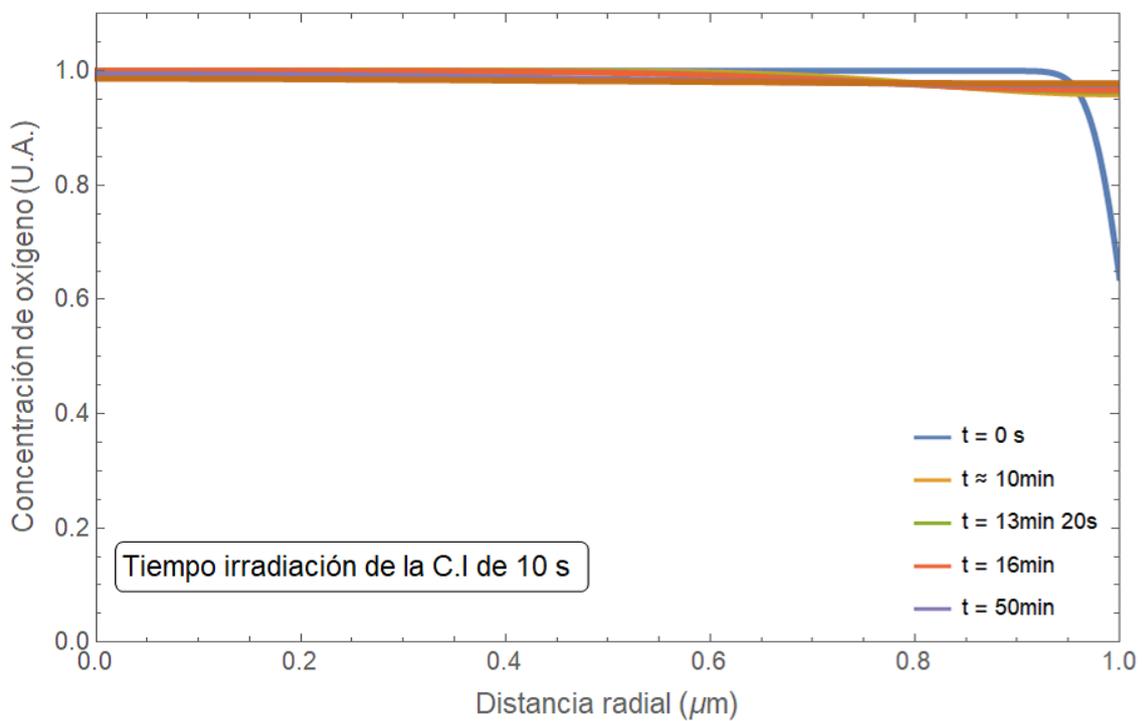


Figura 16: Representación del perfil de concentración en función de la distancia radial con una condición inicial obtenida tras la irradiación de microondas durante 10 s.

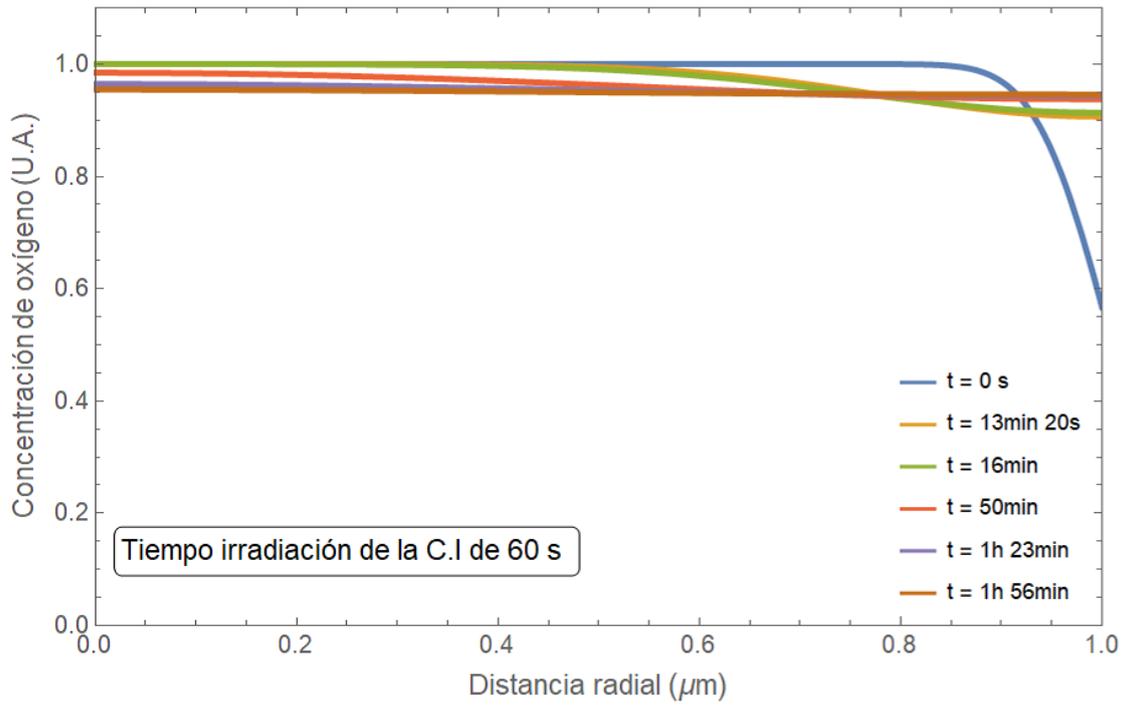


Figura 17: Representación del perfil de concentración en función de la distancia radial con una condición inicial obtenida tras la irradiación de microondas durante 60 s.

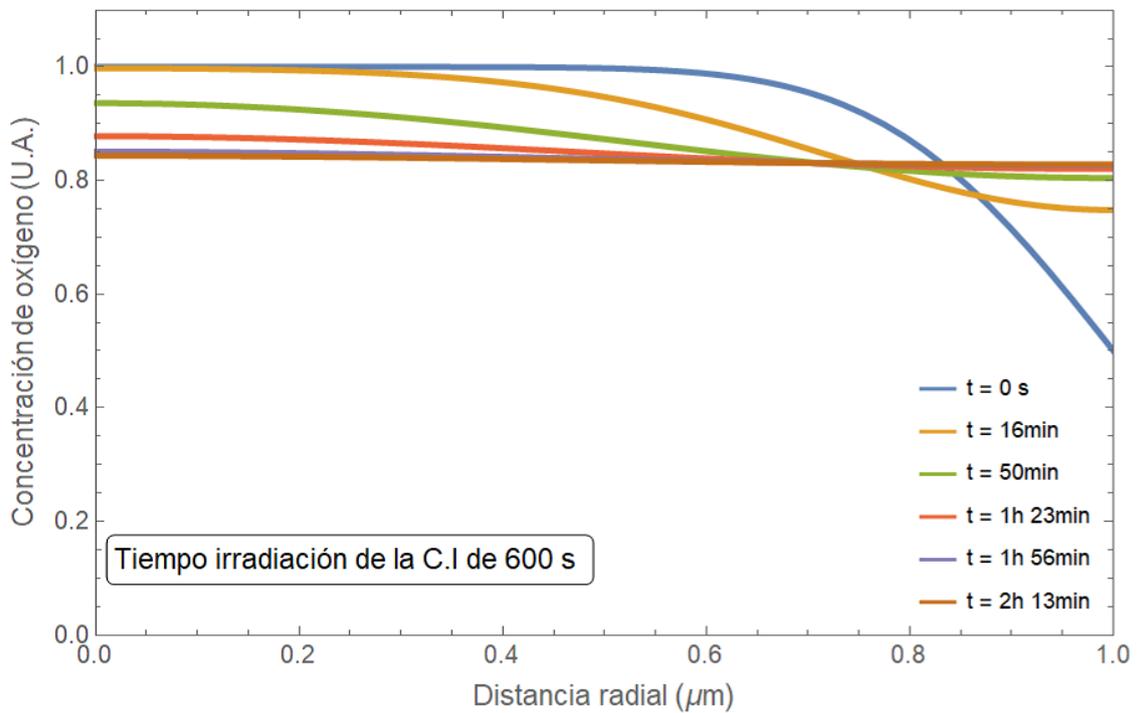


Figura 18: Representación del perfil de concentración en función de la distancia radial con una condición inicial obtenida tras la irradiación de microondas durante 600 s.

tiempos de exposición analizados. No obstante, se utiliza a continuación la Figura 18 correspondiente a una irradiación de 600 s (10 minutos) para la descripción de los resultados. En este caso particular, se aprecia como el orden de magnitud de la movilidad iónica tras el apagado es de horas, mientras que cuando las microondas estaban encendidas es de segundos. Concretamente, son necesarias al menos al menos 3 horas y 20 minutos para que haya una distribución homogénea del oxígeno en toda la partícula.

Este resultado evidencia que la presencia o ausencia de microondas es determinante para entender la dinámica difusiva en el sólido. Por contra, la temperatura generada en el experimento presenta un efecto subdominante en la difusión, ya que no es suficiente por sí sola para inducir una difusión tan rápida como la que favorecen las microondas. Por tanto, este modelo es capaz de justificar la acción de las microondas como agente principal en la difusión iónica y, por tanto, que la liberación de oxígeno y, por extensión, de hidrógeno, sea posible a temperaturas inusualmente bajas con respecto a los otros procesos de generación de  $H_2$ .

## 6. Conclusiones y futuras líneas de trabajo

En este Trabajo Fin de Grado se han presentado las bases físicas que permiten explicar la dinámica de movimiento de los iones de oxígeno en óxidos metálicos a bajas temperaturas como resultado de la reducción de los mismos debido a la irradiación por microondas. El conjunto de los objetivos generales y específicos planteados en este trabajo se ha cumplido satisfactoriamente en vista de los resultados obtenidos. En primer lugar, se ha derivado una solución analítica exacta, dependiente del radio y del tiempo, que describe la dinámica de los iones de oxígeno en el CGO tanto en ausencia como en presencia de microondas. Dicha solución reproduce con gran fidelidad las observaciones experimentales y reproduce de manera precisa las características del sistema.

Los resultados obtenidos a partir del modelo confirman que la liberación de oxígeno es predominantemente un fenómeno superficial, de acuerdo a los datos experimentales. Así mismo, reproduce la liberación inmediata de  $O_2$  observada al superar la temperatura inducción bajo irradiación de microondas. Del mismo modo, el modelo también refleja que a medida que se disminuye el tamaño de las partículas, aumentando la relación entre superficie y volumen, se incrementa la cantidad de oxígeno liberado. Asimismo, se han realizado diversas representaciones gráficas que se ajustan a los experimentos. Con estas, se ha podido confirmar que la liberación del oxígeno se produce en la superficie y que por tanto, el volumen y superficie de las partículas resulta fundamental en la liberación de los iones. Todo esto respalda la validez del modelo presentado, el cual predice de manera fidedigna la liberación de oxígeno bajo irradiación por microondas.

En cuanto al modelo de difusión de iones tras el apagado de las microondas, la representación gráfica que permite observar dicha difusión, y una vez confirmado que el modelo reproduce la dinámica de movimiento bajo microondas, nos permite afirmar que el proceso de difusión no puede explicarse únicamente mediante mecanismos térmicos convencionales. No solo las temperaturas son demasiado bajas para justificar por si solas la rápida liberación de oxígeno, sino que, sin la presencia de las microondas, el orden de magnitud de la movilidad iónica tras el apagado es de horas, mientras que cuando las microondas están encendidas es de segundos.

Es indiscutible que los efectos no térmicos, como consecuencia de la irradiación con microondas a la muestra de CGO, son los responsables de la difusión del oxígeno a temperaturas relativamente bajas. La afirmación realizada de que las microondas juegan un papel crucial en la dinámica de difusión del oxígeno no solo viene respaldada por nuestro modelo, sino por la literatura.

Con el objetivo de identificar los mecanismos de difusión activados por la radiación de microondas, se llevó a cabo adicionalmente una revisión de la literatura. A continuación, se presentan los mecanismos más relevantes, que apoyan la hipótesis de que el efecto de las microondas es principalmente no térmico. Algunos autores sugieren que las microondas favorecen la difusión iónica al reducir la energía de activación; sin embargo, Binner et al., 1995 plantean que el aumento en la difusión podría deberse a cambios en el factor preexponencial de la ecuación de Arrhenius, particularmente en la frecuencia de salto atómico, sin alterar la estructura cristalina del material. Aunque las microondas no modifican parámetros geométricos como la distancia de salto ni el número de sitios disponibles, sí parecen influir en la frecuencia vibracional de los átomos, lo que afectaría indirectamente la movilidad iónica.

Booske et al., 1992 proponen que las microondas excitan fonones no térmicos mediante mecanismos como el acoplamiento resonante local o el acoplamiento a frecuencia cero, posible en presencia de un desbalance de carga causado por dislocaciones, superficies libres o límites de grano. Estos fenómenos generarían condiciones que facilitan la interacción entre microondas y la red cristalina, promoviendo la movilidad iónica <sup>11</sup>.

Si bien los hallazgos alcanzados permiten una mejor comprensión del fenómeno de difusión iónica bajo microondas, futuras líneas de trabajo nos permitirán extender el enfoque a nuevos contextos experimentales y así verificar las hipótesis de Binner o de Booske. Resultaría interesante poder realizar nuestro modelo para un valor de la difusión variable teniendo en cuenta las distintas temperaturas por las que pasa el sistema durante y tras la aplicación de las microondas, pudiendo modelar explícitamente el cambio del factor preexponencial de la Ecuación de Arrhenius inducido por las mismas. De la misma manera, ampliar el estudio a diferentes intensidades de campo eléctrico nos permitiría conocer como la intensidad del mismo afecta a la dinámica de difusión de las partículas y si a hay un valor límite de mejora en función de la potencia radiada.

Así mismo, resultaría interesante aplicar el modelo a otros sólidos cerámicos, con el objetivo de explorar cómo varían los mecanismos de interacción entre microondas y defectos estructurales en función de la composición y estructura del material. Esto no solo permitiría confirmar si los mecanismos de difusión propuestos son igualmente válidos para otros materiales, sino que permitiría dar mayor validez al modelo presentado.

---

<sup>11</sup>Se realiza una revisión de la literatura con mayor profundidad sobre los efectos no térmicos en el Apéndice I

Una de las líneas más interesantes de trabajo sería introducir de manera efectiva en el modelo la presencia de una atmósfera exterior, no solo para poder cuantificar la cantidad de hidrógeno generado en función de las características del óxido utilizado sino para observar la dinámica de difusión del oxígeno ante la presencia de una atmósfera que lo contenga.

## 6.1. ODS

Este Trabajo Fin de Grado y los resultados obtenidos en el mismo tienen implicaciones directas en el contexto de los Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS), especialmente en lo referente a energía y acción por el clima. En primer lugar, el modelo propuesto permite conocer en profundidad los fenómenos físicos que explican la activación por microondas de materiales cerámicos para la producción de hidrógeno verde a temperaturas notablemente más bajas que las requeridas por los métodos convencionales, permitiendo optimizar este método de producción de hidrógeno. Además, las temperaturas a las que se realiza la producción se traducen en una mayor eficiencia energética, ya que disminuye el requerimiento de calor externo. Consecuentemente, el presente trabajo se alinea con el ODS 7 (Energía asequible y no contaminante) al contribuir a tecnologías más eficientes en la generación de energía limpia.

Además, al reducir la necesidad de calor de origen fósil y posibilitar el uso directo de electricidad de fuentes renovables para desencadenar la reducción, el proceso disminuye las emisiones de gases de efecto invernadero asociadas a la producción de hidrógeno. Esto apoya los objetivos de acción climática del ODS 13 (Acción por el Clima), ya que una producción de hidrógeno más limpia implica menores emisiones de gases de efecto invernadero en sectores tradicionalmente difíciles de descarbonizar.

En el plano industrial, entender los procesos de generación de hidrógeno a partir de óxidos irradiados bajo microondas permiten optimizar la implementación a escala industrial de este proceso, lo cual está alineado con la ODS 9 (Industria, Innovación e Infraestructura). Esto representaría un avance hacia la descarbonización total de la industria, reduciendo la huella de carbono de procesos como la producción de combustibles sintéticos o la fabricación de fertilizantes.

En definitiva, este trabajo no solo presenta las bases físicas que permiten entender el papel de las microondas en la activación de materiales cerámicos y su papel fundamental en la mejorar de la producción de hidrógeno verde, sino que también

contribuye de manera significativa a varios Objetivos de Desarrollo Sostenible. Al avanzar hacia procesos industriales más eficientes, limpios e innovadores, se promueve un desarrollo sostenible que integra la energía asequible, la acción climática y la modernización industrial.

## Referencias

- Abdin, Z., Zafaranloo, A., Fadile, A., Mérida, W., Lipiński, W., & Kiallahpour, K. R. (2019). Hydrogen as an energy vector. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109620>
- Balluffi, R. W., Allen, S. M., & Carter, W. C. (2005). *Kinetics of Materials* (R. A. Kemper, Ed.). John Wiley & Sons, Inc.
- Binner, J. G. P., Hassine, N. A., & Cross, T. E. (1995). The possible role of the pre-exponential factor in explaining the increased reaction rates observed during the microwave synthesis of titanium carbide. *Journal of Materials Science*, *30*, 5389-5393. <https://doi.org/10.1007/BF00351548>
- Biswas, S., Kulkarni, A. P., Giddey, S., & Bhattacharya, S. (2020). A Review on Synthesis of Methane as a Pathway for Renewable Energy Storage With a Focus on Solid Oxide Electrolytic Cell-Based Processes. *Frontiers in Energy Research*, *8*, 570112. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2020.570112>
- Booske, J., Cooper, R., & Dobson, I. (1992). Mechanisms for nonthermal effects on ionic mobility during microwave processing of crystalline solids. *Journal of Materials Research*, *7*(3), 495-501. <https://doi.org/10.1557/JMR.1992.0495>
- Carvajal-Osorio, H., Babativa, J. H., & Alonso, J. A. (2010). Estudio sobre producción de H con hidroelectricidad para una economía de hidrógeno en Colombia. *Ingeniería y Competitividad*, *12*(1), 31-42.
- Catalá Civera, J. M., Canós Marín, A. J., Plaza González, P. J., Gutiérrez Cano, J. D., García Baños, B., & Peñaranda-Foix, F. L. (2015). Dynamic Measurement of Dielectric Properties of Materials at High Temperature During Microwave Heating in a Dual Mode Cylindrical Cavity. *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, *63*(9), 2905-2914. <https://doi.org/10.1109/TMTT.2015.2453263>
- Chanson, H. (2004). 6 - Advective diffusion. En H. Chanson (Ed.), *Environmental Hydraulics of Open Channel Flows* (pp. 75-80). Butterworth-Heinemann. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-075066165-2.50038-2>
- Cid, R. E. (2018). *Estudio de durabilidad de pilas de combustible de metanol directo* [Tesis doctoral]. Universidad Autónoma de Madrid [Dirigida por Pilar Ocón Esteban].
- G.Shewmon, P. (1963). *Diffusion in Solids*.
- Hydrogen Roadmap Europe: A Sustainable Pathway for the European Energy Transition*. (2019). <https://www.fch.europa.eu>
- Incer-Valverde, J., Korayem, A., Tsatsaronis, G., & Morosuk, T. (2023). “Colors” of hydrogen: Definitions and carbon intensity. *Energy Conversion and Mana-*

- gement, 291, 117294. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.enconman.2023.117294>
- International Energy Agency. (2024). *Global Hydrogen Review 2024*. International Energy Agency. <https://www.iea.org/reports/global-hydrogen-review-2024>
- J.Griffiths, D. (1999). *Introduction to Electrodynamics* (3.<sup>a</sup> ed.). Prentice Hall.
- J.Olver, P. (2016). *Introduction to Partial Differential Equations* (6.<sup>a</sup> ed.). Springer.
- Mehrer, D. H. (2007). *Diffusion in Solids. Fundamentals, Methods, Materials, Diffusion-Controlled Processes*. Springer.
- Metalografía y Tratamientos Térmicos. (s.f.). [https://www.firro.utn.edu.ar/repositorio/catedras/mecanica/5\\_ano/metalografia/3-Difusion\\_en\\_solidos\\_v2.pdf](https://www.firro.utn.edu.ar/repositorio/catedras/mecanica/5_ano/metalografia/3-Difusion_en_solidos_v2.pdf)
- Morante, J. R., Andreu, T., García, G., Guilera, J., Tarancón, A., & Torrell, M. (2020). *Hidrógeno. Vector energético de una economía descarbonizada*. Fundación Naturgy.
- Núñez, B. B. (2017). *Estudio de procesos de Hydrocracking y Mild Hydrocracking: evaluación de catalizadores en planta piloto y desarrollo de modelos para el proceso industrial* [Trabajo de Fin de Grado]. Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales.
- Plaza González, P. J. (2015). *Control De La Temperatura En Sistemas De Calentamiento Por Microondas* [Tesis doctoral, Universitat Politècnica de València]. <https://m.riunet.upv.es/bitstream/handle/10251/61475/Plaza%20-%20Control%20de%20la%20temperatura%20en%20sistemas%20de%20calentamiento%20por%20microondas.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- Ramírez, C. X., Torres, J. E., de J. Pérez-Martínez, D., Kafarov, V., & Guzmán, A. (2016). Hydrocracking Reaction Model of Petroleum Heavy Cuts Using Molecular Reconstruction. En Z. Kravanja & M. Bogataj (Eds.), *Proceedings of the 26th European Symposium on Computer Aided Process Engineering – ESCAPE 26*. Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63428-3.50383-0>
- Sadeq, A. M., Homod, R. Z., Hussein, A. K., Togun, H., Mahmoodi, A., Isleem, H. F., Patil, A. R., & Moghaddam, A. H. (2024). Hydrogen energy systems: Technologies, trends, and future prospects. *Science of the Total Environment*, 939. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.173622>
- Salmon, N., & Bañares-Alcántara, R. (2021). Green ammonia as a spatial energy vector: A review. *Sustainable Energy Fuels*, 5, 2814-2839. <https://doi.org/10.1039/d1se00345c>
- Serra, J. M., Balaguer, M., Santos-Blasco, J., Borrás-Morell, J. F., Garcia-Baños, B., Plaza-Gonzalez, P., Catalán-Martínez, D., Penaranda-Foix, F., Domínguez, A., Navarrete, L., & Catala-Civera, J. M. (2023). Modulating redox properties

- of solid-state ion-conducting materials using microwave irradiation. *Materials Horizons*, 10(12), 5796-5804. <https://doi.org/10.1039/D3MH01339A>
- Serra, J. M., Borrás-Morell, J. F., García-Baños, B., Balaguer, M., Plaza-González, P., Santos-Blasco, J., Catalán-Martínez, D., Navarrete, L., & Catalá-Civera, J. M. (2020). Hydrogen production via microwave-induced water splitting at low temperature. *Nature Energy*. <https://doi.org/10.1038/s41560-020-00720-6>
- United Nations Environment Programme. (2024). Emissions Gap Report 2024: No more hot air ... please! With a massive gap between rhetoric and reality, countries draft new climate commitments. <https://doi.org/10.59117/20.500.11822/46404>
- Universidad de Sevilla. (s.f.). Defectos lineales: Dislocaciones. <https://biblus.us.es/bibing/proyectos/abreproy/4691/fichero/Volumen+I%252F2-Defectos+lineales+Dislocaciones.pdf>
- Wang, S., Kobayashi, T., Dokiya, M., & Hashimoto, T. (2000). Electrical and Ionic Conductivity of Gd-Doped Ceria. *Journal of The Electrochemical Society*, 147(10), 3606. <https://doi.org/10.1149/1.1393946>

## A. Reducción formal de la ecuación del modelo a una ecuación de tipo Schrödinger

A partir de la Ecuación (13), que presenta la forma:

$$\frac{\partial \zeta(r, \tau)}{\partial \tau} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[ r^2 \left[ \left( \frac{\partial \zeta(r, \tau)}{\partial r} \right) + \beta \frac{\partial \varphi(r, \tau)}{\partial r} \zeta(r, \tau) \right] \right],$$

y buscando obtener una ecuación análoga a la ecuación de Schrödinger con un potencial dependiente del tiempo, se aplica el siguiente cambio de variable  $\zeta(r, \tau) = \frac{1}{r} e^{-\beta \frac{\varphi(r, \tau)}{2}} \psi(r, \tau)$ . Se realiza a continuación el cálculo de la derivada parcial y la derivada parcial segunda de  $\zeta(r, \tau)$  con respecto a  $r$  y la derivada parcial de  $\zeta(r, \tau)$  con respecto a  $\tau$  con el objetivo de sustituirlo en la Ecuación (13).

$$\begin{aligned} \frac{\partial \zeta(r, \tau)}{\partial r} &= -\frac{1}{r^2} e^{-\beta \frac{\varphi(r, \tau)}{2}} \psi(r, \tau) - \frac{1}{r} \frac{\beta}{2} \frac{\partial \varphi(r, \tau)}{\partial r} \psi(r, \tau) e^{-\beta \frac{\varphi(r, \tau)}{2}} + \frac{1}{r} e^{-\beta \frac{\varphi(r, \tau)}{2}} \frac{\partial \psi(r, \tau)}{\partial r} \\ &= e^{-\beta \frac{\varphi(r, \tau)}{2}} \left[ -\frac{1}{r^2} \psi(r, \tau) - \frac{\beta}{2r} \frac{\partial \varphi(r, \tau)}{\partial r} \psi(r, \tau) + \frac{1}{r} \frac{\partial \psi(r, \tau)}{\partial r} \right], \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \zeta(r, \tau)}{\partial r^2} &= -\frac{\beta}{2} \frac{\partial \varphi(r, \tau)}{\partial r} e^{-\beta \frac{\varphi(r, \tau)}{2}} \left[ -\frac{1}{r^2} \psi(r, \tau) - \frac{\beta}{2r} \frac{\partial \varphi(r, \tau)}{\partial r} \psi(r, \tau) + \frac{1}{r} \frac{\partial \psi(r, \tau)}{\partial r} \right] \\ &\quad + e^{-\beta \frac{\varphi(r, \tau)}{2}} \left[ \frac{2}{r^3} \psi(r, \tau) - \frac{1}{r^2} \frac{\partial \psi(r, \tau)}{\partial r} + \frac{\beta}{2r^2} \frac{\partial \varphi(r, \tau)}{\partial r} \psi(r, \tau) \right. \\ &\quad \left. - \frac{\beta}{2r} \frac{\partial^2 \varphi(r, \tau)}{\partial r^2} \psi(r, \tau) - \frac{\beta}{2r} \frac{\partial \varphi(r, \tau)}{\partial r} \frac{\partial \psi(r, \tau)}{\partial r} - \frac{1}{r^2} \frac{\partial \psi(r, \tau)}{\partial r} \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{r} \frac{\partial^2 \psi(r, \tau)}{\partial r^2} \right] \\ &= e^{-\beta \frac{\varphi(r, \tau)}{2}} \left[ \frac{1}{r} \frac{\partial^2 \psi(r, \tau)}{\partial r^2} - \frac{2}{r^2} \frac{\partial \psi(r, \tau)}{\partial r} + \frac{2}{r^3} \psi(r, \tau) - \frac{\beta}{r} \frac{\partial \psi(r, \tau)}{\partial r} \frac{\partial \varphi(r, \tau)}{\partial r} \right. \\ &\quad \left. + \frac{\beta}{r^2} \frac{\partial \varphi(r, \tau)}{\partial r} \psi(r, \tau) + \frac{\beta^2}{4r} \left( \frac{\partial \varphi(r, \tau)}{\partial r} \right)^2 \psi(r, \tau) - \frac{\beta}{2r} \frac{\partial^2 \varphi(r, \tau)}{\partial r^2} \psi(r, \tau) \right], \end{aligned}$$

$$\frac{\partial \zeta(r, \tau)}{\partial \tau} = e^{-\beta \frac{\varphi(r, \tau)}{2}} \left[ -\frac{\beta}{2r} \frac{\partial \varphi(r, \tau)}{\partial \tau} \psi(r, \tau) + \frac{1}{r} \frac{\partial \psi(r, \tau)}{\partial \tau} \right].$$

Se desarrolla la Ecuación (13) antes de sustituir las derivadas parciales para facilitar el cálculo:

$$\begin{aligned}\frac{\partial \zeta(r, \tau)}{\partial \tau} = & \frac{2}{r} \frac{\partial \zeta(r, \tau)}{\partial r} + \frac{\partial^2 \zeta(r, \tau)}{\partial r^2} + \frac{2\beta}{r} \frac{\partial \varphi(r, \tau)}{\partial r} \zeta(r, \tau) \\ & + \beta \frac{\partial^2 \varphi(r, \tau)}{\partial r^2} \zeta(r, \tau) + \beta \frac{\partial \varphi(r, \tau)}{\partial r} \frac{\partial \zeta(r, \tau)}{\partial r}.\end{aligned}$$

Sustituyendo las parciales en la Ecuación (13) desarrollada, se obtiene:

$$\begin{aligned}-\frac{\beta}{2r} \frac{\partial \varphi(r, \tau)}{\partial \tau} \psi(r, \tau) + \frac{1}{r} \frac{\partial \psi(r, \tau)}{\partial \tau} = & \\ \frac{2}{r} \left[ -\frac{1}{r^2} \psi(r, \tau) - \frac{\beta}{2r} \frac{\partial \varphi(r, \tau)}{\partial r} \psi(r, \tau) + \frac{1}{r} \frac{\partial \psi(r, \tau)}{\partial r} \right] + \frac{1}{r} \frac{\partial^2 \psi(r, \tau)}{\partial r^2} & \\ - \frac{2}{r^2} \frac{\partial \psi(r, \tau)}{\partial r} + \frac{2}{r^3} \psi(r, \tau) - \frac{\beta}{r} \frac{\partial \psi(r, \tau)}{\partial r} \frac{\partial \varphi(r, \tau)}{\partial r} + \frac{\beta}{r^2} \frac{\partial \varphi(r, \tau)}{\partial r} \psi(r, \tau) & \\ + \frac{\beta^2}{4r} \left( \frac{\partial \varphi(r, \tau)}{\partial r} \right)^2 \psi(r, \tau) - \frac{\beta}{2r} \frac{\partial^2 \varphi(r, \tau)}{\partial r^2} \psi(r, \tau) + \frac{2\beta}{r^2} \frac{\partial \varphi(r, \tau)}{\partial r} \psi(r, \tau) & \\ + \frac{\beta}{r} \frac{\partial^2 \varphi(r, \tau)}{\partial r^2} \psi(r, \tau) + \beta \frac{\partial \varphi(r, \tau)}{\partial r} \left[ -\frac{1}{r^2} \psi(r, \tau) - \frac{\beta}{2r} \frac{\partial \varphi(r, \tau)}{\partial r} \psi(r, \tau) \right. & \\ \left. + \frac{1}{r} \frac{\partial \psi(r, \tau)}{\partial r} \right], & \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}-\frac{\beta}{2r} \frac{\partial \varphi(r, \tau)}{\partial \tau} \psi(r, \tau) + \frac{1}{r} \frac{\partial \psi(r, \tau)}{\partial \tau} = & \\ -\frac{2}{r^3} \psi(r, \tau) - \frac{\beta}{r^2} \frac{\partial \varphi(r, \tau)}{\partial r} \psi(r, \tau) + \frac{2}{r^2} \frac{\partial \psi(r, \tau)}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial^2 \psi(r, \tau)}{\partial r^2} & \\ - \frac{2}{r^2} \frac{\partial \psi(r, \tau)}{\partial r} + \frac{2}{r^3} \psi(r, \tau) - \frac{\beta}{r} \frac{\partial \varphi(r, \tau)}{\partial r} \frac{\partial \psi(r, \tau)}{\partial r} + \frac{\beta}{r^2} \frac{\partial \varphi(r, \tau)}{\partial r} \psi(r, \tau) & \\ + \frac{\beta^2}{4r} \left( \frac{\partial \varphi(r, \tau)}{\partial r} \right)^2 \psi(r, \tau) - \frac{\beta}{2r} \frac{\partial^2 \varphi(r, \tau)}{\partial r^2} \psi(r, \tau) + \frac{2\beta}{r^2} \frac{\partial \varphi(r, \tau)}{\partial r} \psi(r, \tau) & \\ + \frac{\beta}{r} \frac{\partial^2 \varphi(r, \tau)}{\partial r^2} \psi(r, \tau) - \frac{\beta}{r^2} \frac{\partial \varphi(r, \tau)}{\partial r} \psi(r, \tau) - \frac{\beta^2}{2r} \left( \frac{\partial \varphi(r, \tau)}{\partial r} \right)^2 \psi(r, \tau) & \\ + \frac{\beta}{r} \frac{\partial \varphi(r, \tau)}{\partial r} \frac{\partial \psi(r, \tau)}{\partial r}. & \end{aligned}$$

Finalmente se obtiene:

$$-\frac{\beta}{2r} \frac{\partial \varphi(r, \tau)}{\partial \tau} \psi(r, \tau) + \frac{1}{r} \frac{\partial \psi(r, \tau)}{\partial \tau} = \frac{1}{r} \frac{\partial^2 \psi(r, \tau)}{\partial r^2} - \frac{\beta^2}{4r} \left( \frac{\partial \varphi(r, \tau)}{\partial r} \right)^2 \psi(r, \tau) \\ + \frac{\beta}{r^2} \frac{\partial \varphi(r, \tau)}{\partial r} \psi(r, \tau) + \frac{\beta}{2r} \frac{\partial^2 \varphi(r, \tau)}{\partial r^2} \psi(r, \tau),$$

$$\frac{\partial \psi(r, \tau)}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 \psi(r, \tau)}{\partial r^2} + \psi(r, \tau) \left[ \frac{\beta}{2} \frac{\partial \varphi(r, \tau)}{\partial \tau} - \frac{\beta^2}{4} \left( \frac{\partial \varphi(r, \tau)}{\partial r} \right)^2 + \frac{\beta}{r} \frac{\partial \varphi(r, \tau)}{\partial r} \right. \\ \left. + \frac{\beta}{2} \frac{\partial^2 \varphi(r, \tau)}{\partial r^2} \right] \\ = \frac{\partial^2 \psi(r, \tau)}{\partial r^2} + \psi(r, \tau) V(r, \tau),$$

con  $V(r, \tau) = \frac{\beta}{2} \frac{\partial \varphi(r, \tau)}{\partial \tau} - \frac{\beta^2}{4} \left( \frac{\partial \varphi(r, \tau)}{\partial r} \right)^2 + \frac{\beta}{r} \frac{\partial \varphi(r, \tau)}{\partial r} + \frac{\beta}{2} \frac{\partial^2 \varphi(r, \tau)}{\partial r^2}$ . Podemos entonces afirmar que la ecuación anterior es una ecuación tipo Schrödinger.

## B. Determinación de las ecuaciones de contorno en $r = a$ para $\psi(r, \tau)$

Con el objetivo de facilitar la realización del cálculo se ha aplicado un cambio de variable tal que  $\tau = Dt$ , lo que permite reescribir la concentración de iones de oxígeno como  $C(r, t) \rightarrow \zeta(r, \tau)$  y el potencial eléctrico como  $\tilde{\varphi}(r, t) \rightarrow \varphi(r, \tau)$ . Una vez aplicado este cambio sobre la ecuación diferencial, las condiciones de contorno dadas por la Ecuación (10)-(12) quedan expresadas como:

$$-D \frac{\partial \zeta(r, \tau)}{\partial r} \Big|_{r=a} = \alpha(\zeta(a, \tau) - C_{ex}) \rightarrow -\frac{\partial \zeta(r, \tau)}{\partial r} \Big|_{r=a} = h(\zeta(a, \tau) - C_{ex})$$

Sustituyendo por los términos conocidos y evaluando para  $r = a$  se obtiene:

$$-e^{-\beta \frac{\varphi(a, \tau)}{2}} \left[ -\frac{1}{a^2} \psi(a, \tau) - \frac{\beta}{2a} \frac{\partial \varphi(r, \tau)}{\partial r} \Big|_{r=a} \psi(a, \tau) + \frac{1}{a} \frac{\partial \psi(r, \tau)}{\partial r} \Big|_{r=a} \right] = h(\zeta(a, \tau) - C_{ex}). \quad (28)$$

Los cambios de variable realizados en el cálculo nos permiten afirmar que  $\zeta(a, \tau) = \frac{1}{a} e^{-\beta \frac{\varphi(a, \tau)}{2}} \psi(a, \tau)$  y  $C_{eq} = \frac{1}{a} \cdot e^{-\beta \frac{\varphi(a, \tau)}{2}} \psi_{eq}$ . Se sustituyen estos términos en la ecuación (28) y se simplifica para llegar a la ecuación (15):

$$\begin{aligned} -e^{-\beta \frac{\varphi(a, \tau)}{2}} \left[ -\frac{1}{a^2} \psi(a, \tau) - \frac{\beta}{2a} \frac{\partial \varphi(r, \tau)}{\partial r} \Big|_{r=a} \psi(a, \tau) + \frac{1}{a} \frac{\partial \psi(r, \tau)}{\partial r} \Big|_{r=a} \right] \\ = h \left( \frac{1}{a} e^{-\beta \frac{\varphi(a, \tau)}{2}} \psi(a, \tau) - \frac{1}{a} \cdot e^{-\beta \frac{\varphi(a, \tau)}{2}} \psi_{eq} \right), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} -\frac{e^{-\beta \frac{\varphi(a, \tau)}{2}}}{a} \left[ \left( -\frac{1}{a} - \frac{\beta}{2} \frac{\partial \varphi(r, \tau)}{\partial r} \Big|_{r=a} \right) \psi(a, \tau) + \frac{\partial \psi(r, \tau)}{\partial r} \Big|_{r=a} \right] \\ = h \frac{e^{-\beta \frac{\varphi(a, \tau)}{2}}}{a} (\psi(a, \tau) - \psi_{eq}), \end{aligned}$$

$$\left[ \left( \frac{1}{a} + \frac{\beta}{2} \frac{\partial \varphi(r, \tau)}{\partial r} \Big|_{r=a} \right) \psi(a, \tau) - \frac{\partial \psi(r, \tau)}{\partial r} \Big|_{r=a} \right] = h (\psi(a, \tau) - \psi_{eq}).$$

Finalmente, se obtiene:

$$-\frac{\partial\psi(r,\tau)}{\partial r}\Big|_{r=a} = \left[ h' - \frac{\beta}{2} \frac{\partial\varphi(r,\tau)}{\partial r}\Big|_{r=a} \right] \psi(a,\tau) - h \psi_{eq}.$$

## C. Transformada de Laplace de $\psi(r, \tau)$

Debido a que la ecuación diferencial, Ecuación (14), junto con las condiciones iniciales y de contorno, Ecuación (12) y Ecuación (15), presentan una resolución analítica compleja en el dominio del tiempo se traslada la Ecuación (14) al espacio de Laplace. Queda entonces esta ecuación como:

$$\begin{aligned}\mathcal{L}\left[\frac{\partial\psi(r, \tau)}{\partial\tau}\right] &= \int_0^\infty e^{-s\tau}\psi'(r, \tau) d\tau = [e^{-s\tau}\psi(r, \tau)]_0^\infty + s \int_0^\infty e^{-s\tau}\psi(r, \tau) d\tau \\ &= (0 \cdot \psi(r, \infty) - \psi(r, 0)) + s \int_0^\infty e^{-s\tau}\psi(r, \tau) d\tau \\ &= s\mathcal{L}[\psi(r, \tau)] - \psi(r, 0) = s\rho(r, s) - \rho_0(r).\end{aligned}$$

donde  $\psi(r, 0)$  se ha escrito como  $\rho_0(r)$  para homogeneizar la notación.

## D. Obtención del parámetro $k$ de la solución de la ecuación diferencial en el espacio de Laplace

La solución de la Ecuación (18) viene dada en función de un parámetro  $k$ . Para obtener el valor de  $k$  partimos de la condición de contorno dada por la Ecuación (15), al trasladarla al espacio de Laplace y considerando que  $\beta \vec{\nabla} \varphi = -E_0$ , se obtiene:

$$-\left. \frac{\partial \rho(r, s)}{\partial r} \right|_{r=a} = \left( h' + \frac{E_0}{2} \right) \rho(a, s) - h \frac{\psi_{eq}}{s} = h'_E \rho(a, s) - h \frac{\psi_{eq}}{s}, \quad (29)$$

$$\text{con } h'_E = h' + \frac{E_0}{2}.$$

Procedemos al cálculo de la parte izquierda de la igualdad anterior y la obtención de la función  $\rho(a, s)$ .

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho(r, s)}{\partial r} = & k\sqrt{s-V} \cosh(r\sqrt{s-V}) + \frac{1}{a} \frac{C'_0}{s-V} + \frac{1}{a} \frac{\Delta C'}{s-V} \left[ \delta(r-a) \right. \\ & \left. \left( r-a \cosh(\sqrt{s-V}(r-a)) - \frac{1}{\sqrt{s-V}} \sinh(\sqrt{s-V}(r-a)) \right) \right. \\ & \left. + H(r-a) \left( 1 - a\sqrt{s-V} \sinh(r-a) - \cosh(\sqrt{s-V}(r-a)) \right) \right], \end{aligned}$$

$$-\left. \frac{\partial \rho(r, s)}{\partial r} \right|_{r=a} = -k\sqrt{s-V} \cosh(a\sqrt{s-V}) - \frac{1}{a} \frac{C'_0}{s-V},$$

$$\rho(a, s) = k \sinh(a\sqrt{s-V}) + \frac{C'_0}{s-V}.$$

Sustituyendo ambos términos en la Ecuación (29) y desarrollándola, se obtiene:

$$\begin{aligned}
& -k\sqrt{s-V} \cosh(a\sqrt{s-V}) - \frac{1}{a} \frac{C'_0}{s-V} = h'_E \left( k \sinh(a\sqrt{s-V}) + \frac{C'_0}{s-V} \right) - h \frac{\psi_{eq}}{s}, \\
& -k \left( \sqrt{s-V} \cosh(a\sqrt{s-V}) + h'_E \sinh(a\sqrt{s-V}) \right) = \frac{C'_0}{s-V} \left( \frac{1}{a} + h'_E \right) - h \frac{\psi_{eq}}{s}.
\end{aligned}$$

Multiplicando a ambos lados de la Ecuación anterior por  $a$ , teniendo en cuenta que ahora  $k = k \cdot a$ . Posteriormente se despeja  $k$ , obteniendo la Ecuación (30).

$$\begin{aligned}
& -k \left( \sqrt{s-V} \cosh(a\sqrt{s-V}) + h'_E \sinh(a\sqrt{s-V}) \right) = \frac{C'_0}{s-V} (1 + ah'_E) - ah \frac{\psi_{eq}}{s}, \\
& k = \frac{-\frac{C'_0}{s-V} (1 + ah'_E) + ah \frac{\psi_{eq}}{s}}{\sqrt{s-V} \cosh(a\sqrt{s-V}) + h'_E \sinh(a\sqrt{s-V})}. \tag{30}
\end{aligned}$$

Procedemos a trabajar con el denominador de la ecuación anterior.

$$\begin{aligned}
-\frac{C'_0}{s-V} (1 + ah'_E) + ah \frac{\psi_{eq}}{s} &= \frac{-sC'_0(1 + ah'_E) + ah(s-V)\psi_{eq}}{s(s-V)} = \\
&= \frac{s(ah\psi_{eq} - C'_0(1 + ah'_E)) - ahV\psi_{eq}}{s(s-V)} \\
&= \frac{ah\psi_{eq} - C'_0(1 + ah'_E)}{s-V} - \frac{ahV\psi_{eq}}{s(s-V)}.
\end{aligned}$$

Tomando en consideración que  $h'_E = h' + \frac{E_0}{2} = h - \frac{1}{a} + \frac{E_0}{2}$ , y pudiendo ser escrito como  $ah'_E = ah - 1 + a\frac{E_0}{2}$ , se sustituye en la ecuación anterior, llegando a:

$$\begin{aligned} -\frac{C'_0}{s-V}(1+ah'_E) + ah\frac{\psi_{eq}}{s} &= \frac{ah\psi_{eq} - C'_0(1+ah'_E)}{s-V} - \frac{ahV\psi_{eq}}{s(s-V)} \\ &= \frac{ah\psi_{eq} - C'_0(ah + a\frac{E_0}{2})}{s-V} - \frac{ahV\psi_{eq}}{s(s-V)} \\ &= \frac{ah(\psi_{eq} - C'_0) - C'_0a\frac{E_0}{2}}{s-V} - \frac{ahV\psi_{eq}}{s(s-V)}. \end{aligned}$$

Sustituyendo en la Ecuación (30), se obtiene:

$$k = \frac{1}{\sqrt{s-V} \cosh(a\sqrt{s-V}) + h'_E \sinh(a\sqrt{s-V})} \left[ \frac{ah(\psi_{eq} - C'_0) - C'_0a\frac{E_0}{2}}{s-V} - \frac{ahV\psi_{eq}}{s(s-V)} \right].$$

## E. Cambio de variable que permite la simplificación de la ecuación de difusión

Dado que la ecuación (23) presenta un sumando que depende de la concentración inicial en el interior del material como de la concentración en el exterior, un segundo que depende únicamente de la concentración inicial dentro del material y un tercero que al ser proporcional a la función de Heaviside solo contribuye fuera del material, se busca un cambio de variable tal que el primer sumando solo dependa de la concentración inicial, eliminando la influencia de la concentración externa. Se aplica entonces un cambio de variable en la Ecuación (14) de la forma  $\psi(r, \tau) = \tilde{\psi}(r, \tau) - \kappa r$ , quedando entonces la ecuación como:

$$\frac{\partial \tilde{\psi}(r, \tau)}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 \tilde{\psi}(r, \tau)}{\partial r^2} + \tilde{\psi}(r, \tau)V(r, \tau) - \kappa rV(r, \tau), \quad (31)$$

con  $V(r) = -\frac{E_0^2}{4}$ .

Las condiciones de contorno e inicial para  $\psi(r, \tau)$  tras la aplicación del cambio de variable presentan la forma:

$$\tilde{\psi}(0, \tau) = 0,$$

$$\begin{aligned} -\left. \frac{\partial \tilde{\psi}(r, \tau)}{\partial r} \right|_{r=a} &= \left[ h - \frac{1}{a} + \frac{E_0}{2} \right] \left( \tilde{\psi}(a, \tau) - \kappa \right) - h\psi_{ex} - \kappa = h'_E \tilde{\psi}(a, \tau) - a\kappa h'_E - h\psi_{ex} - \kappa \\ &= -\kappa (ah'_E + 1) + h'_E \tilde{\psi}(a, \tau) - h\psi_{ex}, \end{aligned}$$

$$\tilde{\psi}(r, 0) = \frac{r}{a}(A'H(r-a) + B') + \kappa r.$$

Es por ello, que con el objetivo de eliminar  $\psi_{ex}$  definimos  $\kappa$  como  $\kappa = -\frac{h\psi_{ex}}{ah'_E+1} = -\frac{1}{a} \frac{h\psi_{ex}}{h+\frac{E_0}{2}}$ .

## F. Transformada de Laplace de $\tilde{\psi}(r, \tau)$

Con el objetivo de simplificar la resolución analítica en el dominio del tiempo que presenta la Ecuación (31), se traslada dicha ecuación al espacio de Laplace, adoptando la siguiente forma:

$$\begin{aligned} s\tilde{\rho}(r, s) - \tilde{\rho}(r, 0) &= \frac{\partial^2 \tilde{\rho}(r, s)}{\partial r^2} + V\tilde{\rho}(r, s) - \frac{V\kappa}{s}r, \\ \frac{\partial^2 \tilde{\rho}(r, s)}{\partial r^2} - (s - V)\tilde{\rho}(r) &= -\tilde{\rho}_0(r) + \frac{V\kappa}{s}r. \end{aligned} \quad (32)$$

Observando la Ecuación (32) podemos afirmar que el cambio de variable no afecta a la solución homogénea de la ecuación diferencial, pero sí a la solución particular. En concreto, la solución homogénea para  $\tilde{\rho}(r, s)$  es la obtenida para  $\rho(r, s)$ , Ecuación (20).

En cambio, en la solución particular se añaden dos términos:  $+\kappa r$  y  $-\frac{V\kappa r}{s}$ , quedando como:

$$\begin{aligned} \tilde{\rho}_p(r, s) &= \frac{1}{a} \frac{C'_0 r}{s - V} + \frac{1}{a} \frac{\Delta C'}{s - V} H(r - a) \left\{ r - a \cosh \left( \sqrt{s - V}(r - a) \right) \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{\sqrt{s - V}} \sinh \left( \sqrt{s - V}(r - a) \right) \right\} + \frac{\kappa r}{s - V} - \frac{V\kappa r}{s(s - V)}. \end{aligned} \quad (33)$$

La diferencia entre la solución particular para  $\rho(r, s)$  y la de  $\tilde{\rho}(r, s)$  viene dada por:

$$\Delta\rho_p = \tilde{\rho}_p - \rho_p = \frac{\kappa r}{s - V} - \frac{V\kappa r}{s(s - V)} = -\frac{1}{a} \frac{h\psi_{ex}}{h + \frac{E_0}{2}} \frac{r}{s}.$$

Conocido el valor de  $\kappa$ , podemos obtener la condición de contorno en  $r = a$ .

$$\begin{aligned}
-\frac{\partial \tilde{\psi}(r, \tau)}{\partial r} \Big|_{r=a} &= -\kappa (ah'_E + 1) + h'_E \tilde{\psi}(a, \tau) - h\psi_{ex} = -a\kappa h'_E - \kappa + h'_E \tilde{\psi}(a, \tau) - h\psi_{ex} \\
&= -a\kappa \left( h - \frac{1}{a} + \frac{E_0}{2} \right) - \kappa + \left( h - \frac{1}{a} + \frac{E_0}{2} \right) \tilde{\psi}(a, \tau) - h\psi_{ex} \\
&= a \left( \frac{1}{a} \frac{h\psi_{ex}}{h + \frac{E_0}{2}} \right) \left( h - \frac{1}{a} + \frac{E_0}{2} \right) + \left( \frac{1}{a} \frac{h\psi_{ex}}{h + \frac{E_0}{2}} \right) \\
&\quad + \left( h - \frac{1}{a} + \frac{E_0}{2} \right) \tilde{\psi}(a, \tau) - h\psi_{ex} \\
&= \left( \frac{h\psi_{ex}}{h + \frac{E_0}{2}} \right) \left( h - \frac{1}{a} + \frac{E_0}{2} \right) + \left( \frac{1}{a} \frac{h\psi_{ex}}{h + \frac{E_0}{2}} \right) \\
&\quad + \left( h - \frac{1}{a} + \frac{E_0}{2} \right) \tilde{\psi}(a, \tau) - h\psi_{ex} \\
&= \left( h - \frac{1}{a} + \frac{E_0}{2} \right) \tilde{\psi}(a, \tau) + \psi_{ex} \left[ \frac{1}{a} \frac{h}{h + \frac{E_0}{2}} \right. \\
&\quad \left. + \frac{h}{h + \frac{E_0}{2}} \left( h - \frac{1}{a} + \frac{E_0}{2} \right) - h \right] \\
&= \left( h - \frac{1}{a} + \frac{E_0}{2} \right) \tilde{\psi}(a, \tau) + h\psi_{ex} \left[ \frac{1}{a} \frac{1}{h + \frac{E_0}{2}} \right. \\
&\quad \left. + \frac{1}{h + \frac{E_0}{2}} \left( h - \frac{1}{a} + \frac{E_0}{2} \right) - 1 \right] \\
&= \left( h - \frac{1}{a} + \frac{E_0}{2} \right) \tilde{\psi}(a, \tau) + h\psi_{ex} \left[ \frac{1}{h + \frac{E_0}{2}} \right. \\
&\quad \left. \left( h - \frac{1}{a} + \frac{E_0}{2} + \frac{1}{a} \right) - 1 \right] \\
&= \left( h - \frac{1}{a} + \frac{E_0}{2} \right) \tilde{\psi}(a, \tau) + h\psi_{ex} \left[ \frac{1}{h + \frac{E_0}{2}} \right. \\
&\quad \left. \left( -\frac{1}{a} + \frac{1}{a} \right) - 1 + 1 \right] \\
&= \left( h - \frac{1}{a} + \frac{E_0}{2} \right) \tilde{\psi}(a, \tau) = h'_E \tilde{\psi}(a, \tau), \tag{34}
\end{aligned}$$

como vemos, la Ecuación (34) no contiene ningún término de  $\psi_{ex}$ . Sin embargo, la contribución de  $\psi_{ex}$  se ha trasladado a la solución particular.

Trasladando la Ecuación (34) al espacio de Laplace, y realizando el mismo procedimiento que para el cálculo de  $k$  obtenemos el valor de  $\tilde{k}$  para la solución particular de  $\psi(\tilde{r}, \tau)$ :

$$\tilde{k} = \frac{\frac{-C'_0}{s-V}(1 + ah'_E)}{\sqrt{s-V} \cosh(a\sqrt{s-V}) + h'_E \sinh(a\sqrt{s-V})}.$$

La solución homogénea de  $\tilde{\psi}(r, \tau)$  en el espacio de Laplace es:

$$\tilde{\rho}_h(r, s) = \tilde{k} \sinh(r\sqrt{s-V}) = \frac{\frac{-C'_0 ah_E}{s-V} \sinh(r\sqrt{s-V})}{\sqrt{s-V} \cosh(a\sqrt{s-V}) + h'_E \sinh(a\sqrt{s-V})}.$$

donde el parámetro  $h_E$  es definido como  $h_E = h + \frac{E_0}{2}$ .

## G. Transformada inversa de Laplace de $\tilde{\rho}_h(r, s)$

Con el objetivo de obtener la solución de la dinámica de la concentración en el espacio real, se realiza la transformada inversa de Laplace de la Ecuación (25). Partimos de que  $\tilde{\psi}_h(r, \tau) = \mathcal{L}^{-1}[\tilde{\rho}_h(r, s)]$ . Teniendo en cuenta la propiedad del primer teorema de traslación,  $\mathcal{L}[e^{at}f(t)] = F(s - a)$ , que indica que un desplazamiento en el dominio  $s$  implica agregar un factor  $e^{at}$  al dominio del tiempo.

$$F(s) = s + V \rightarrow F(s - V) \equiv \tilde{F}(s) = s. \text{ Por lo que } f(t) = e^{-at} \mathcal{L}^{-1}[F(s - a)].$$

Esto significa que  $\tilde{\psi}_h(r, \tau) = e^{V\tau} \mathcal{L}^{-1}[\tilde{\rho}_h(s + V)]$  con

$$\tilde{\rho}_h(r, s + V) = \frac{\frac{-C'_0 ah_E}{s} \sinh(r\sqrt{s})}{\sqrt{s} \cosh(a\sqrt{s}) + h'_E \sinh(a\sqrt{s})}.$$

La solución homogénea de la ecuación diferencial para  $\tilde{\psi}(r, \tau)$  es:

$$\begin{aligned} \tilde{\psi}_h(r, \tau) &= e^{V\tau} \mathcal{L}^{-1}[\tilde{\rho}_h(r, s + V)] = e^{V\tau} \mathcal{L}^{-1} \left[ \frac{\frac{-C'_0 ah_E}{s} \sinh(r\sqrt{s})}{\sqrt{s} \cosh(a\sqrt{s}) + h'_E \sinh(a\sqrt{s})} \right] = \\ &= e^{V\tau} \mathcal{L}^{-1} \left[ \frac{\frac{-C'_0 ah_E}{s} \sinh(r\sqrt{s})}{\frac{1}{2} [\sqrt{s}(e^{a\sqrt{s}} + e^{-a\sqrt{s}}) + h'_E(e^{a\sqrt{s}} - e^{-a\sqrt{s}})]} \right] \\ &= e^{V\tau} \mathcal{L}^{-1} \left[ \frac{-2C'_0 ah_E \frac{e^{-a\sqrt{s}}}{s(\sqrt{s} + h'_E)} \sinh(r\sqrt{s})}{1 + \frac{(\sqrt{s} - h'_E)}{(\sqrt{s} + h'_E)} e^{-2a\sqrt{s}}} \right]. \end{aligned}$$

## H. Reversión de los cambios de variable de $\tilde{\psi}(r, \tau)$

Con el objetivo de obtener la dinámica de concentración de los iones de oxígeno deshacemos los cambios de variable realizados a lo largo del cálculo. Partimos de la ecuación y deshacemos el cambio  $\psi(r, \tau) = \psi(\tilde{r}, \tau) - \kappa r$  realizado. Del mismo modo deshacemos el cambio impuesto a  $C'_0$ ,  $C'_0 = aC_0 e^{-a\frac{E_0}{2}}$ , por lo que obtenemos que la solución ahora toma la forma:

$$\begin{aligned} \psi_h(r, \tau) = & C_0 e^{a\frac{E_0}{2}} h_E e^{V\tau} \left\{ \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{h'_E} \left[ \operatorname{erfc} \left( \frac{a(1+2n)+r}{\sqrt{4\tau}} \right) - \operatorname{erfc} \left( \frac{a(1+2n)-r}{\sqrt{4\tau}} \right) \right] \right. \\ & - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{h'_E} \left[ e^{(h'_E(a(1+2n)+r)+h'^2_E\tau)} \cdot \sum_{k=0}^{\infty} \left[ \left( h'_E \sqrt{4\tau} \right)^k i^k \operatorname{erfc} \left( \frac{a(1+2n)+r}{\sqrt{4\tau}} \right) \right. \right. \\ & \left. \left. + h'_E \sqrt{\tau} C_{nk} \right] - e^{(h'_E(a(1+2n)-r)+h'^2_E\tau)} \cdot \sum_{k=0}^{\infty} \left[ \left( h'_E \sqrt{4\tau} \right)^k \right. \right. \\ & \left. \left. i^k \operatorname{erfc} \left( \frac{a(1+2n)-r}{\sqrt{4\tau}} + h'_E \sqrt{\tau} \right) C_{nk} \right] \right] \left. \right\} - \frac{1}{a} \frac{h\psi_{ex}}{h + \frac{E_0}{2}} r. \end{aligned} \quad (35)$$

En la realización del cálculo se ha buscado tener una ecuación parecida a la de Schrödinger, por lo que se impuso el cambio de variable  $\psi(r, \tau) = r e^{(\beta\frac{\varphi(r,\tau)}{2})} \zeta(r, \tau)$  y  $\psi_{ex} = aC_{ex} e^{\beta\frac{\varphi(a,\tau)}{2}}$ . Deshacemos este cambio y obtenemos que:

$$\begin{aligned} \zeta_h(r, \tau) = & aC_0 h_E e^{V\tau + a\frac{E_0}{2} - \beta\frac{\varphi(a,\tau)}{2}} \left\{ \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{h'_E} \left[ \operatorname{erfc} \left( \frac{a(1+2n)+r}{\sqrt{4\tau}} \right) \right. \right. \\ & \left. \left. - \operatorname{erfc} \left( \frac{a(1+2n)-r}{\sqrt{4\tau}} \right) \right] - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{h'_E} \left[ e^{(h'_E(a(1+2n)+r)+h'^2_E\tau)} \cdot \sum_{k=0}^{\infty} \left[ \left( h'_E \sqrt{4\tau} \right)^k \right. \right. \right. \\ & \left. \left. i^k \operatorname{erfc} \left( \frac{a(1+2n)+r}{\sqrt{4\tau}} + h'_E \sqrt{\tau} \right) C_{nk} \right] - e^{(h'_E(a(1+2n)-r)+h'^2_E\tau)} \cdot \right. \\ & \left. \left. \sum_{k=0}^{\infty} \left[ \left( h'_E \sqrt{4\tau} \right)^k i^k \operatorname{erfc} \left( \frac{a(1+2n)-r}{\sqrt{4\tau}} + h'_E \sqrt{\tau} \right) C_{nk} \right] \right] \right\} \\ & - \frac{hC_{ex} e^{\beta\frac{\varphi(a,\tau)}{2}}}{h + \frac{E_0}{2}} r. \end{aligned} \quad (36)$$

Finalmente, reescribiendo la dinámica de los iones de oxígeno en función del tiempo, obtenemos:

$$\begin{aligned}
C_h(r, Dt) = & aC_0 h_E e^{VDt + a\frac{E_0}{2} - \beta\frac{\varphi(a, Dt)}{2}} \left\{ \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{h'_E} \left[ \operatorname{erfc} \left( \frac{a(1+2n)+r}{\sqrt{4Dt}} \right) \right. \right. \\
& - \operatorname{erfc} \left( \frac{a(1+2n)-r}{\sqrt{4Dt}} \right) \left. \right] - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{h'_E} \left[ e^{(h'_E(a(1+2n)+r)+h_E'^2Dt)} \cdot \right. \\
& \sum_{k=0}^{\infty} \left[ \left( h'_E \sqrt{4Dt} \right)^k {}_k \operatorname{erfc} \left( \frac{a(1+2n)+r}{\sqrt{4Dt}} + h'_E \sqrt{Dt} \right) C_{nk} \right] \\
& - e^{(h'_E(a(1+2n)-r)+h_E'^2Dt)} \cdot \sum_{k=0}^{\infty} \left[ \left( h'_E \sqrt{4Dt} \right)^k i^k \operatorname{erfc} \left( \frac{a(1+2n)-r}{\sqrt{4Dt}} \right) \right. \\
& \left. \left. \left. + h'_E \sqrt{Dt} C_{nk} \right] \right] \right\} - \frac{hC_{ex} e^{\beta\frac{\varphi(a, Dt)}{2}}}{h + \frac{E_0}{2}} r.
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\text{con } C_{nk} = & 1 - \sum_{n=0}^{k-1} (-1)^{n-r} \binom{n}{r} 2^n, \quad h'_E = h' + \frac{E_0}{2} = h - \frac{1}{a} + \frac{E_0}{2}, \quad \tau = D \cdot t, \quad h = \frac{\alpha}{D}, \\
a = & R, \quad \beta = \frac{2}{k_B \cdot T}.
\end{aligned}$$

# I. Reversión de la literatura sobre efectos no térmicos

Muchos autores afirman que las microondas reducen la energía de activación necesaria para la difusión de iones. Sin embargo, Binner et al., 1995, pusieron de manifiesto que las microondas cambian el factor preexponencial (Ecuación 37) en la ecuación de Arrhenius, pudiendo explicar el aumento en la difusión.

$$A = \gamma\lambda^2\Gamma \quad (37)$$

El factor  $A$  está determinado por un componente geométrico que considera varios aspectos, como el número de sitios de salto correspondientes a los vecinos más cercanos ( $\gamma$ ), la distancia de salto entre planos de red adyacentes ( $\lambda$ ), y la frecuencia con que ocurre el salto ( $\Gamma$ ). Sin embargo, ni  $\gamma$  ni  $\lambda$  se ven influenciados por la irradiación con microondas, dado que dependen de la estructura cristalina del material. En cambio, la frecuencia de salto, que está descrita en la ecuación I, sí experimenta un cambio bajo la influencia de las microondas.

$$\Gamma = \nu e^{\left(\frac{-\Delta G^+}{kT}\right)}$$

Aquí,  $\nu$  representa la frecuencia natural de vibración de los átomos y  $\Delta G^+$  es la energía de activación. Dado que la energía de activación no parece alterarse con las microondas, se sugiere que estas afectan principalmente a la frecuencia natural de vibración de los átomos. Según lo indicado por Binner et al., 1995, este comportamiento es inusual, ya que, en sólidos cristalinos, la frecuencia de vibración típica es del orden de  $10^{13} \text{ s}^{-1}$ , mientras que las frecuencias de los campos de microondas suelen estar alrededor de  $10^9 \text{ s}^{-1}$ , lo que haría que los efectos de resonancia sean inesperados. No obstante, no se puede descartar la posibilidad de que tales efectos ocurran, especialmente considerando que la frecuencia natural de vibración en los límites de los granos y en las superficies no está tan claramente definida.

En el caso de Booske et al., 1992, se plantean la posibilidad de que las microondas se acoplen a las vibraciones elásticas de baja frecuencia de la red cristalina, excitando fonones no térmicos que facilitan la movilidad iónica. Presentan diferentes mecanismos para explicar esta excitación.

Proponen un acoplamiento resonante a pequeña escala, el cual ocurriría en com-

puestos policristalinos. Esto se debe a que la presencia de defectos puntuales en los límites de los granos y en las interfaces superficiales podría dar lugar a resonancias localizadas con frecuencias más bajas que las frecuencias de vibración típicas del sólido cristalino.

Por otro lado, proponen un acoplamiento a frecuencia cero. Este modo de frecuencia se daría cuando el centro de masas de un grupo de iones se desplaza como consecuencia de las microondas. Destacan que solo sería posible un acoplamiento a este modo de frecuencia si existiese un desbalance de carga local en la cadena de átomos acoplados. Este desbalance de carga se daría como consecuencia de las superficies libres, límites del grano y dislocaciones<sup>12</sup>. Como consecuencia de este desbalance de carga se generarían regiones con un exceso de carga, facilitando la interacción entre las microondas y los fonones de la red.

---

<sup>12</sup>Defectos de línea en la red cristalina de un sólido cristalino (Universidad de Sevilla, s.f.).