



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA



ESCUELA DE INGENIERÍAS INDUSTRIALES
Departamento de Ingeniería Mecánica, Térmica y de Fluidos
Área de Máquinas y Motores Térmicos

TRABAJO FIN DE GRADO

**Estudio del fenómeno de transporte de agua a través
de la membrana de los electrolizadores PEM**

**A study on the water transport phenomenon across the membrane of
PEM electrolyzers**

Grado en Ingeniería Eléctrica y Mecánica

Autor: CRISTÓBAL BALDERAS LÓPEZ

Tutor: ANTONIO ATIENZA MÁRQUEZ

Cotutor: EDUARDO AMADOR RODRIGUEZ GARCÍA

MÁLAGA, junio de 2025

Resumen

En este Trabajo Fin de Grado se llevará a cabo una investigación detallada sobre el fenómeno del **transporte de agua en las membranas de los electrolizadores de membrana de intercambio de protones (PEM)**. Este fenómeno es de gran relevancia para el rendimiento, la eficiencia y la durabilidad de los electrolizadores, tecnologías clave en la producción de hidrógeno verde. El estudio busca comprender cómo se comporta el agua dentro de la membrana durante el proceso de electrólisis, así como identificar los factores que condicionan su distribución, retención y consumo.

El trabajo se estructura en ocho capítulos, que abordan de manera progresiva los distintos aspectos conceptuales, técnicos y metodológicos implicados en la investigación.

En el **primer capítulo** se presenta una introducción general al trabajo, en la que se contextualiza el tema, se justifica su importancia y se exponen los objetivos específicos a alcanzar. Además, se describe la estructura del documento y se señalan las principales líneas de desarrollo del estudio.

El **segundo capítulo** se dedica a establecer el **marco conceptual del hidrógeno**. En él se repasa la evolución histórica del uso del hidrógeno, sus principales propiedades físico-químicas, su papel en la transición energética y su cadena de valor, desde la producción hasta el uso final. También se incluyen las perspectivas futuras, tanto tecnológicas como estratégicas, a escala nacional e internacional.

En el **tercer capítulo**, se aborda el concepto de **estado hídrico**, entendido como la disponibilidad y gestión del agua dulce en contextos de creciente demanda y escasez. Se analiza la problemática del **estrés hídrico**, con especial énfasis en las proyecciones futuras y su posible agravamiento. Asimismo, se estudia el impacto que podría tener la implantación masiva del **hidrógeno verde** sobre los recursos hídricos, considerando tanto su potencial uso como vector energético como su rol en la sustitución de tecnologías contaminantes basadas en combustibles fósiles o hidrógeno gris.

El **cuarto capítulo** se centra en los **principios generales de la electrólisis**, detallando el funcionamiento básico de los electrolizadores PEM, sus componentes constructivos (como la membrana, los electrodos, los colectores de corriente y las

placas bipolares), y su relación directa con el consumo, gestión y transporte del agua en el sistema. Se exploran los fenómenos físicos implicados en el transporte de agua, como el arrastre electro-osmótico y la difusión, todos ellos esenciales para comprender el equilibrio hídrico dentro de la celda.

En el **quinto capítulo** se incluye una revisión crítica de la **literatura científica** más relevante, centrada en los parámetros relacionados con el transporte de agua que presentan **incertidumbre** significativa. Esta revisión tiene como objetivo identificar las variables clave que deben ser modeladas para reproducir de forma fiable el comportamiento del sistema, así como detectar vacíos de conocimiento y divergencias entre estudios previos.

El **sexto capítulo** expone los **métodos empleados para la modelización** de los parámetros identificados. Se describe el enfoque adoptado para simular el flujo de agua en la membrana y se analizan las técnicas utilizadas para cuantificar y propagar la incertidumbre a lo largo del modelo. Este capítulo se orienta hacia el desarrollo de un modelo global que integre los distintos aspectos físicos y estadísticos del fenómeno.

En el **séptimo capítulo** se presentan los **resultados obtenidos** a partir de los modelos desarrollados. Se analizan las tendencias observadas y la incertidumbre de los resultados a los distintos parámetros.

Finalmente, el **octavo capítulo** ofrece una síntesis de las **conclusiones** alcanzadas a lo largo del trabajo. Se destacan las principales aportaciones del estudio en relación con el transporte de agua en electrolizadores PEM, se discuten sus implicaciones técnicas y ambientales, y se proponen futuras líneas de investigación para profundizar en el tema.

Abstract

In this Bachelor's Thesis, an in-depth investigation will be conducted into the phenomenon of **water transport within the membranes of proton exchange membrane (PEM) electrolyzers**. This phenomenon is of great importance to the performance, efficiency, and durability of electrolyzers, which are key technologies in the production of green hydrogen. The study aims to understand how water behaves inside the membrane during the electrolysis process, as well as to identify the factors that influence its distribution, retention, and consumption.

The work is structured into eight chapters, which progressively address the conceptual, technical, and methodological aspects of the investigation.

The **first chapter** presents a general introduction to the study, providing context, justifying its relevance, and outlining the specific objectives to be achieved. Additionally, the document structure is described, and the main lines of the research are introduced.

The **second chapter** establishes the **conceptual framework of hydrogen**. It reviews the historical development of hydrogen usage, its key physicochemical properties, its role in the energy transition, and its value chain from production to end use. Future perspectives, both technological and strategic, at national and international levels, are also discussed.

The **third chapter** addresses the concept of **hydric state**, understood as the availability and management of freshwater resources in a context of increasing demand and scarcity. The issue of **water stress** is analyzed, with particular emphasis on future projections and potential aggravation. Furthermore, the chapter examines how the widespread adoption of **green hydrogen**, both in energy production and in replacing current hydrogen generation methods, might influence water resource availability.

The **fourth chapter** focuses on the **general principles of electrolysis**, explaining the basic operation of PEM electrolyzers, their structural components (such as the membrane, electrodes, current collectors, and bipolar plates), and their direct relationship with water consumption, management, and transport within the system. Physical phenomena such as electro-osmotic drag and difusión, are explored, as they are key to understanding water balance inside the cell.

In the **fifth chapter**, a critical review of the **relevant scientific literature** is presented, focusing on the water transport parameters that exhibit significant **uncertainty**. The goal of this review is to identify the key variables that need to be modeled to reliably simulate system behavior, as well as to detect knowledge gaps and discrepancies among previous studies.

The **sixth chapter** details the **methods used to model** the identified parameters. It describes the approach adopted to simulate water flow through the membrane and analyzes the techniques employed to quantify and propagate uncertainty throughout the model. This chapter is oriented toward the development of a comprehensive model that integrates the various physical and statistical aspects of the phenomenon.

The **seventh chapter** presents the **results obtained** from the models developed. The **trends observed and the uncertainty** of the results for the different parameters are analyzed.

Finally, the **eighth chapter** provides a synthesis of the **conclusions** drawn throughout the thesis. The main contributions of the study on water transport in PEM electrolyzers are highlighted, as well as their technical and environmental implications. Future research directions are proposed to further deepen the understanding of this topic.

Índice

1.	Introducción.....	16
1.1.	Presentación.....	16
1.2.	Estructura	16
1.3.	Objetivos.....	17
2.	Hidrógeno.....	19
2.1.	Qué es el hidrógeno	19
2.1.1.	Una baja densidad.....	25
2.1.2.	Un alto poder calorífico.....	26
2.1.3.	Sus isótopos	29
2.2.	Cadena de valor del hidrógeno.....	31
2.2.1.	Producción.....	32
2.2.2.	Almacenamiento.....	38
2.2.3.	Distribución.....	45
2.2.4.	Usos finales	47
2.3.	Planes y visiones futuras	56
2.3.1.	Europa	56
2.3.2.	España	57
3.	Nexo Estado Hídrico-Hidrógeno.....	59
3.1.	Generalidades estado hídrico.....	59
3.2.	Estado hídrico español	67
3.3.	Necesidad de generar un modelo.....	75

4.	Electrolizadores PEM	83
4.1.	Generalidades	83
4.1.1.	Elementos constructivos.....	83
4.1.2.	Funcionamiento básico.....	99
4.1.3.	Modelado del agua en la membrana	104
4.2.	Efectos de la gestión del agua en el dispositivo	121
4.2.1.	Conductividad.....	121
4.2.2.	Inundaciones	122
4.2.3.	Hinchamiento.....	125
4.2.4.	Durabilidad	126
5.	Parámetros con incertidumbre	129
5.1.	Métodos de ensayo para parámetros con incertidumbre.....	131
5.1.1.	Pretratamiento de membrana	131
5.1.2.	Medición de la hidratación.....	134
5.1.3.	Medición de arrastre electrosmótico y difusión del agua	136
5.2.	Arrastre electrosmótico.....	141
5.2.1.	Definiciones teóricas	142
5.2.2.	Resultados.....	147
5.3.	Difusividad del agua	153
5.3.1.	Definiciones teóricas	154
5.3.2.	Resultados.....	155
5.4.	Hinchamiento.....	161

5.5.	Peso específico	163
5.6.	Espesor de la membrana seca	165
6.	Modelos.....	167
6.1.	Modelo de transporte de agua	167
6.2.	Modelo de los parámetros con incertidumbre	169
6.2.1.	Kriging	170
6.2.2.	Expansión polinómica del caos	173
6.2.3.	Expansión polinómica del caos estocástica	176
6.3.	Propagación de la incertidumbre	177
7.	Resultados del modelo	179
7.1.	Arrastre electrosmótico	179
7.2.	Difusión del agua	181
7.3.	Hinchamiento.....	183
7.4.	Peso específico	185
7.5.	Flujo de agua	187
8.	Conclusiones.....	192
9.	Bibliografía	195

Índice de figuras

Figura 1. Aparato de Cavendish para producir hidrógeno.	21
Figura 2. Reacción de fusión.	22
Figura 3. Nebulosa Orión.....	23
Figura 4. Vuelo del primer Zeppelin en el Lago de Constanza el 2 de julio de 1900. 25	
Figura 5. Serie de BMW de coches de combustión de hidrógeno.	27
Figura 6. Apolo 11 despegando en 1969.	28
Figura 7. Utilización del hidrógeno en bases no planetarias.....	29
Figura 8. Esquema de reactor de agua pesada.....	30
Figura 9. Cambio de temperatura mediante el estudio de isótopos en testigos de hielo	31
Figura 10. Cadena de valor del hidrógeno.....	32
Figura 11. Electrólisis del agua.....	33
Figura 12. Resumen de tecnologías para la electrólisis del agua.....	35
Figura 13. Etapas del reformado de gas natural.....	36
Figura 14. Proceso de captura de CO ₂	37
Figura 15. Comparativa energética con otros combustibles.....	38
Figura 16. Compresión electroquímica.....	39
Figura 17. Componentes del sistema de almacenamiento.....	40
Figura 18. Componentes de tanque de hidrógeno líquido.....	42
Figura 19. Selección de medio de transporte de hidrógeno.	45
Figura 20. Máximo volumen de hidrógeno en diferentes lugares.	46

Figura 21. Sistema de cogeneración doméstica con CHP.	48
Figura 22. Sistema de cogeneración PAFC 200-kW.	49
Figura 23. Evolución de la generación renovable.	50
Figura 24. Generación de 2024.	50
Figura 25. Componentes de un vehículo eléctrico de pila de combustible.	51
Figura 26. Evolución de la demanda de hidrógeno.	53
Figura 27. Proceso Haber-Bosh.	53
Figura 28. Producción de compuestos químicos mediante hidrógeno.	55
Figura 29. Capacidad instalada de electrolizadores.	57
Figura 30. Flujos y almacenes globales hidrológicos.	61
Figura 31. Escasez hídrica en el caso de solo escorrentías locales.	64
Figura 32. Escasez hídrica en el caso de escorrentías locales y exógenas.	64
Figura 33. Escasez hídrica en el caso de escorrentías locales, exógenas e intercambio de agua virtual.	66
Figura 34. Proyectos de hidrógeno en mapa de estrés hídrico	67
Figura 35. Estimación de demanda para los usos consuntivos en España.	68
Figura 36. Estimación de demanda para los usos consuntivos en diferentes zonas de España.	69
Figura 37. Estimación de demanda para los usos consuntivos en diferentes zonas de España.	70
Figura 38. Estimación de demanda para los usos consuntivos en diferentes zonas de España.	71
Figura 39. Situación de estrés hídrico en España en 2025.	72
Figura 40. Situación de estrés hídrico en España en 2030.	72

Figura 41. Situación de estrés hídrico en España en 2050.	73
Figura 42. Aumento de la superficie irrigada en España.	75
Figura 43. Incidencia solar en Europa.	76
Figura 44. Proyectos de hidrógeno frente situación de escasez hídrica en 2040.....	76
Figura 45. Infografía de consumo de agua de los procesos para la producción de hidrógeno verde.....	78
Figura 46. Consumo y extracción de agua para los diferentes métodos de producción de hidrógeno.....	79
Figura 47. Consumo de agua de los diferentes generadores.	81
Figura 48. Celda de dispositivo PEM.....	84
Figura 49. Polietileno.....	86
Figura 50. Politetrafluoroetileno.....	86
Figura 51. Nafion.....	86
Figura 52. Transporte vehicular.	87
Figura 53. Mecanismo de Grotthuss o de salto.	88
Figura 54. Origen de materias críticas para dispositivos PEM.	90
Figura 55. Mezcla de carbono y platino.....	91
Figura 56. MEA con ánodo y cátodo diferentes.....	92
Figura 57. Esquema de las placas bipolares.....	93
Figura 58. Placas en paralelo.....	94
Figura 59. Placas en red.....	94
Figura 60. Placas en única serpentina.	95
Figura 61. Placas en serpentinas en paralelo.....	95

Figura 62. Placa interdigitada.	95
Figura 63. Desglose de costos de un electrolizador PEM de 1 MW.	97
Figura 64. Planta para un electrolizador PEM.	98
Figura 65. Curva de polarización.	103
Figura 66. Curva de potencia.	103
Figura 67. Condiciones para estado estacionario.	106
Figura 68. Tipos de micelas.	108
Figura 69. Morfología de la membrana ante diferentes exposiciones.	109
Figura 70. Zonas del poro a nanoescala.	110
Figura 71. Estructuras acuosas dentro de la membrana.	112
Figura 72. Esquema modelo difusivo.	114
Figura 73. Esquema modelo hidráulico.	119
Figura 74. Conductividad en frente a contenido de agua.	122
Figura 75. Acumulación del agua en las costillas de las placas bipolares.	123
Figura 76. Variación del agua acumulada en la superficie con la temperatura.	124
Figura 77. Variación del agua acumulada en la superficie con la estequiometría. .	125
Figura 78. Fisura en una membrana.	126
Figura 79. Superficie de la MEA tras operarla a -30° , a) agujero, b) delaminación.	127
Figura 80. Degradación del catalizador del ánodo tras 1000 h, a) Sin envejecer, b) Envejecido.	128
Figura 81. Estudios para cada parámetro.	130
Figura 82. Distribución de los estudios a lo largo del tiempo.	130

Figura 83. Modelos empleados para el arrastre electrosmótico y la difusión del agua.	131
Figura 84. Absorción de agua en membranas con diferentes tratamientos de secado. Fuente: [49]	136
Figura 85. Curvas de relajación.....	137
Figura 86. Configuración experimental para medidas ENMR.....	138
Figura 87. Configuración experimental de Zawodzinski, Davey, Valerio y Gottesfeld.	140
Figura 88. Configuración experimental de Sunakawa, Oyama, Araki y Onda.	140
Figura 89. Configuración experimental de Zawodzinski, Derouin, Radzinski y Gottesfeld	141
Figura 90. Configuración experimental de Morin, Peng, Huguet y Pauchet.	141
Figura 91. Geometrías de los complejos agua-protón.....	142
Figura 92. Balance de fuerzas para término de arrastre.	143
Figura 93. Zonas de la celda del modelo.....	144
Figura 94. Zonas de la celda del modelo.....	147
Figura 95. Resultados del arrastre electrosmótico.	153
Figura 96. Resultados del coeficiente de difusión del agua.....	161
Figura 97. Resultados del hinchamiento	163
Figura 98. Resultados del peso específico.....	165
Figura 99. Contenido de agua frente a actividad en el vapor.....	168
Figura 100. Aproximaciones con método Kriging, a la izquierda sin ruido y a la derecha con ruido. Fuente: [100].....	171
Figura 101. Aproximación con método Kriging a arrastre electrosmótico.....	172

Figura 102. Aproximación con método Kriging a coeficiente difusivo del agua.	172
Figura 103. Aproximación con método PCE a arrastre electrosmótico.....	175
Figura 104. Aproximación con método PCE a coeficiente difusivo del agua.	175
Figura 105. Arrastre electrosmótico frente al contenido de agua del método SPCE.	180
Figura 106. Arrastre electrosmótico frente al contenido de agua del ajuste final....	180
Figura 107. Difusión del agua frente al contenido de agua del método SPCE.	182
Figura 108. Difusión del agua frente al contenido de agua del ajuste final.....	182
Figura 109. Hinchamiento frente al contenido de agua del método SPCE.	184
Figura 110. Hinchamiento frente al contenido de agua del ajuste final.....	184
Figura 111. Peso específico frente al contenido de agua del método SPCE	186
Figura 112. Peso específico frente al contenido de agua del ajuste final.	186
Figura 113. Flujo de agua frente al contenido de agua.....	188
Figura 114. Flujo de agua frente al contenido de agua de los términos electrosmótico y difusivo.....	189
Figura 115. Flujo de agua frente al contenido de agua a diferentes densidades de corriente.....	190
Figura 116. Flujo de agua frente al contenido de agua a diferentes contenidos de agua en los extremos	191

Índice de tablas

Tabla 1. Propiedades generales del hidrógeno.....	19
Tabla 2. Resumen de algunos compuestos orgánicos con hidrógeno	23
Tabla 3. Comparación de valor calorífico de combustibles (gases a 0°C y 1013 mbar y líquidos a 25°C).	26
Tabla 4. Ejemplos de cohetes que utilizan hidrógeno como combustible (en el de caso de Blue Origin hidrógeno verde).....	28
Tabla 5. Resumen de código de colores del hidrógeno	32
Tabla 6. Características de diferentes tipos de electrolizadores.	34
Tabla 7. Tipologías de procesos de reformado	35
Tabla 8. Tipologías de tanques de almacenamiento de hidrógeno	40
Tabla 9. Compuestos utilizados para la absorción del hidrógeno	42
Tabla 10. Sólidos utilizados para la adsorción del hidrógeno	43
Tabla 11. Índices de estrés hídrico	62
Tabla 12. Consumo de agua para algunos alimentos.	65
Tabla 13. Datos para la determinación de galones de agua por MWh de hidrógeno	80
Tabla 14. Diferentes tipos de Nafion.....	84
Tabla 15. Intensidad de intercambio en diferentes catalizadores.	89
Tabla 16. Energía libre de Gibbs para la reacción $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$	100
Tabla 17. Fases para el modelado del Nafion.....	105
Tabla 18. Artículos con modelos difusivos.	117
Tabla 19. Artículos con modelos hidráulicos.	120
Tabla 20. Algunos pretratamientos utilizados en la literatura.	132



Tabla 21. Algunos pretratamientos utilizados en la literatura lograron diferentes λ .	134
Tabla 22. Resultados del arrastre electrosmótico.	147
Tabla 23. Resultados del coeficiente de difusión del agua.	155
Tabla 24. Resultados del hinchamiento.	161
Tabla 25. Resultados del peso específico.....	164
Tabla 26. Resultados de medidas y tolerancias del espesor de la membrana seca.	165
Tabla 27. Parámetros del arrastre electrosmótico.	179
Tabla 28. Parámetros de la difusión del agua.....	181
Tabla 29. Parámetros del hinchamiento.	183
Tabla 30. Parámetros del peso específico.	185

1. Introducción

1.1. Presentación

En el contexto actual de transición energética, el hidrógeno ha emergido como un vector energético clave para alcanzar los objetivos de descarbonización y lucha contra el cambio climático. Su utilidad como almacenamiento de energía renovable, combustible para la movilidad sostenible y materia prima para la industria permite reducir significativamente las emisiones de gases de efecto invernadero. En particular, el hidrógeno verde que se obtiene con electrólisis mediante fuentes renovables se presenta como una de las alternativas más prometedoras para sustituir el hidrógeno de origen fósil, contribuyendo así a una economía limpia y sostenible.

Sin embargo, uno de los aspectos menos abordados pero relevantes en la producción de hidrógeno verde es el consumo de agua. La creciente demanda y despliegue a gran escala del hidrógeno verde podría tener implicaciones significativas en la gestión de los recursos hídricos, especialmente en regiones con estrés hídrico. Por ello, resulta fundamental comprender en detalle los mecanismos de transporte y consumo de agua dentro de los dispositivos de electrólisis, como los electrolizadores de membrana de intercambio de protones (PEM).

El análisis del fenómeno se ve dificultado por la complejidad de los procesos que intervienen en el transporte de agua a través de la membrana polimérica, así como por la variabilidad de los parámetros característicos. En la literatura se observa un notable dispersión en los valores reportados para propiedades como el arrastre electrosmótico, la difusión del agua, el hinchamiento o su comportamiento a diferentes niveles de hidratación. Esta falta de consenso repercute directamente en la confiabilidad de los modelos utilizados para predecir el comportamiento del electrolizador. Por ello, se hace necesario desarrollar estudios que aborden estos parámetros desde un enfoque estadístico y comparativo, para mejorar la comprensión y la fiabilidad de los modelos actuales.

1.2. Estructura

El documento se dividirá en las siguientes partes:

1. Hidrógeno: Se abordará la historia del hidrógeno, sus características generales, el desarrollo de su cadena de valor y sus posibles aplicaciones futuras.
2. Nexo del hidrógeno con el estado hídrico: Se explicará el concepto de estado hídrico y su condición de escasez, con especial atención a las proyecciones futuras de estrés hídrico. Se analizará cómo la implantación del hidrógeno verde, tanto en la producción de energía como en la sustitución de los métodos actuales de generación de hidrógeno, podría influir en dicha situación.
3. Electrolizadores PEM: Se desarrollarán los principios generales de la electrólisis, los componentes constructivos del electrolizador y su relación con el consumo y transporte de agua.
4. Parámetros con incertidumbre: Esta sección incluirá un análisis de la literatura científica sobre los parámetros que presentan incertidumbre y que son necesarios para la construcción del modelo.
5. Modelos: Se explicarán los métodos empleados para modelar los parámetros, el flujo de agua y la propagación de la incertidumbre al integrar dichos parámetros en el modelo global.
6. Resultados y conclusiones: Finalmente, se presentarán los resultados obtenidos a partir del modelo y se extraerán conclusiones sobre el fenómeno estudiado y sus implicaciones.

1.3. Objetivos

1.3.1. Objetivo general

El objetivo principal de este Trabajo Fin de Grado es analizar en profundidad el fenómeno del transporte de agua a través de la membrana polimérica de los electrolizadores de tecnología PEM, considerando todos los efectos asociados a este proceso. Para ello, se realiza un estudio detallado de los mecanismos implicados y de los parámetros que intervienen. A partir de este análisis, se busca desarrollar un modelo predictivo robusto y fiable que permita cuantificar el flujo de agua en función de las condiciones de operación y del estado de hidratación de la membrana, sirviendo como herramienta útil para el diseño, optimización y evaluación del rendimiento de electrolizadores PEM en aplicaciones reales.

1.3.2. Objetivos específicos

1. Definición básica del hidrógeno para la comprensión del fundamento base del trabajo.
2. Estudio de los recursos hídricos y las implicaciones de la electrólisis para analizar el impacto del uso del agua en la producción de hidrógeno mediante electrólisis en un contexto de escasez hídrica.
3. Estudio de las tecnologías PEM y de su dependencia del agua para examinar el funcionamiento de los electrolizadores PEM y su relación directa con el transporte y consumo de agua.
4. Revisión de la literatura para generar una muestra para cada parámetro con incertidumbre para recopilar datos de la literatura científica para establecer muestras representativas de los parámetros con incertidumbre.
5. Modelización de la incertidumbre con métodos predictivos para aplicar técnicas estadísticas para modelar la variabilidad de los parámetros característicos.
6. Modelización del transporte del agua para el desarrollo de un modelo que relacione el contenido de agua en la membrana con el flujo de transporte interno.

2. Hidrógeno

2.1. Qué es el hidrógeno

El hidrógeno (H) es el primer elemento químico de la tabla periódica formado únicamente por un protón y un electrón. Las muy diferentes características del hidrógeno lo diferencian del resto de elementos de la tabla periódica a tal punto de no poder ser clasificado en ningún grupo.

Por lo general se le admite en el grupo 1, de metales alcalinos, por tener un electrón en su capa externa, pero presenta diferencias con los demás elementos del grupo como pueden ser el no ser un metal en condiciones normales o no formar cationes estables en estado libre.

Además, comparte propiedades con el grupo de los halógenos como ganar un electrón para formar hidruros o formar enlaces covalentes. En la **Tabla 1** se representa un breve resumen de las características generales de este elemento.

Tabla 1. Propiedades generales del hidrógeno. Fuente: Wikipedia y [1]

<i>Propiedad</i>	<i>Valor</i>
<i>Generales</i>	
<i>Símbolo</i>	<i>H</i>
<i>Grupo, periodo, bloque</i>	<i>1, 1, s</i>
<i>Masa atómica</i>	<i>1.00784 u</i>
<i>Llama</i>	<i>Invisible</i>
<i>Apariencia</i>	<i>Incoloro, inoloro, insípido</i>
<i>Atómicas</i>	
<i>Radio medio</i>	<i>45 pm</i>
<i>Electronegatividad</i>	<i>2.2 (escala de Pauling)</i>

Radio atómico 53 pm (radio de Bohr)

Radio covalente 37 pm

Radio de van der Waals 120 pm

Estado(s) de oxidación -1, 1, 0

Óxido Anfótero

Energía de ionización 1312 kJ/mol

Físicas

Estado normal Gas (H₂)

Densidad (Gas) 0.0899 kg/m³

Densidad (Líquido) 0.0708 kg/L

Punto de fusión -259 °C

Punto de ebullición -253 °C

Punto de inflamabilidad -18 °C

Poder calorífico inferior 119.972 MJ/kg

Poder calorífico superior 141,890 MJ/kg

Entalpía de vaporización 0.8995 kJ/mol

Entalpía de fusión 0.1180 kJ/mol

Punto crítico -249 °C a 1.293*10⁶ Pa

Volumen molar 22.42*10⁻³ m³/mol

Estructura cristalina Hexagonal

Calor específico 1.4304 × 10⁴ J/ kg-K

Conductividad térmica 0.1815 W/m-K

Henry Cavendish fue el primero en reconocer el gas hidrógeno en 1766 mediante reacciones metal-ácido y más tarde descubriendo que su quema produce agua. En su tratado “*Experiments on Factitious Air (1766)*” explica como estudio el hidrógeno y el montaje experimental que se representa en la **Figura 1**. En él se explica la composición del agua dividiéndola en aire no inflamable (oxígeno) y aire inflamable (hidrógeno).

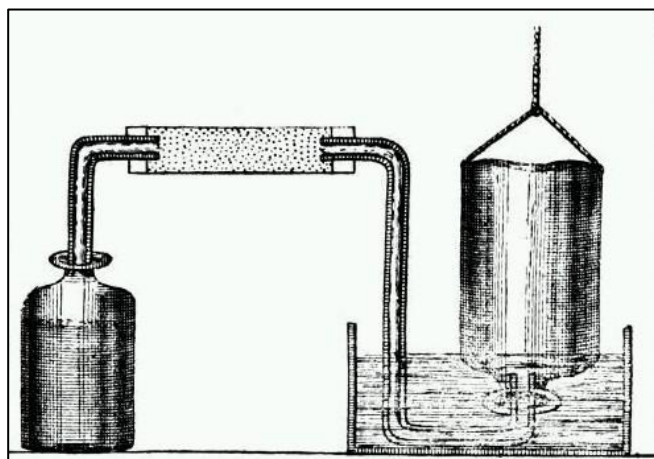
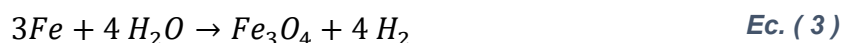
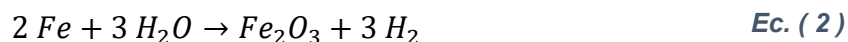


Figura 1. Aparato de Cavendish para producir hidrógeno. Fuente: Wikipedia

Más tarde en 1783 Antoine Lavoisier, conocido como el padre de la química moderna, dio el nombre al elemento de hidrógeno (hydro-agua genes-generar, es decir, generador de agua) y produjo este elemento en sus experimentos para formular la ley de la conservación de la masa haciendo reaccionar un flujo de vapor con hierro a través de un tubo calentado. Las **Ecuaciones 1, 2 y 3** indican las reacciones mediante las que produjo hidrógeno.



Desde entonces el hidrógeno se ha utilizado para diversos usos como se comentará más adelante. Pero antes de ello es importante saber dónde se encuentra este primer elemento de la tabla periódica ya que parece que cotidianamente no se puede encontrar.

A escala universal representa aproximadamente el 75% de la masa de la materia visible en el universo, y si se considera el número de átomos el 90% de los átomos del universo. Por lo que la mayoría de los cuerpos celestes se componen de este gas.

El combustible de las estrellas son los isótopos del hidrógeno, deuterio con un neutrón más que el protio (hidrógeno atómico) y el tritio con dos neutrones más. Esta reacción es conocida como fusión nuclear en la que como se representa en forma de plasma, la **Figura 2** a altas temperaturas se fusionan ambos isótopos dando lugar a helio (He), neutrinos y grandes cantidades de luz y calor.

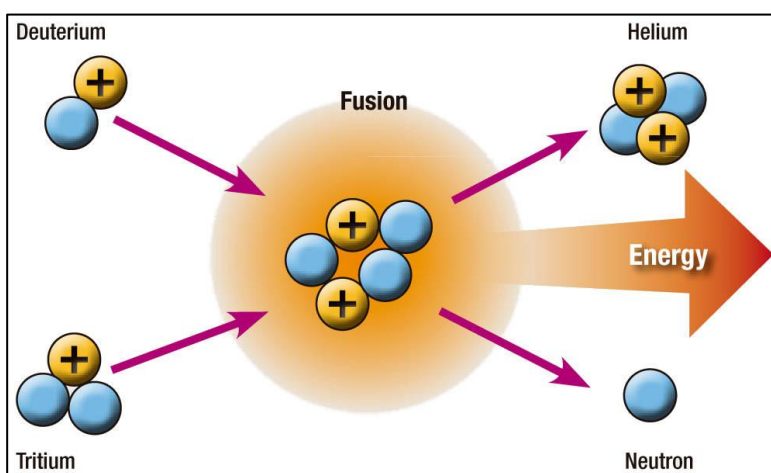


Figura 2. Reacción de fusión. Fuente: Universidad EAFIT

Las nebulosas como la de son enormes nubes (de ahí su nombre) de gases y polvo espacial. Como su principal componente es el hidrógeno las convierte en uno de los cuerpos celestes que más cantidad de este elemento pueden albergar. Para dar una aproximación numérica, la Nebulosa Orión que se puede observar en la **Figura 3** tiene el orden de 10^{33} kg de hidrógeno [2].



Figura 3. Nebulosa Orión. Fuente: NASA

Acercándonos a un ámbito más terráqueo se encuentra en numerosos compuestos que han permitido que se desarrolle la dinámica de la Tierra y de la vida en ella. El principal lugar donde se encuentra y como indica su propio nombre es el agua y de aquí que toda molécula orgánica basada en carbono está compuesta por este elemento. En la **Tabla 2** se resumen algunos pocos ejemplos.

Tabla 2. Resumen de algunos compuestos orgánicos con hidrógeno

Nombre	Fórmula	Función
<i>Hidrocarburos</i>		
<i>Metano</i>	CH_4	<i>Gas natural, biogás</i>
<i>Etano</i>	C_2H_6	<i>Combustible, síntesis orgánica</i>
<i>Benceno</i>	C_6H_6	<i>Disolvente, base de aromáticos</i>
<i>Alcoholes</i>		

<i>Etanol</i>	C_2H_5OH	<i>Bebidas alcohólicas, desinfectante</i>
<i>Metanol</i>	CH_3OH	<i>Combustible, disolvente tóxico</i>
<i>Glicerina</i>	$C_3H_8O_3$	<i>Cosmética, farmacéutica</i>
<i>Ácidos orgánicos</i>		
<i>Ácido acético</i>	CH_3COOH	<i>Vinagre</i>
<i>Ácido nítrico</i>	$C_6H_8O_7$	<i>Frutas cítricas, conservante</i>
<i>Ácido láctico</i>	$C_3H_6O_3$	<i>Fermentación, músculos</i>
<i>Aminas y aminoácidos</i>		
<i>Glicina</i>	NH_2CH_2COOH	<i>Componente básico de proteínas</i>
<i>Anilina</i>	$C_6H_5NH_2$	<i>Base para tintes y fármacos</i>
<i>Otros</i>		
<i>Glucosa</i>	$C_6H_{12}O_6$	<i>Energía celular</i>
<i>Urea</i>	$(NH_2)_2CO$	<i>Fertilizante, ciclo del nitrógeno</i>
<i>Adrenalina</i>	$C_9H_{13}NO_3$	<i>Regulador fisiológico</i>

2.1.1. Una baja densidad

Como se puede observar este elemento compone una gran variedad de compuestos orgánicos y por ello se puede encontrar tanto en el subsuelo (en pozos de hidrocarburos) o en la superficie en la vida basada en carbono, pero por qué en la atmósfera apenas se encuentra. Esto se debe a una de las propiedades más características del hidrógeno, su baja densidad.

En la atmósfera se encuentra en muy pequeñas cantidades el hidrógeno gas, es decir, el hidrógeno molecular H_2 , el hidrógeno atómico apenas se encuentra en la atmósfera debido a que al ser tan liviano y gracias a la energía aportada por el Sol es capaz de superar la velocidad de escape pudiendo así salir de la atmósfera [3]. Esta velocidad en cambio el resto de los gases de la atmósfera como el nitrógeno, oxígeno o vapor de agua no son capaces de superarla manteniéndose de esta forma en la fina capa de la atmósfera.

Esta propiedad permitió en el siglo XX el desarrollo de una tecnología muy innovadora y que ayudó a abrir la frontera del cielo a la humanidad, los aerostáticos. En especial destacaron los zeppelines, que consisten en aerostatos autopropulsados con envoltura rígida promovidos por el conde e inventor alemán Ferdinand von Zeppelin, en la **Figura 4** se observa el vuelo inaugural del primer zeppelin en el Lago de Constanza en 1900.

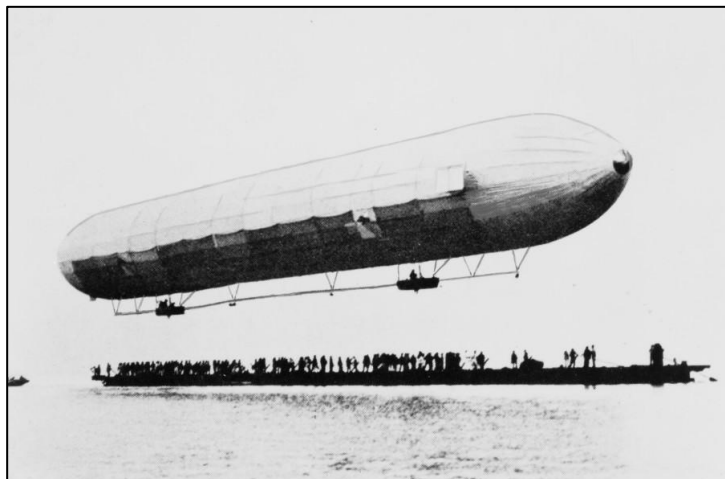


Figura 4. Vuelo del primer Zeppelin en el Lago de Constanza el 2 de julio de 1900. Imagen de Peter Scherer

Este medio de transporte fue ampliamente utilizado durante casi 40 años hasta que en 1937 el zeppelin Hindenburg resultó destruido en un incidente de vuelo debido muy

probablemente a que el cumulo de electricidad estática desencadenó en una chispa que inflamó el hidrógeno contenido en la envoltura. A partir de este momento el dirigible fue rechazado por el público y los que se ven hoy en día funcionan con helio como gas sustentador que no es inflamable.

2.1.2. Un alto poder calorífico

Este gas destaca por su gran poder calorífico, convirtiéndolo en un potente combustible. En la **Tabla 3** se muestra una comparativa de los poderes caloríficos superiores (PCS) de varios combustibles.

Tabla 3. Comparación de valor calorífico de combustibles (gases a 0°C y 1013 mbar y líquidos a 25°C). Fuente: [4]

Combustible	Valor calorífico superior [MJ/kg]
<i>Hidrógeno</i>	141.8
<i>Metano</i>	55.5
<i>Gasolina</i>	43.5
<i>Diesel</i>	45.4

Además, su llama es una de las que más temperatura puede alcanzar, 2660°C si el comburente es oxígeno puro o 2045°C si es aire [5], de forma que su llama no es visible debido a que la longitud de onda emitida por esta escapa al espectro visible.

Gracias al alto poder calorífico se ha podido plantear como combustible para motores de combustión interna pero no ha llegado a comercializarse por los siguientes inconvenientes técnicos:

- Presenta una combustión rápida y pobre en mezcla que produce pérdidas térmicas.
- La relación combustible-comburente es alta por la baja densidad energética por volumen.
- La alta temperatura de la combustión produce pérdidas térmicas por el sistema de refrigeración.
- La alta temperatura de la combustión también puede producir óxidos de nitrógeno (NO_x).

El primero en desarrollar este motor fue François Isaac de Rivaz en 1806 con una mezcla de hidrógeno y oxígeno que encendía con una chispa eléctrica. Aunque no se considera el primer motor de combustión interna por su primitivo diseño, baja eficiencia y no tenía posibilidad de escala comercial.

BMW ha estado investigando con motores de hidrógeno desde 1978, en la **Figura 5** se observan varios modelos. También en el 2023 se desarrolló un coche de competición que funcionaba con hidrógeno líquido como combustible, el Toyota GR Corolla H2, que participó en el Super Taikyu Series 2023.



Figura 5. Serie de BMW de coches de combustión de hidrógeno. Fuente: [4]

A pesar de no ser el combustible favorito para el transporte ligero ha resultado el claro ganador para la industria aeroespacial, utilizado para propulsar cohetes. Esto se debe a cuatro puntos principales.

- Su gran poder calorífico, pudiendo contener mucha energía en mínimo peso.
- Los gases resultantes son vapor de agua, que al ser un gas muy ligero acelera muy rápido permitiendo alcanzar altas velocidades.
- Aunque en los motores de combustión interna no se puede aprovechar las altas temperaturas a las que puede llegar la llama por limitaciones de los materiales, en los cohetes si se puede, por lo que la eficiencia aumenta.
- Por último, el hidrógeno es el combustible con mayor empuje específico, es decir, el empuje generado por unidad de masa de combustible por segundo.

El primer cohete operativo con hidrógeno líquido fue el motor RL10 en 1961, que se utilizó en la segunda fase del cohete Centaur. Más tarde, en 1967, se consolidó como combustible principal en el Saturno V de la famosa misión Apolo 11 que se combinó junto a oxígeno líquido. Se puede observar este cohete despegando en la **Figura 6**.



Figura 6. Apolo 11 despegando en 1969. Fuente: EuroPress

Hoy en día muchos cohetes utilizan este sistema, en la **Tabla 4** se reúnen algunos ejemplos, pero otros muchos nuevos cohetes como el Falcon 9 o Starship usan metano por ser más manejables, pero menos eficientes.

Tabla 4. Ejemplos de cohetes que utilizan hidrógeno como combustible (en el de caso de Blue Origin hidrógeno verde)

<i>Cohete</i>	<i>Fabricante</i>
<i>Ariane 5 / 6</i>	<i>ESA</i>
<i>Space Launch System</i>	<i>NASA</i>
<i>Vulcan Centaur</i>	<i>ULA</i>
<i>New Shepard</i>	<i>Blue Origin</i>

En expectativa a futuro se plantea el uso del hidrógeno en estaciones lunares y marcianas utilizando el agua de los polos para generar hidrógeno que a su vez se

utilizará en varios fines, entre ellos abastecimiento de combustible a cohetes y como vector energético [6]. En la **Figura 7** se puede observar una infografía.

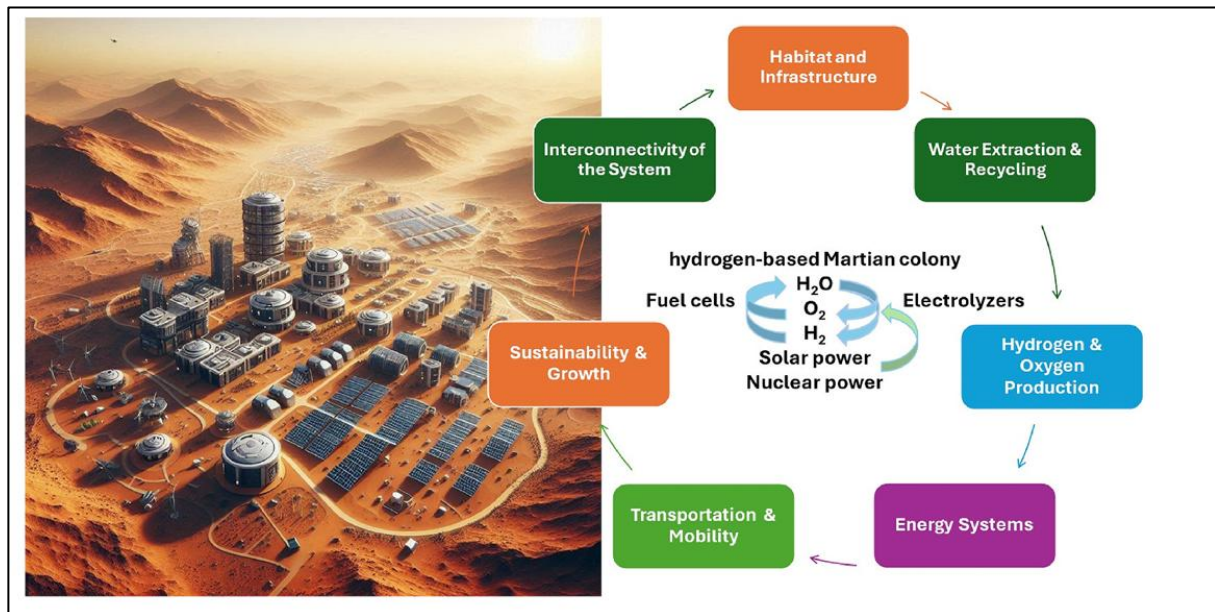


Figura 7. Utilización del hidrógeno en bases no planetarias. Fuente: [6]

2.1.3. Sus isótopos

Como se comentó anteriormente los isótopos del hidrógeno son el deuterio y el tritio. La escasez de estos elementos en el entorno natural es baja hasta el punto de que el deuterio se encuentra en una proporción de 0.0156% del hidrógeno total [7] y hay 25 kg de tritio en la tierra [8].

Ambos isótopos tienen diversas utilidades, comenzando por el deuterio se utiliza en los reactores nucleares de agua pesada, el que el óxido de deuterio (D_2O) actúa tanto de moderador como de refrigerante, en la **Figura 8** se observa un esquema de este reactor. Como moderador reduce la velocidad de los neutrones sin absorberlos, manteniendo así la reacción en cadena. Como refrigerante, gracias a que como se ha comentado no absorbe neutrones, permite que el equipo de producción de potencia se encuentre fuera del edificio de protección. Este tipo de reactores permite como combustible el uranio natural.

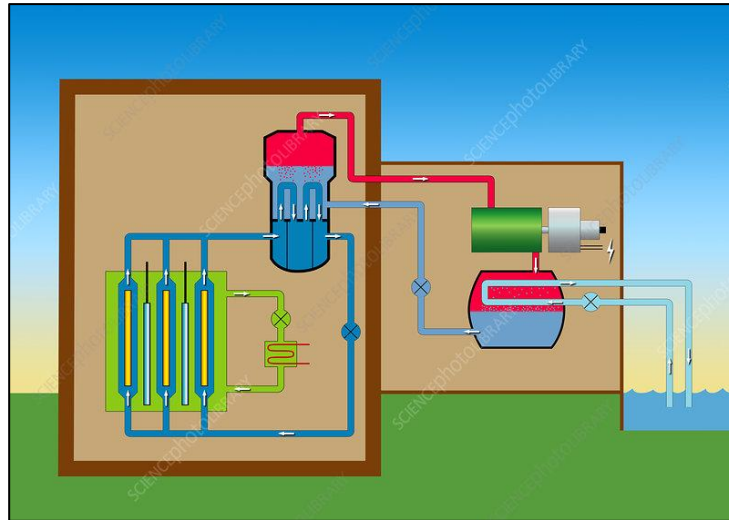


Figura 8. Esquema de reactor de agua pesada. Fuente: [9]

Este isótopo también ha proporcionado un método para estudiar el cambio de la temperatura de la Tierra a lo largo de su historia con el fin de ampliar el conocimiento sobre el cambio climático. Este método aprovecha que al ser más pesado el deuterio que el hidrógeno, se necesita más energía para que se evaporen de los océanos. Por lo que en la composición de los testigos de hielo varían las proporciones de este isótopo de forma que a mayor temperatura mayor cantidad y viceversa. En la **Figura 9** se puede observar la variación de la temperatura a lo largo del tiempo.

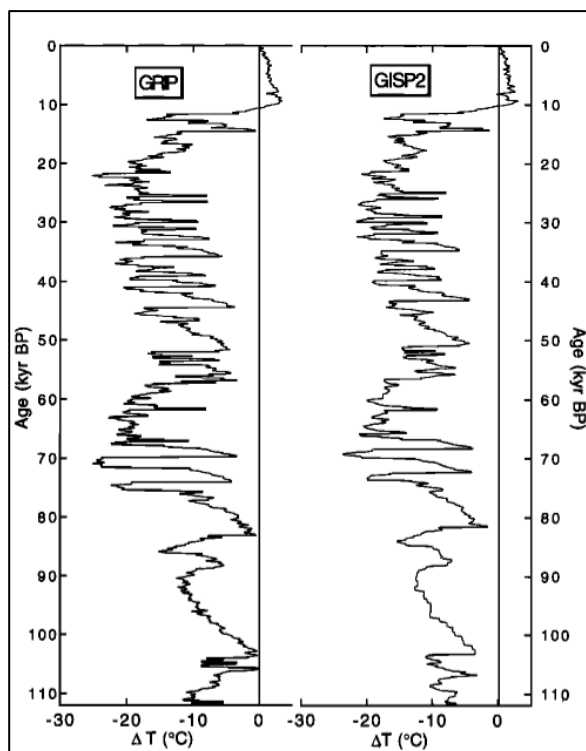


Figura 9. Cambio de temperatura mediante el estudio de isótopos en testigos de hielo Fuente: [10]

El tritio se ha vuelto de vital importancia por su papel en la fusión nuclear, una tecnología que promete cambiar el futuro de la generación energética. Combinado con el deuterio puede generar grandes cantidades de energía de manera limpia y sostenible. Se están desarrollando avances en reactores experimentales como el ITER en los que se desarrollan los sistemas de producción y almacenamiento de tritio. Esta tecnología todavía se encuentra en una fase prematura, pero dan expectativas de que la primera central de Xinghuo empiece a operar en 2030 [11].

2.2. Cadena de valor del hidrógeno

Como se ha explicado el hidrógeno es un elemento de amplia abundancia y con unas características muy destacables frente a otros. A continuación, se va a presentar un breve resumen del ciclo de vida del hidrógeno como producto, para ello usualmente se suele dividir en tres fases producción, transporte/almacenamiento y usos. En la **Figura 10** se muestra una infografía.

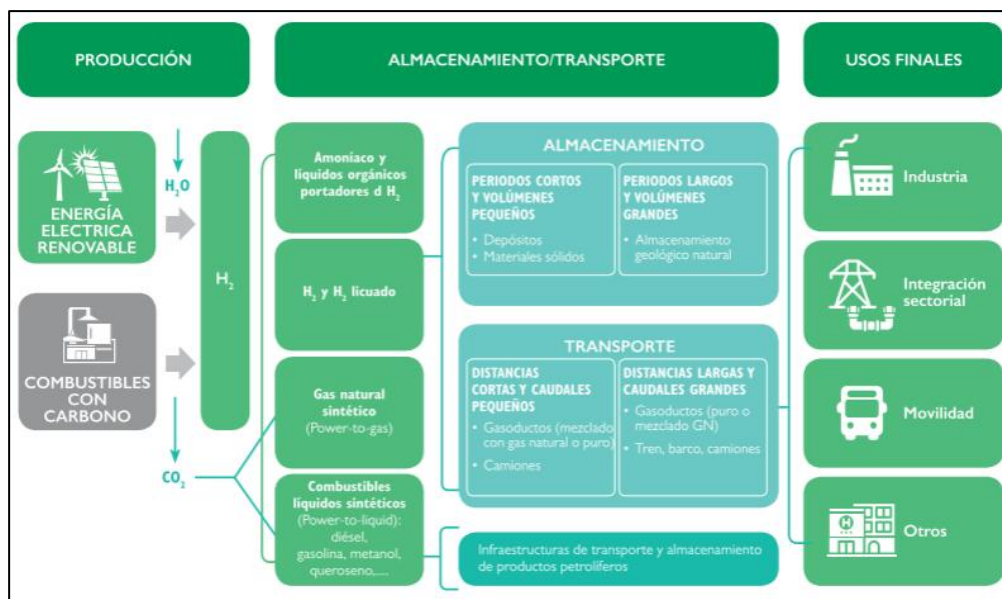


Figura 10. Cadena de valor del hidrógeno. Fuente: [12]

2.2.1. Producción

Dependiendo del método mediante el cual se produzca el hidrógeno, al producto se le asigna un color que describe su origen. En la **Tabla 5** se resumen las asignaciones que indican los colores, aunque pueden variar un poco dependiendo de la fuente.

Tabla 5. Resumen de código de colores del hidrógeno

Color	Producción
Verde	Renovable
Azul	Gas natural con CCUU
Gris	Gas natural
Negro	Carbón gasificado
Turquesa	Pirólisis
Rosa	Energía nuclear
Blanco	Yacimientos subterráneos

Cada método de obtención es diferente por lo que a continuación analizaremos los colores principales, es decir, el verde, gris y azul.

2.2.1.1. Hidrógeno verde

El método aplicado para su producción es la electrólisis del agua con energía proveniente de fuentes renovables. Actualmente la fracción producida de esta forma representa un 0.1% del total, sin embargo, debido a que el restante se produce mediante recursos fósiles es necesario el aumento de este porcentaje renovable para completar los objetivos climáticos establecidos.

La electrólisis consiste en inducir una reacción química no espontánea mediante la aplicación de una corriente continua. El caso más conocido es la electrólisis del agua en la que dicha sustancia se descompone en hidrógeno y oxígeno, pero se aplica en un gran número de procesos industriales y químicos. La reacción se observa en la **Ecuación 4** para el ánodo, la **Ecuación 5** para el cátodo y un esquema básico en la **Figura 11**.

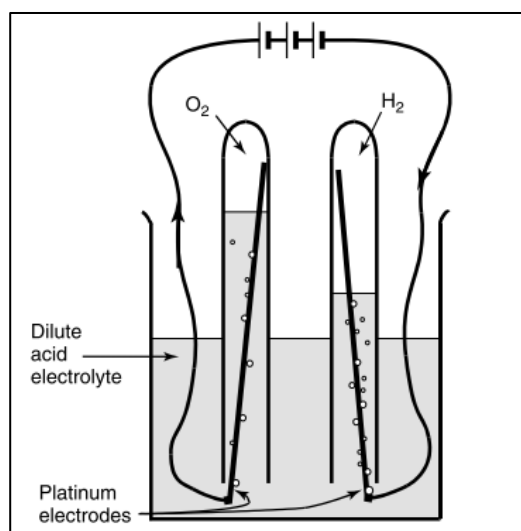
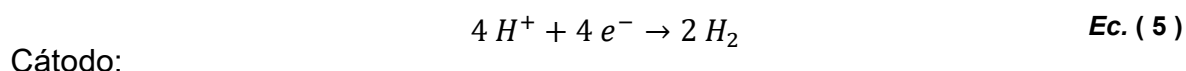
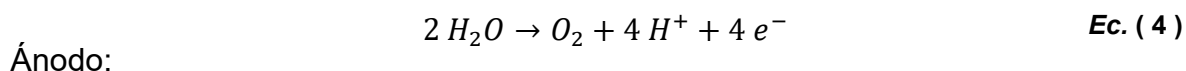


Figura 11. Electrólisis del agua. Fuente: [13]

Se observa en las reacciones anteriores que los subproductos son oxígeno e hidrógeno y la materia prima necesaria ha sido agua y electricidad. A pesar de que

finalmente el hidrógeno generado volverá a ser agua cerrándose el ciclo, más adelante se analizará este consumo de agua.

Para realizar este proceso existen tres tecnologías principales que se enumeran a continuación:

- **Electrolizador alcalino (AEC):** El electrolito donde se produce la conducción de los iones alcalina, normalmente de hidróxido de potasio. Un diafragma separa los gases cátodo del ánodo, pero permite el intercambio iones. Son la tecnología con más experiencia y más madura, pero presentan problemas de bajas densidades de corriente.
- **Membrana de intercambio de protones (PEM):** El electrolito es un polímero sólido de Nafion a través del que circulan protones. Presentan mejores regímenes de carga y menores problemas de corrosión, aunque para sus catalizadores son necesarios metales preciosos como el platino y tienen menores eficiencias que los alcalinos.
- **Óxidos sólidos (SOEC):** Es una tecnología prematura pero que apunta altas expectativas en eficiencia, largo ciclo de vida y operar de forma conjunta a otros sistemas convencionales. El electrolito se elabora con materiales cerámicos, normalmente zirconio dopado con itrio (YSZ), lo que le permite operar a altas temperaturas mejorando su eficiencia.

En la **Figura 12** se puede observar un resumen de las reacciones, portadores y temperaturas de operación de dichas tecnologías y en la **Tabla 6** un resumen de sus características técnicas.

Tabla 6. Características de diferentes tipos de electrolizadores. Fuente: [14]

Características		Alcalina	PEM	SOEC
Presión de operación [bar]		1-30	30-80	1
Vida del stack	[horas]	60.000-90.000	30.000-90.000	10.000-30.000
Eficiencia	[%]	63-70	56-60	74-81
Rango de carga	[%]	10-110	0-160	20-100
CAPEX	[USD/kW _e]	500-1400	1100-1800	2800-5600

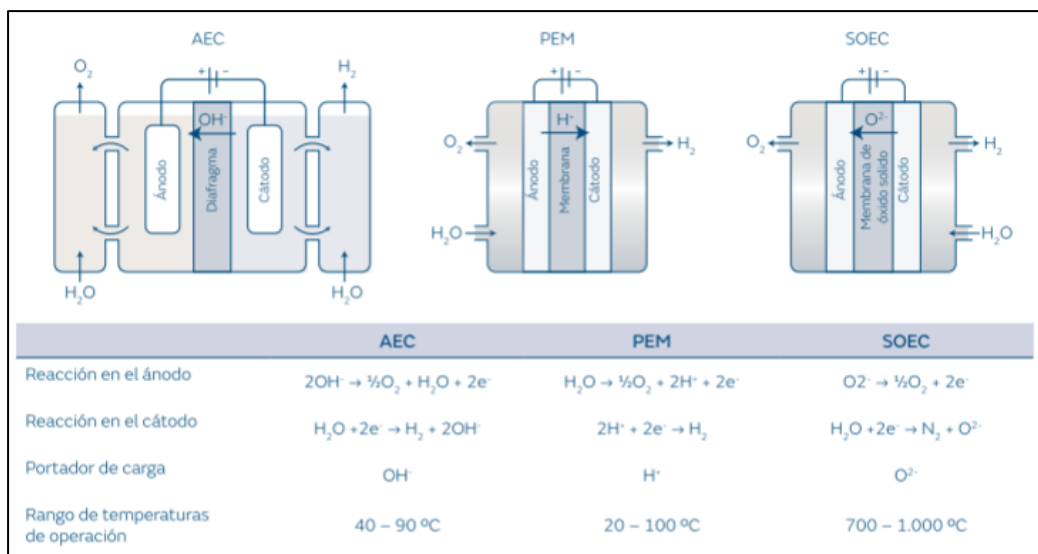


Figura 12. Resumen de tecnologías para la electrólisis del agua. Fuente: [15]

Existen otras formas de generar hidrógeno verde, como la biomasa y varias formas mediante la energía solar pero la electrólisis es la más popular.

2.2.1.2. Hidrógeno gris

La principal fuente de hidrógeno es el gas natural, esto se debe a que hay un ratio de 4 átomos de hidrógeno por cada 1 de carbono que es mejor que otros combustibles de cadenas más largas. Esto junto a sus grandes reservas y bajos precios lo hacen un duro competidor a las alternativas renovables.

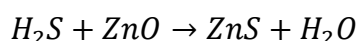
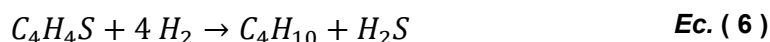
El reformado en gas de síntesis es el método por el cual se obtiene el hidrógeno, para ello es necesario operar a altas temperaturas (de 700°C a 1000°C), la presencia de un catalizador como el níquel y un agente oxidante, dependiendo de este último se clasifican los procesos de reformado que se resumen en la **Tabla 7**.

Tabla 7. Tipologías de procesos de reformado

Reformado	Oxidante
Reformado con vapor	Agua
Oxidación parcial	Aire u oxígeno
Reformado autotérmico	Combinación de agua y oxígeno

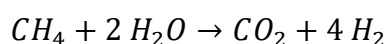
El reformado es una parte del proceso total, este se divide en cuatro etapas que se esquematizan en la **Figura 13**. Las etapas son las siguientes:

1. Desulfuración: proceso en el que se elimina al 99% el azufre de la mezcla. Para ello primero mediante hidrogenación convierte todo el azufre en su forma reducida, **Ecuación 6**, y después lo elimina con un catalizador de óxido de zinc, **Ecuación 7**.



Ec. (7)

2. Reformado: proceso en el que el metano se sintetiza en hidrógeno, monóxido de carbono y dióxido de carbono, **Ecuaciones 8 y 9**.



Ec. (9)

3. Desplazamiento del gas: para incrementar la cantidad de hidrógeno final se convierte el monóxido en dióxido, **Ecuación 10**.



4. Purificación del hidrógeno: para eliminar cualquier impureza del gas hidrógeno resultante se hace pasar el flujo por una unidad de adsorción con presión oscilante (PSA).

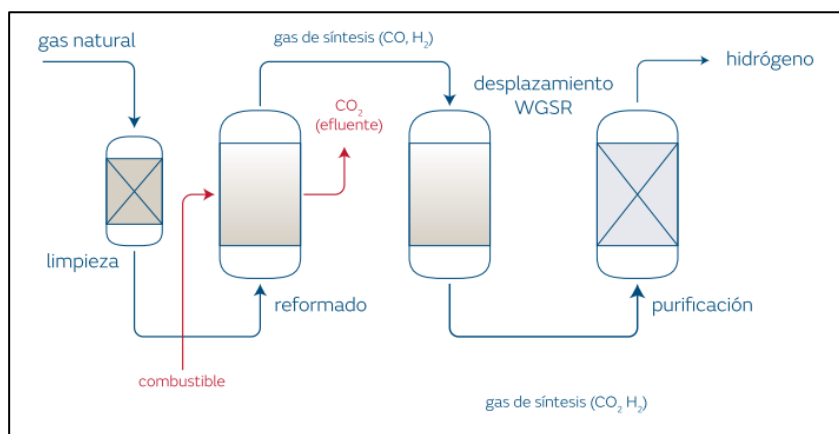


Figura 13. Etapas del reformado de gas natural. Fuente: [15]

Este proceso tiene la deficiencia de que por cada tonelada de hidrógeno es necesario generar 11 toneladas de CO₂. Además, presenta unos elevados consumos de agua

tanto para la refrigeración de las centrales como para materia prima para la etapa de reformado como se ha mostrado anteriormente. Esto lleva a la búsqueda de alternativas más eficientes ambientalmente, por ejemplo, la que se comenta en el siguiente punto para la captura del CO₂ desechado.

2.2.1.3. Hidrógeno azul

El hidrógeno azul aparece cuando al proceso de generación de hidrógeno gris se le añade algún método de captura de CO₂. Esto se aplica para intentar evitar el alto grado de emisiones que tiene el proceso gris, pasando aproximadamente de 11 toneladas de CO₂ a 3 toneladas de CO₂ por cada tonelada de hidrógeno [15].

El proceso consiste en un módulo que absorbe e induce la reacción entre aminas y el dióxido de carbono. Primero el flujo con dióxido de carbono se pone en contacto con una solución de aminas a baja temperatura que como resultado induce la absorción de este elemento limpiando el gas. Posteriormente se incrementa la temperatura que da lugar a la liberación de dióxido de carbono que posteriormente se almacenará en estado sólido o gaseoso o comercializará. En la **Figura 14** se observa un esquema del proceso.

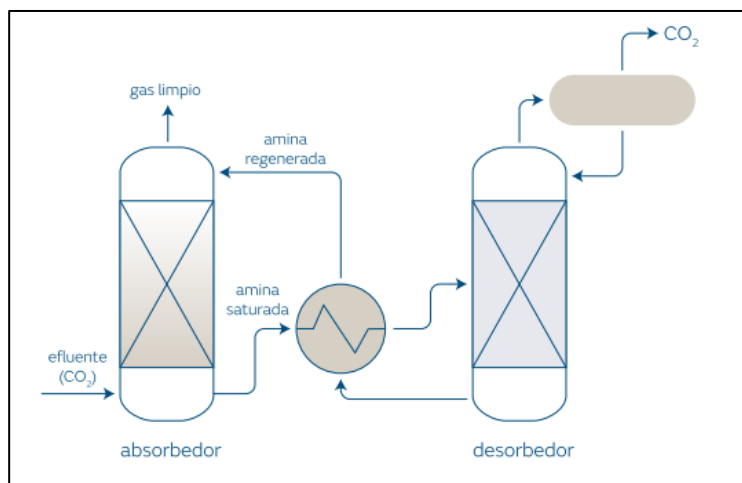


Figura 14. Proceso de captura de CO₂. Fuente: [15]

Este es un proceso que presenta una gran reducción de las emisiones y combinada con el reformado autotérmico presenta una gran eficiencia. Pero tiene ciertas deficiencias como es el que realmente si ese C es liberado en un periodo de tiempo menor a su periodo de tiempo que permanecía en la atmósfera, es decir 100 años, realmente no reduce apropiadamente las emisiones, esto se une a que todavía no

existen recursos para su almacenamiento en grandes cantidades o suficiente demanda para utilizarlo comercialmente. Otra gran desventaja que presenta es que es uno de los métodos que más agua consumen junto con la gasificación del carbón para producir hidrógeno.

2.2.2. Almacenamiento

Al tratarse de un vector energético o materia prima que no se va a consumir localmente, sino que hay que abastecer una demanda deslocalizada surge una necesidad de almacenar y distribuir. Para ello y en base a las propiedades del gas es necesario tomar medidas específicas para cumplir dichos requerimientos.

Como se ha expuesto anteriormente, el poder calorífico en base a la masa de este gas es muy superior al de otros combustibles. En el caso de la gasolina un 1 kg de hidrógeno equivale a 2.8 kg de esta, lo que demuestra que tiene casi tres veces más que esta. Por el contrario, debido a su baja densidad, si este poder calorífico se pone en relación con el volumen se convierte en uno de los combustibles con menor capacidad. En la **Figura 15** se puede observar la comparativa energética por volumen de varios combustibles.

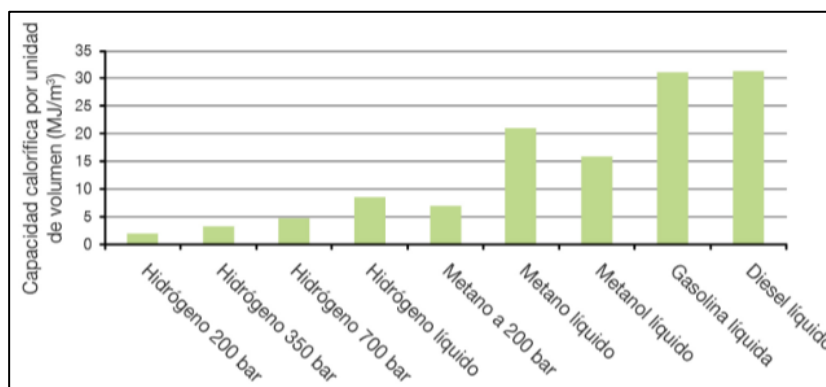


Figura 15. Comparativa energética con otros combustibles. Fuente: [4]

Para compensar esta desventaja el hidrógeno se almacena a diferentes presiones, estados o dentro de otros elementos químicos.

2.2.2.1. Almacenamiento gas a presión

Comenzaremos por el método más extendido, el almacenamiento en forma de gas. Esto se debe a que es una tecnología madura y presenta costos bajos tanto en la

compresión como en la adquisición de los equipos necesarios. La principal desventaja de este método es en el aspecto de la seguridad debido a las altas presiones que son necesarias alcanzar. Normalmente se emplean presiones de 200, 350, 700 o incluso 900 bar dependiendo de la situación.

Para alcanzar dichas presiones es importante el sistema de compresión ya que el gasto energético asociado puede ser importante en la eficiencia total del proceso, pudiendo llegar alrededor del 7% del contenido energético del hidrógeno para presiones inferiores a 500 bar.

Para mejorar dicha eficiencia se investigan tecnologías como los compresores electroquímicos [16]. Estos operan igual que un electrolizador, el gas hidrogeno se proporciona desde el ánodo, a continuación, se hace fluir una corriente eléctrica entre el ánodo y el cátodo descomponiéndose el gas en hidrógeno atómico y atravesando la membrana. En la **Figura 16** se muestra un esquema del proceso. La diferencia respecto la pila de combustible es que el gas no se combina con oxígeno, sino que se deja recombinar otra vez en gas hidrógeno y la compresión se genera por la diferencia de presión entre el ánodo y el cátodo. Este método además permite no necesitar compresores y operar solo con el equipo electrolítico.

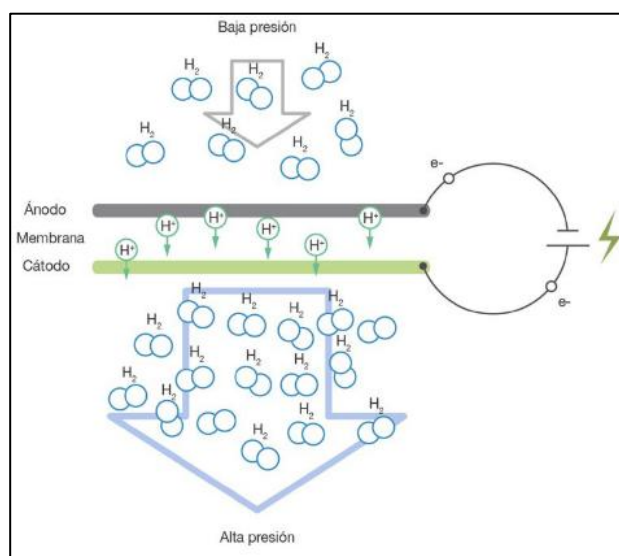


Figura 16. Compresión electroquímica. Fuente: [15]

Para resistir las presiones son necesarios sistemas de almacenamiento de gas comprimido resistentes que además tengan un bajo peso, buenos sistemas de seguridad, muchos ciclos de vida y un precio aceptable.

El componente principal es el tanque o depósito en que se almacena el gas. A la salida de este se encuentra aparamenta como las válvulas, reguladores de presión y sensores. Además, suelen incluir dos salidas, la primera por la que evacuará en condiciones de operación el gas y otra en caso de emergencia. Los competentes del sistema de almacenamiento son los que se indican en la **Figura 17**.

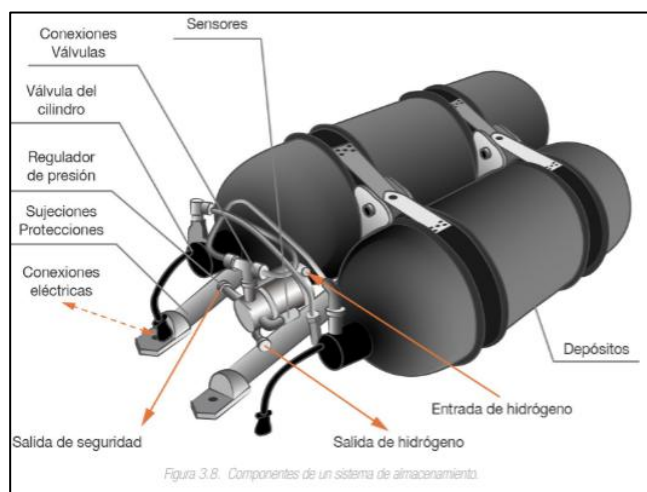


Figura 17. Componentes del sistema de almacenamiento. Fuente: [4]

Existen varias tipologías de depósitos, clasificadas dependiendo del material de fabricación y las presiones que soportan. Se resumen en la **Tabla 8**. Las dos primeras tipologías son pesadas y de paredes gruesas que se utilizan principalmente en aplicaciones estacionarias. En cambio, los dos últimos tipos en base a sus materiales no metálicos y poliméricos son más ligeros a la vez que aguantan altas presiones, siendo ideales para aplicaciones en movilidad.

Tabla 8. Tipologías de tanques de almacenamiento de hidrógeno

Tipo de tanque	Material y formado	Presión admitida [bar]
<i>Tipo I</i>	<i>Acero o aluminio sin revestimiento o costuras</i>	<i>150-300</i>
<i>Tipo II</i>	<i>Metálicos sin costuras envueltos con aros de fibra de vidrio y resina</i>	<i>450-800</i>

<i>Tipo III</i>	<i>Revestimiento de 350-700 aluminio sin costuras y envueltos con fibra de vidrio y resinas</i>
<i>Tipo IV</i>	<i>Revestimiento no 350-700 metálico envueltos con fibra y revestimiento polimérico</i>

2.2.2.2. Almacenamiento líquido

Para incrementar la densidad energética volumétrica se pasa a estado líquido, siendo necesario bajar la temperatura hasta -253°C . Este proceso se conoce como licuefacción y permite el transporte a gran escala en barcos o en camiones lo que lo convierte atractivo para largas distancias. Dicha tecnología se encuentra en un estado de madurez avanzado ya que el 90% del hidrógeno de EEUU se transporta en dicho estado, además como se comentó anteriormente lleva utilizándose como combustible de cohetes desde 1962.

Esta tecnología, aunque presenta buenas soluciones para la densidad energética volumétrica presenta muchas pérdidas. La energía necesaria para el proceso de licuefacción puede llegar a representar el 30% de la energía contenida en el hidrógeno. También existen las pérdidas por evaporación, que se deben a la progresiva evaporación que ocurre dentro del depósito. El gas generado es expulsado al exterior para evitar sobrepresiones en el tanque. Estas pérdidas pueden representar del 3 al 5 % del hidrógeno almacenado al día. Para evitarlas son de vital importancia los materiales aislantes térmicos que se utilizan ya que mínimas diferencias de temperatura aumentan en gran medida la evaporación.

El proceso de licuefacción consta de los siguientes pasos:

1. Se comprime el gas a temperatura ambiente.
2. Se enfría con un intercambiador de calor.
3. Pasa por la válvula de estrangulación
4. Se expande, de forma que se genera líquido y se recircula en gas no licuado.

Los tanques de hidrógeno líquido se componen de un depósito interior, sistema de aislamiento térmico conformado por la superposición de diferentes capas aislantes y

un armazón exterior. Además, se le añade aparataje como válvulas de llenado y seguridad, calentadores, sensores y tubos de entrada y salida. Se pueden encontrar estos componentes en la **Figura 18**.

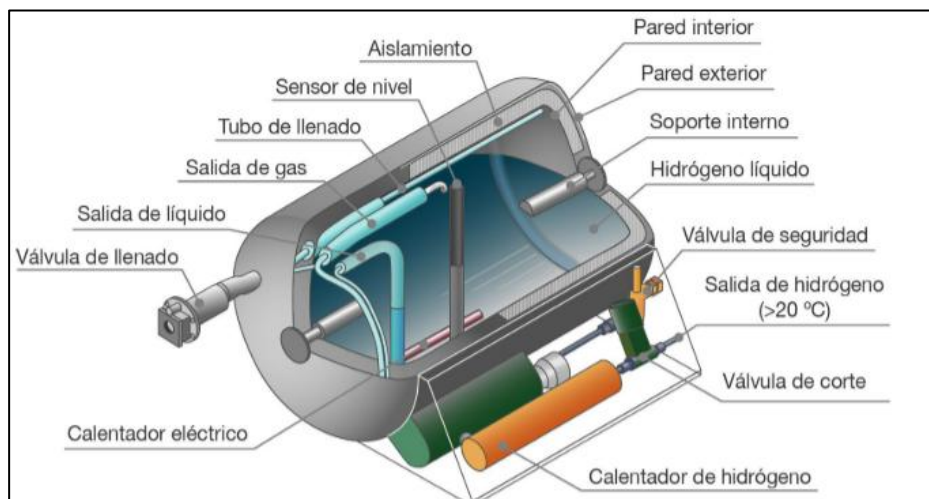


Figura 18. Componentes de tanque de hidrógeno líquido. Fuente: [4]

2.2.2.3. Almacenamiento químico en materiales

Otra forma de almacenamiento consiste en combinar el hidrógeno con compuestos químicos mediante diversos procesos de forma que estos compuestos aumentan su contenido en hidrógeno y aplicando una serie de condiciones como puede ser la temperatura o la presión se puede volver a extraer el gas.

La primera que se trata es la absorción, esta ocurre en metales o aleaciones que forman hidruros metálicos al reaccionar con el hidrógeno a altas temperaturas. En la **Tabla 9** se resumen dichos compuestos.

Tabla 9. Compuestos utilizados para la absorción del hidrógeno

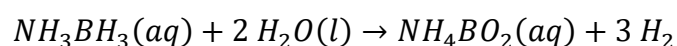
Tipo compuesto	de Composición	Ejemplo
<i>Intermetálico</i>	<i>Aleaciones de Mg, Ti, Fe, Mn, Ni o Cr</i>	<i>TiMn₂</i>
<i>Binario</i>	<i>Hidruros formados por un metal e hidrógeno</i>	<i>MgH₂</i>

Complejos

Hidruros complejos tipo NH_3BH_3 borohidruros o amoniaco- borano

Los átomos de hidrógeno se empaquetan dentro de la estructura metálica, lo que permite alcanzar densidades volumétricas mayores al gas comprimido o licuado. Esta reacción es reversible y se controla por la presión, en la **Ecuación 11** se formula una de las reacciones, en este caso de amoniaco-borano.

Ec. (11)



Si la presión es superior a la de equilibrio, se forma el hidruro metálico siendo una reacción exotérmica. Si la presión cae por debajo del equilibrio, el gas se libera en una reacción endotérmica y la aleación regresa a su estado original. La presión está directamente relacionada con la temperatura. A pesar de la capacidad de absorber y liberar hidrógeno sin deteriorarse, estos materiales son sensibles a sustancias como el oxígeno o el monóxido de carbono, que reducen su capacidad de almacenamiento.

Otro método para la retención del hidrógeno es la adsorción, se produce cuando las moléculas de hidrógeno se disponen sobre la superficie de un material sólido. Este proceso puede ser de dos tipos: quimisorción, donde se forman enlaces químicos y fisisorción, que implica interacciones débiles sin formación de enlaces. El principalmente utilizado en este caso es la fisisorción, una reacción exotérmica y reversible, en la que el hidrógeno se retiene en la superficie de materiales con alta área superficial, como carbones activados o nanotubos. En la **Tabla 10** se muestra un resumen de los sólidos empleados.

Tabla 10. Sólidos utilizados para la adsorción del hidrógeno

Tipo	Ejemplos
<i>Materiales carbonosos y polímeros orgánicos</i>	<i>Carbón activado, nanotubos de carbono, polímeros de alta área superficial</i>
<i>Polímeros coordinados con metales</i>	<i>MOF-5, IRMOF-8, MIL-101, $M_3[Co(CN)_6]_2$</i>

Zeolitas

HY, NaY, Na-ZSM-5, Li-ZSM-5

La ventaja de la fisisorción es que no altera la estructura del material durante la operación evitando el desgaste y permite cargas y descargas rápidas por la ausencia de la energía de activación. Una desventaja de este sistema es que se debe operar a muy bajas temperaturas para que el hidrógeno no se evapore.

Por último y considerado como una de las estrategias más factibles para el transporte es crear compuestos intermedios como el metano, metanol, etanol, hidruros de sodio y aluminio o amoníaco. Gracias a esto se resuelven problemas como:

- Una mayor densidad energética.
- Líquidos a temperatura ambiente.
- Obtención sencilla del hidrógeno.
- Compuestos conocidos y procesos con una gran madurez tecnológica

Como desventaja se presentan los costos asociados a dicha conversión, pero no son muy elevados gracias a la madurez tecnológica de los procesos. El proceso de obtención de compuestos como el amoníaco o el metanol se describirá en el **apartado Materias Primas**.

2.2.2.4. Almacenamiento a gran escala

El almacenamiento en yacimientos de gas agotados y cavernas salinas es una buena solución para acumular grandes cantidades de hidrógeno con mínimas pérdidas a lo largo del tiempo. Numerosos estudios han estudiado esta alternativa de almacenamiento y sus costos asociados [17].

Funcionan a presiones de entre 50 y 200 bar, con el límite de la presión de fractura de la caverna. Para la extracción del hidrógeno a diferencia de otros gases que se puedan almacenar solo es necesario producir una descompresión gradual en vez de tener que inyectar un fluido desplazante inmiscible.

Este método presenta buenas características como el bajo costo, seguridad, minimizado de pérdidas y almacenamiento prolongado. Sin embargo, las principales desventajas son la falta de disponibilidad local y las posibles fugas.

Para abordar la disponibilidad también se ha estudiado la viabilidad de acuíferos agotados concluyendo que solo presentan las características necesarias en áreas de

formación de roca sedimentaria donde el agua está recubierta por una capa de roca impermeable.

La regulación sobre los depósitos subterráneos es rigurosa. Estas normas exigen la implementación de sistemas de detección de fugas, así como de detección de movimientos de tierra.

2.2.3. Distribución

Conjuntamente al almacenamiento es necesaria una distribución eficaz que se adapte a las características que se presentan. Para ello se suele transportar al igual que otros combustibles, pero aptando el medio a las especificaciones necesarias. Principalmente esto ocurre vía marítima, por carretera, ferroviaria o en gaseoductos. En la **Figura 19** se recogen lo que sería la selección óptima, respecto a los costes, para el transporte en relación con la distancia a recorrer y el volumen transportado.

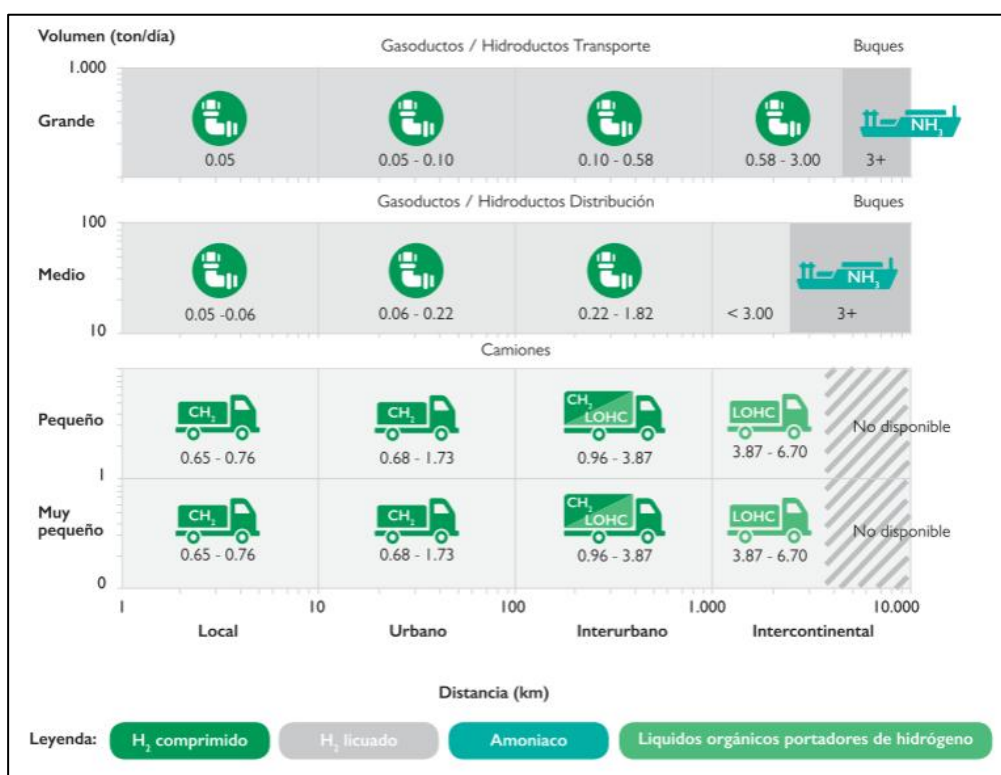


Figura 19. Selección de medio de transporte de hidrógeno. Fuente: [12]

A continuación, se desarrollan cada uno de estos medios:

- Transporte por carretera: Se realiza en camiones cisterna tanto en hidrógeno líquido como en gas a presión o mediante transporte modulado en diferentes botellas pudiendo transportar varias tipologías de gas. Los camiones cisterna con hidrógeno líquido pueden alcanzar capacidades de 4300 kg.
- Transporte por ferrocarril: Transportan en cisternas al igual que los camiones, pero permite el transporte de mayores cantidades.
- Transporte marítimo: Este medio se utiliza para transportar altas cantidades a grandes distancias. Los tanques tienen capacidad de 70 toneladas de hidrógeno.
- Transporte por gaseoductos: Este gas puede ser transportado mediante las infraestructuras gasistas actuales aportándoles una pequeña mezcla en las cantidades que se permita, esto puede variar dependiendo del lugar, en la **Figura 20** se pueden observar los porcentajes permitidos en diferentes zonas. Las principales causas que limitan las cantidades inyectadas son efectos como la fragilización del hidrógeno que ocurre tanto en los elementos metálicos del transporte como en los dispositivos que utilizan finalmente el gas o los cambios en propiedades químicas de la mezcla como la energía específica, los rangos de inflamabilidad, velocidad de combustión y especialmente la densidad. Este proceso de mezcla se conoce como 'blending'.

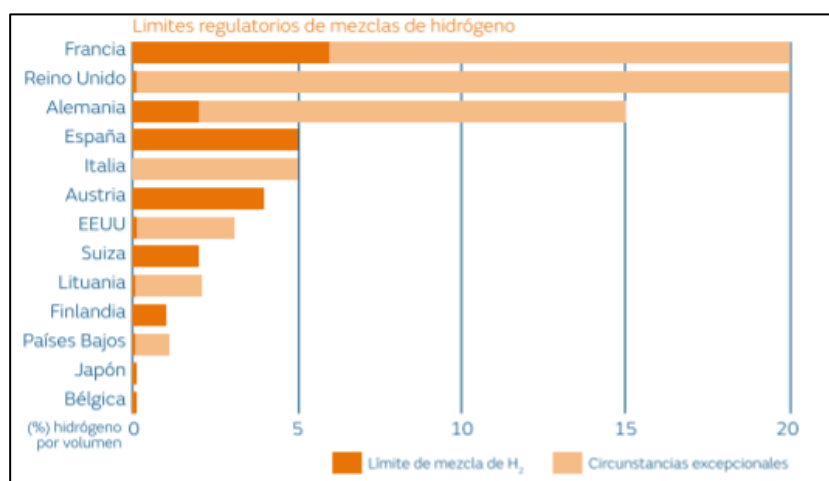


Figura 20. Máximo volumen de hidrógeno en diferentes lugares. Fuente: [15]

- Transporte por hidroductos: Estos son gaseoductos específicos para el hidrógeno en los que tanto el medio como el uso al final del gas está

adaptado para que no se generen problemas. Actualmente se está desarrollando una infraestructura de este tipo llamada H2Med. Busca establecer el primer corredor de hidrógeno verde en Europa, conectando la Península Ibérica con Portugal, Francia, Alemania y otros países del continente. Su objetivo será transportar 2 millones de toneladas anuales de hidrógeno para 2030, que se está que será el 10% del consumo de la Unión Europea [18].

2.2.4. Usos finales

La última etapa de su cadena de valor es sus usos finales. Estos debido a la versatilidad de este elemento presenta varios nichos como pueden ser la integración en el sector energético como mecanismo de almacenamiento o como generadores de calor y potencia. Otra aplicación es la movilidad tanto ligera o colectiva en turismos o autobuses como pesada para barcos y aviones. Para este último grupo además se plantea como estrategia de descarbonización ante la complejidad de reducir sus emisiones. Por último, y la demanda más extendida de este gas es su uso como materia prima para una multitud de procesos industriales.

2.2.4.1. Sector energético

La implementación del hidrógeno como vector energético es una de las grandes apuestas de la actualidad. Se plantea para tres usos principales en diferentes ámbitos, la producción de potencia eléctrica, la producción de calor y la gestión de flujos de cargas mediante el almacenamiento.

La producción de calor en la industria representa el 10% de las emisiones globales, pero ha recibido menos atención que otros sectores en la lucha contra el cambio climático. Especialmente se ha desarrollado soluciones para descarbonizar el calor de baja y media temperatura, pero para las altas temperaturas las alternativas son limitadas. Por ello el hidrógeno se presente como una opción para abarcar el problema. Este gas es especialmente eficaz gracias a las altas temperaturas que es capaz de alcanza la llama como se ha comentado anteriormente. Su utilidad se presenta en industrias como la cementera y la metalúrgica. Además, en este último caso se estudia la implementación de pilas tipo SOFC para utilizar los residuos de hidrógenos generados en las reacciones para generar potencia eléctrica que se puede utilizar en la propia industria o inyectarla a red.

Para el uso residencial se aplica como sistemas de cogeneración. Actualmente, casi el 80% de la energía consumida en los hogares se utiliza para la obtención de calor a bajas temperaturas. Según Eurostat, el 14,9% para agua caliente y el 63,5% para la calefacción de espacios [19]. Los sistemas de pilas para la cogeneración se conocen como CHP, del inglés Combined Heat and Power. Estos se pueden alimentar mediante hidrógeno, que actualmente es difícil de adquirir, o mediante gas natural. Los más comunes son los que funcionan mediante gas natural, estos extraen el hidrógeno mediante el reformado. Las eficiencias de dichos sistemas son altas, pudiendo alcanzar entre el 90% y el 85%. En la **Figura 21** se puede observar un sistema de cogeneración doméstica en la que como entradas de potencia se tienen la energía fotovoltaica y biogás, como almacenamiento un depósito de hidrógeno y como salidas inyección a red y calor para el edificio.

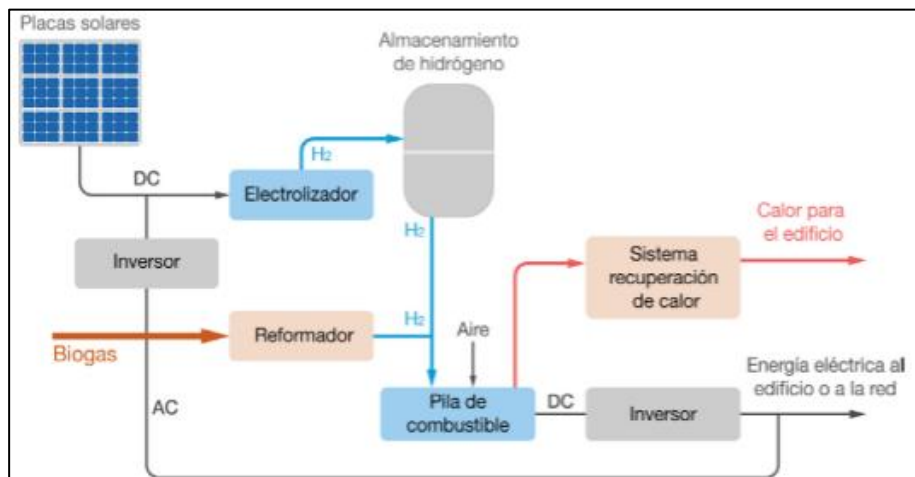


Figura 21. Sistema de cogeneración doméstica con CHP. Fuente: [15]

Normalmente la tecnología para cogeneración doméstica se basa en pilas tipo PEM y tipo SOFC.

Un uso que tuvo una buena aceptación en el mercado fue para abastecimiento de emergencia o ininterrumpida. Estos sistemas proporcionan energía en condiciones de apagón durante tiempos limitados y también pueden ayudar a mejorar la calidad de la onda de la red. Una ventaja de estos sistemas es que presentan son grandes autonomías.

Las tecnologías más usadas son tipo PAFC (pilas de ácido fosfórico), muchos PAFC 200-kW se han instalado en hospitales o bases militares por la “*International Fuel Cells*

Corporation” en Estados Unidos y Europa. También muchos sistemas del tipo han sido producidos en Japón. En la **Figura 22** se puede ver un CHP de la corporación ONSI.



Figura 22. Sistema de cogeneración PAFC 200-kW. Fuente: [13]

Finalmente, el hidrógeno está siendo planteado para superar las dificultades de la integración de las energías renovables. En la **Figura 23** se representa el aumento de generación renovable, alcanzando hasta un 50,3% del total de generación en 2024 como se observa en la **Figura 24** en la que se comparan todas las fuentes de generación. Esto trae diferentes retos para operar el sistema, como puede ser la incertidumbre de los propios recursos renovables ya que no se pueden controlar a voluntad la potencia generada como en los generadores convencionales. Esto trae problemas al momento de casar la oferta y la demanda del mercado de forma que se necesita comprar capacidad de reserva para estabilizarlo encareciendo el precio a los consumidores.

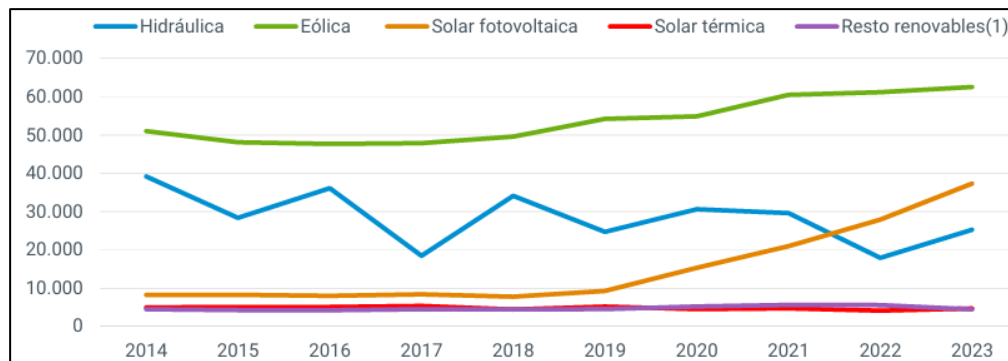


Figura 23. Evolución de la generación renovable. Fuente: [20]

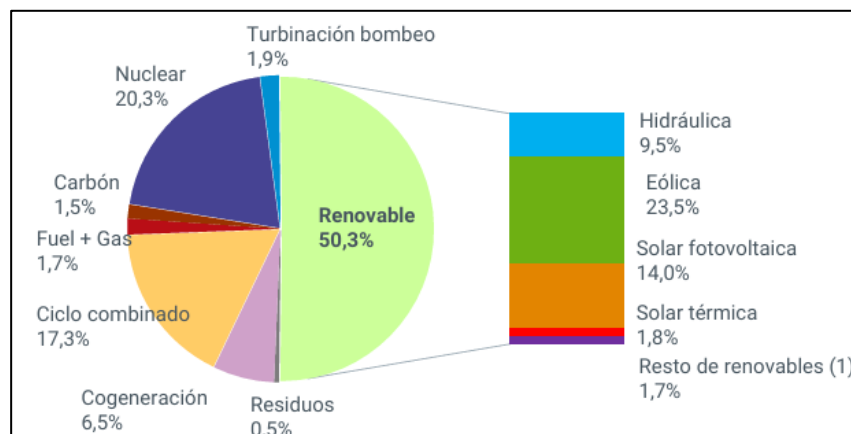


Figura 24. Generación de 2024. Fuente: [20]

Ante este dilema se presenta el mecanismo de la capacidad. Tradicionalmente se ha usado para almacenar la energía las centrales hidroeléctricas y actualmente se están desarrollando los sistemas de almacenamiento estacionarios de baterías de litio y depósitos de hidrógeno.

Los sistemas de almacenamiento buscan reducir dicha incertidumbre ya que se puede almacenar la energía y utilizarla cuando sea necesaria, aplanar las curvas de demanda pudiendo así reducirse costos del sistema y dar autonomía energética al entorno en el que se utilizan pudiendo almacenarse la energía durante incluso años.

En el análisis del estudio [21], se muestra la viabilidad de un sistema de PtG (Power to Gas) entre Berlín-Brandeburgo con integración renovable. Concluyendo tres conceptos muy importantes:

- Se puede implementar un sistema 100% renovable.

- No es necesario implementar un sistema PtG pero reduce los costos de la energía a largo plazo.
- Para que el PtG compita con las baterías de ión-litio el CAPEX debe ser inferior a 2500 €/kW.

2.2.4.2. Movilidad

El hidrógeno verde se aplica en el transporte mediante pilas de combustible (Fuel Cells, FC), que generan potencia eléctrica a partir del gas para mover vehículos eléctricos. Se suelen aplicar FC en vez de motores de combustión interna por lo explicado en el **apartado Un alto poder calorífico**. Las pilas se combinan con pequeñas baterías que se recargan con la frenada regenerativa o la propia pila trabajando conjuntamente como reserva junto al depósito. En la **Figura 25** se representa un esquema de los elementos mencionados. Como ventaja sobre los vehículos eléctricos se presentan grandes autonomías a bajos tiempos de recarga y menor peso. Pero son menos eficientes por la conversión de hidrógeno a electricidad.

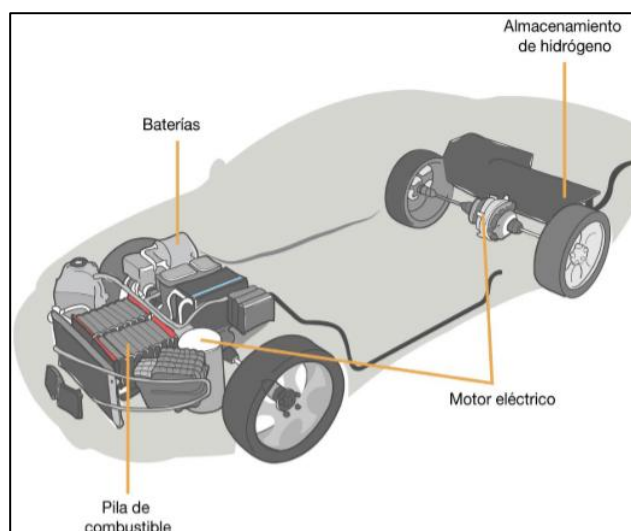


Figura 25. Componentes de un vehículo eléctrico de pila de combustible. Fuente: [4]

A continuación, se resumen sus aplicaciones en los distintos medios de transporte:

- Transporte por carretera: Los vehículos ligeros de pila de combustible se concentran en Canadá, Alemania y Japón. Estos han logrado una baja integración debido principalmente a los altos precios y la falta de disponibilidad de hidrogeneras (gasolineras, pero de hidrógeno) u otros puntos de recarga. A pesar de esto se han desarrollado modelos como

Chevrolet Equinox Fuel Cell de General Motors o Passat HyMotion de Volkswagen. Para camiones y autobuses el hidrógeno ha resultado más competitivo implantándose en el caso de los autobuses como flotas en Barcelona, Bizkaia y Canarias que ayudan a evaluar la gestión de estos y las dificultades que presentan. Para los caminos presentan ventajas frente a los vehículos con baterías eléctricas su peso más ligero y sus altas autonomías.

- Transporte ferroviario: La mayoría de los trenes usan electricidad al ser altamente eficientes, pero el hidrógeno se plantea como relevo a los existentes tramos no electrificados que operan con motores diésel. Una de las primeras demostraciones se desarrolló en Alemania en 2022, con el tren Coradia iLint de la empresa Alstom [22]. El tren presenta una capacidad de 1800 kg a 500 bar y una velocidad máxima de 140 km/h. Según esta empresa mediante un estudio llevado a cabo en Reino Unido, si se consiguiese un precio del combustible de 7 €/kg podría ser competitivo sin necesidad de electrificar el tramo para optar por la alternativa eléctrica.
- Transporte marítimo y fluvial: Se estudia tanto para combustible de barcos como para maquinaria portuaria. Donde se opta por las pilas de combustible es en el transporte fluvial por tener una menor demanda de grandes potencias. Para transporte marítimo se plantea más el uso de otros combustibles generados pero producidos mediante hidrógeno verde para descarbonizar el sector, este mismo año Alfa Laval suministrará sistemas de combustible de amoníaco a siete buques de la naviera china TSM [23]. En cuanto a maquinaria portuaria en Alemania, el proyecto HyLift testeó más de 200 vehículos impulsados por pila para el transporte de equipaje y material [24]. Además, en 2024 se aplicó la pila de combustible en el submarino español S-80 desarrollado por Navantia. A diferencia de los submarinos convencionales diésel, este modelo funciona con una pila de combustible alimentada por hidrógeno proveniente de un depósito de etanol. Este sistema permite duplicar o triplicar la autonomía bajo agua [25].

2.2.4.3. *Industria*

A pesar de que la mayor parte de los usos comentados de este gas son energéticos, realmente la mayor parte de la demanda de este elemento es como materia prima. Siendo necesario para procesos como la producción de amoníaco, el refinado del crudo, la reducción directa del hierro o la generación de metanol. En la **Figura 26** se muestra como incrementó la demanda de hidrógeno entre 1980 y 2018.

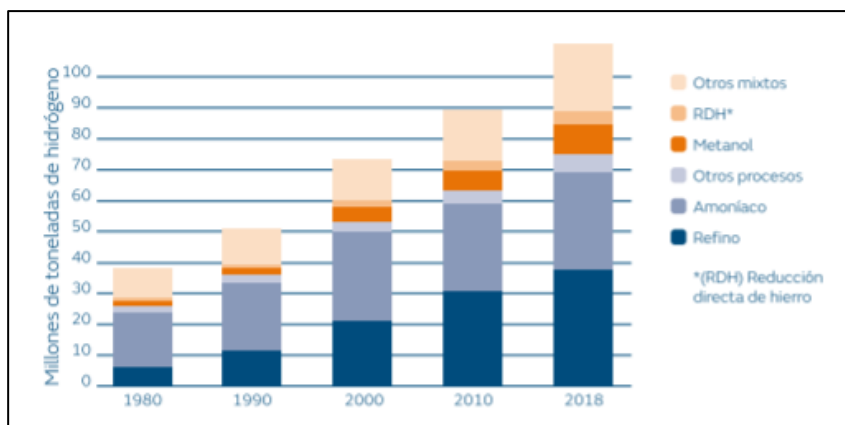
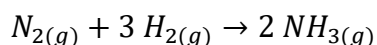


Figura 26. Evolución de la demanda de hidrógeno. Fuente: [15]

Actualmente producción de amoníaco forma un 27% de la demanda actual de hidrógeno [15]. El proceso se conoce como Haber-Bosh en él se sintetiza amoníaco a partir del nitrógeno del aire e hidrógeno mediante un catalizador metálico a elevada presión y temperatura. En la **Figura 27** se observa un esquema del proceso y en la **Ecuación 12** la estequiometría.



Ec. (12)

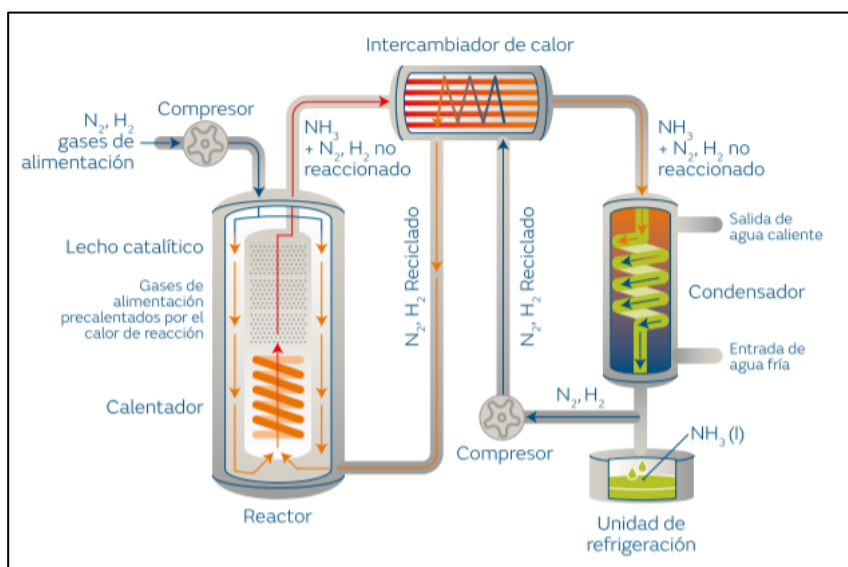


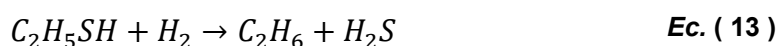
Figura 27. Proceso Haber-Bosh. Fuente: [15]

Este hecho revolucionó en 1913 la industria agroalimentaria debido a que la fabricación de fertilizantes incrementó la productividad de los campos permitiendo

alimentar a la creciente población mundial. También se utiliza en productos de limpieza por su potente capacidad desengrasante y desinfectante.

El crudo consiste en una mezcla de múltiples hidrocarburos que además contienen impurezas como el oxígeno, azufre, metales pesados y nitrógeno. Para su purificación y fraccionamiento en hidrocarburos son necesarias las refinerías, que realizan dichos procesos con el fin de obtener productos como la gasolina, el diésel o el gas natural. Para ello el hidrógeno es necesario como materia prima para los siguientes procesos:

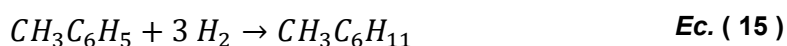
- Hidrodesulfuración: proceso en el que se elimina de los compuestos el azufre mediante la adición de hidrógeno para la formación de ácido sulfhídrico. En la **Ecuación 13** se observa la reacción.



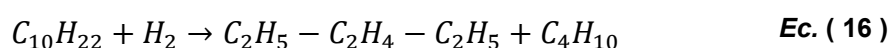
- Hidroisomerización: proceso para transformar las parafinas en isoparafinas regulando de esta forma el octanaje. En la **Ecuación 14** se observa la reacción.



- Desaromatización: los aromáticos se sintetizan en cicloparafinas o alcanos. En la **Ecuación 15** se observa la reacción.



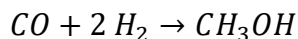
- Hidrocraqueo: proceso para romper cadenas largas de hidrocarburos en más cortas. En la **Ecuación 16** se observa la reacción.



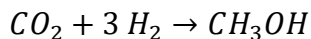
Para la producción de combustibles sintéticos también es necesario hidrógeno. Un gas de síntesis es un gas compuesto por una mezcla de monóxido de carbono, dióxido de carbono y hidrógeno. Mediante este gas y el proceso Fischer-Tropsch se pueden hidrocarburos líquidos.

Un combustible sintético que está adquiriendo popularidad como vector energético basado en hidrógeno es el metanol que tiene una densidad energética del 80% del hidrógeno líquido, pero condiciones normales se mantiene en fase líquida. Además, si el hidrógeno para producirlo es verde y el carbono es capturado este metanol sería renovable. En las **Ecuaciones 17 y 18** se observa la generación de metanol a partir de gas de síntesis.

Ec. (17)



Ec. (18)



En la industria química a parte de los compuestos anteriormente mencionados, este elemento se utiliza para muchos productos químicos, de los que algunos se resumen en la **Figura 28**.

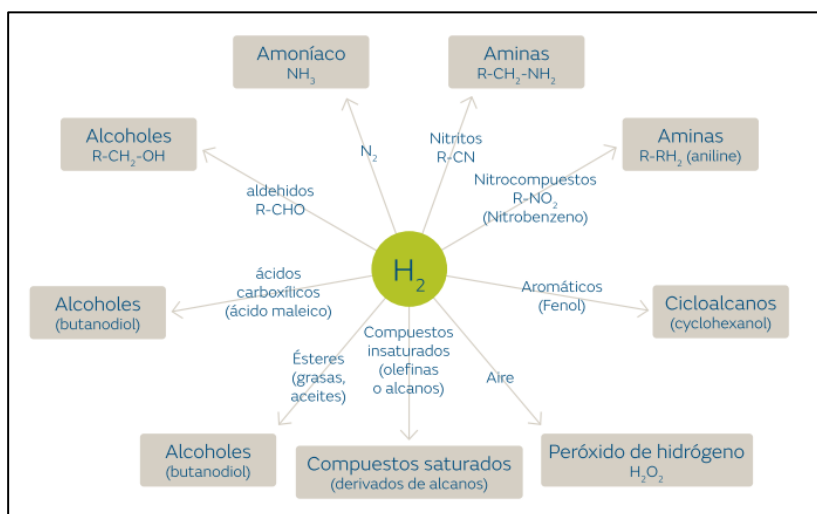
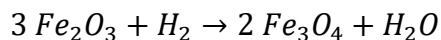


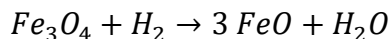
Figura 28. Producción de compuestos químicos mediante hidrógeno. Fuente: [15]

La metalurgia es la cuarta fuente actual de demanda de hidrógeno [26], se utiliza en la reducción directa del hierro para obtener el hierro de la mena. Este proceso ocurre a temperaturas bastante inferiores a la de los hornos tradicionales y las reacciones en secuencia que intervienen se indican en las **Ecuaciones 19, 20 y 21**.

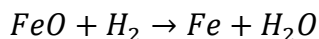
Ec. (19)



Ec. (20)



Ec. (21)



Esta demanda aumentará en los próximos años ya que ofrece un método de descarbonización a un sector que es uno de los principales emisores de gases de efecto invernadero mediante el hidrógeno verde. Se estima que por cada tonelada de acero se necesitarán 100 kg de este gas [27].

2.3. Planes y visiones futuras

2.3.1. Europa

Las políticas europeas han situado el hidrógeno verde como un elemento clave para alcanzar los objetivos climáticos para 2050. Esto se refleja en la Directiva 2018/2001 sobre energías renovables y en la Iniciativa del Hidrógeno de 2018, donde se reconoce su potencial para descarbonizar sectores electro intensivos, mejorar la seguridad de suministro y reforzar la competitividad económica.

El Pacto Verde refuerza esta perspectiva mediante la Estrategia Europea del Hidrógeno, que establece un marco integral para el desarrollo del gas. Esta estrategia contempla:

- Inversiones.
- Regulación normativa.
- Desarrollo de las infraestructuras necesarias.
- Liderazgo tecnológico.
- Cooperación internacional.

Se propone una hoja de ruta dividida en tres tramos:

- Fase 2020-2024, se prioriza la instalación de al menos 6 GW de electrolizadores para producir un millón de toneladas de hidrógeno. En esta etapa se busca la sustitución del hidrógeno producido por combustibles fósiles, fomentar nuevas aplicaciones en sectores industriales y en el transporte pesado. Dichos objetivos no se han alcanzado y numerosos expertos advierten de lo poco realistas que han sido. En la **Figura 29** se observa la capacidad de electrolizadores observados y se aprecia que Europa no ha alcanzado apenas 1 GW.

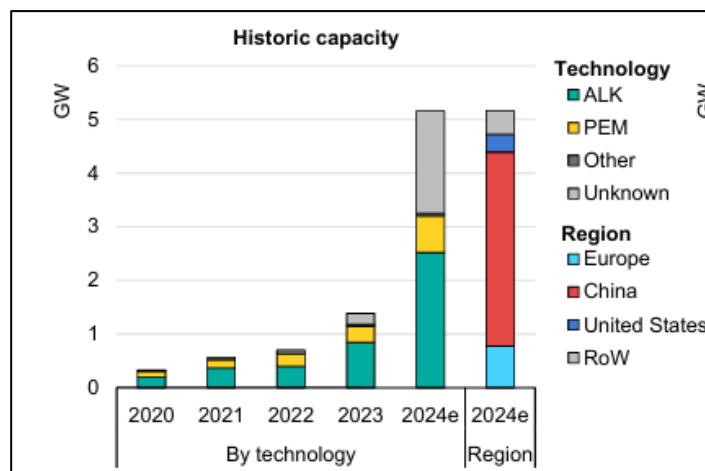


Figura 29. Capacidad instalada de electrolizadores. Fuente: [28]

- Fase 2025-2030, el hidrógeno renovable se integrará plenamente en el sistema europeo, con una meta de 40 GW de capacidad instalada y 10 millones de toneladas de producción. En este tramo el hidrógeno será capaz de competir con los otros métodos de producción y expandiéndose a la industria siderúrgica, el transporte ferroviario y marítimo, y como alternativa para el almacenamiento del excedente renovable.
- Fase 2030-2050, en este punto se alcanza la madurez tecnológica y su integración en todos los sectores difíciles de descarbonizar. Aproximadamente un 25% de la energía renovable se destinará a su producción.

2.3.2. España

España ha establecido un marco estratégico para fomentar el desarrollo de los gases renovables, destacando el hidrógeno. El Plan Nacional Integrado de Energía y Clima 2021-2030 (PNIEC) dedica su punto 1.8 al impulso de estos gases.

A largo plazo, la Estrategia para una Economía Española Neutra en 2050 establece el objetivo de reducir las emisiones de los gases de efecto invernadero a un 90 % respecto de 1990. Para ello, se plantea una amplia transformación del sistema eléctrico, donde el almacenamiento de energía y la integración sectorial serán clave. Por esto se presenta la Hoja de Ruta del Hidrógeno como un instrumento para priorizar acciones y movilizar recursos con el fin de posicionar a España como un país líder en dicha tecnología.

El hidrógeno se valora como una solución a los excedentes de las fuentes de energía renovables en el punto 1.2 del PNIEC y como alternativa de movilidad, a través del vehículo de pila de combustible en el punto 2.4.

Además, el proyecto de Ley de Cambio Climático y Transición Energética establece que el Gobierno deberá aprobar planes concretos para promover la penetración de los gases renovables.

Los objetivos de la Hoja de Ruta del Hidrógeno tampoco se han logrado para 2024, habiendo estimado que se instalarían entre 300 y 600 MW de electrolizadores. En visión a 2030 se pretenden instalar 4 GW y que tenga una contribución mínima del 25% a la industria además del despliegue de autobuses, vehículos de pila de combustible, trenes comerciales y puntos de suministro [12].

3. Nexo Estado Hídrico-Hidrógeno

3.1. Generalidades estado hídrico

El agua es un recurso natural esencial para todos los organismos vivos por su importante papel en los procesos biológicos en los que se apoya la vida. En los ecosistemas el agua permite la supervivencia de plantas, animales y microorganismos a los que su disponibilidad les influye directamente. Para el ser humano es indispensable en actividades como la agricultura, la ganadería, la industria y el consumo doméstico. Por esto, su conservación y uso responsable es prioritario para el equilibrio medioambiental.

A diferencia de otros recursos, el agua circula naturalmente mediante diferentes mecanismos permitiendo su distribución a lo largo de la superficie. Esta circulación del recurso se conoce como ciclo hidrológico y este proceso es impulsado principalmente por la energía solar y la gravedad. A continuación, se presentan los mecanismos de transporte:

- **Evaporación:** Este es el punto donde comienza el ciclo. Debido a la radiación solar el agua de los cuerpos de agua comienza a evaporarse subiendo de esta forma a la atmósfera. Las aguas continentales y oceánicas son de las que viene el 80% del agua evaporada.
- **Transpiración:** Este mecanismo lo realizan las plantas. Estas utilizan la eliminación del agua de sus hojas mediante los estomas (poros) por dos razones principales. En primer lugar, para regular su temperatura enfriándose con la liberación de agua y en segundo lugar para favorecer los flujos internos de agua. Al eliminar el agua de las hojas se genera una presión negativa que permite que suba un flujo de agua de las raíces transportando nutrientes a través de la planta. Este mecanismo junto a la evaporación se conoce como evapotranspiración y representa la cantidad total de agua que se transfiere a la atmósfera.
- **Condensación:** El aire caliente y húmedo del agua evaporada sube y a medida que sube la presión del aire disminuye, expandiéndose y enfriándose en consecuencia. Cuando el aire se enfría lo suficiente, el vapor de agua condensa en pequeñas partículas en suspensión o por el choque con algún cuerpo sólido como los picos de las montañas, formando gotas de agua o cristales de hielo y agrupándose como nubes.

- Precipitación: El agua acumulada en las nubes caerá hacia la superficie cuando se den las condiciones oportunas.
- Escorrentías: Esto son flujos hidrológicos que cierran el ciclo transportando el agua superficialmente desde el punto de precipitación hasta el punto de evaporación o transpiración. Durante este transporte se transmiten infiltraciones a los acuíferos subterráneos representando el 10% del flujo total de los ríos [29]. Se distinguen dos tipos de escorrentías, las locales que son las que han tenido la precipitación dentro de la propia cuenca y la exógenas que son las que se encuentran río abajo de la cuenca en la que se ha producido la precipitación. Estos dos mecanismos son muy importantes para la disponibilidad de RFWR, del inglés '*Renewable Freshwater Resources*' como se verá posteriormente.

En la **Figura 30** distinguen los flujos hidrológicos globales y el agua almacenada en los diferentes cuerpos de agua sin la Antártida. El agua fresca representa el 2,5% del total y como se observa la mayor parte de ella se encuentra en los glaciales, hielo continental y aguas subterráneas.

zonas con estrés hídrico existen dos índices principales, el primero en función del uso del agua y el segundo en función de la población, se resumen en la **Tabla 11**.

Tabla 11. Índices de estrés hídrico

<i>Ecuación</i>	<i>Parámetros</i>	<i>Descripción</i>	<i>Rangos</i>	<i>Ref</i>
			<0,1: Sin estrés	
			0,1-0,2: Estrés bajo	
$\frac{W - S}{Q}$	W: Extracción anual de agua S: Agua desalinizada usada Q: RFWR anuales	El agua extraída menos la desalada frente a los RFWR de la zona	0,2-0,4: Estrés moderado 0,4-0,8: Estrés alto	[29]
			>0,8: Estrés extremo	
			>1700: Sin estrés	
$\frac{Q}{n^{\circ}_p}$	Q: RFWR anuales n°p: Número de personas	El agua disponible en la zona partida del número de personas	1000-1700: Estrés moderado 500-1000: Estrés alto	[30]

<500: *Estrés
extremo*

En las **Figuras 31 y 32** se observan los índices de escasez en función de la población en todo el mundo. La primera figura representa la escasez en el caso de que solo se tengan en cuenta las escorrentías locales. En la segunda figura se representa la suma de las escorrentías locales y exógenas, suponiendo que de las exógenas llega el 100% del agua de la zona exterior, esto en la realidad no sucede en muchos lugares por una mala gestión de los recursos y puede ocasionar grandes conflictos como en el río Amarillo en China en el que muchos agricultores sufren sequías debido a las centrales térmicas aguas arriba. A pesar de no ser posible completamente se observa como muchas zonas han disminuido sus niveles de estrés.

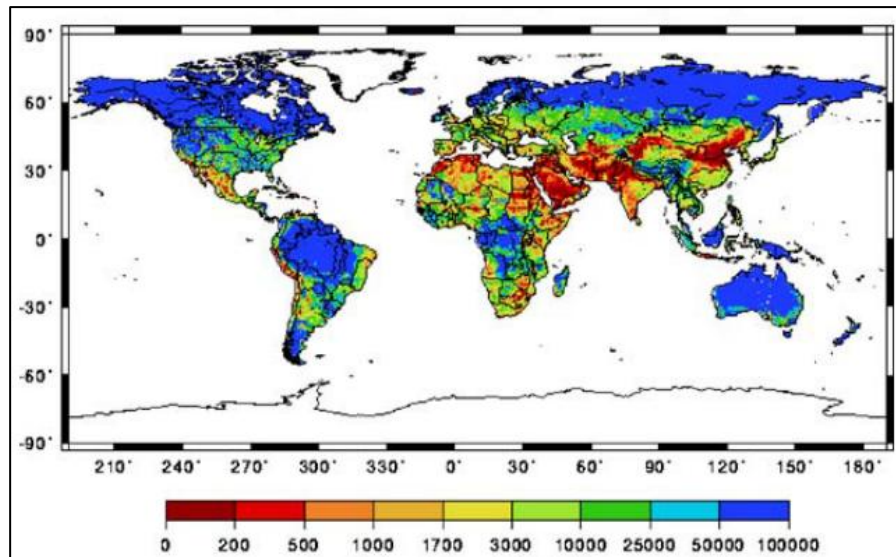


Figura 31. Escasez hídrica en el caso de solo escorrentías locales. Fuente: [30]

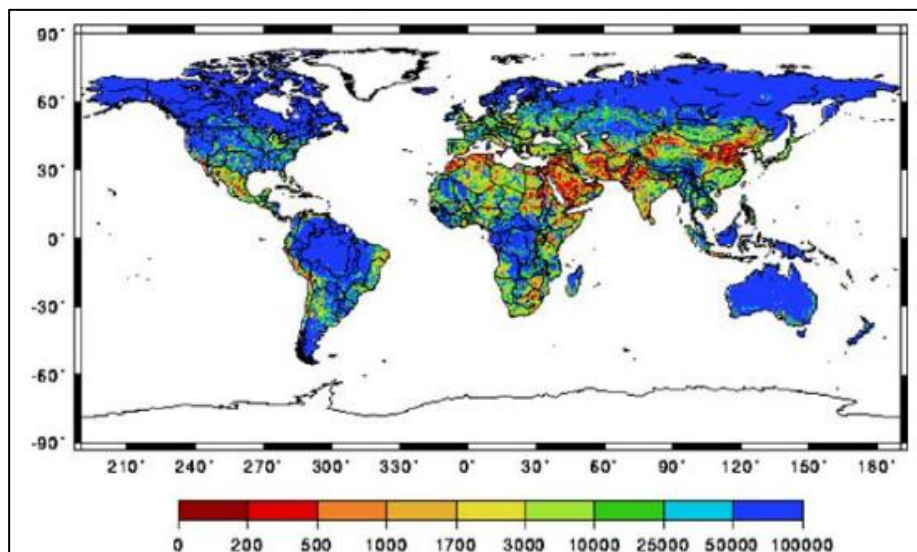


Figura 32. Escasez hídrica en el caso de escorrentías locales y exógenas. Fuente: [30]

Las personas para paliar esta situación han generado un nuevo mecanismo de transferencia de agua entre zonas que se conoce como agua virtual. El agua virtual es la cantidad de agua utilizada para producir bienes o servicios, por ejemplo, en la **Tabla 12** se resumen algunos consumos de agua necesarios para obtener ciertos alimentos.

Tabla 12. Consumo de agua para algunos alimentos. Fuente: [30]

<i>Alimento</i>	<i>Agua necesaria [m³/t]</i>
<i>Arroz</i>	3200
<i>Maíz</i>	900
<i>Cebada</i>	1200
<i>Cerdo</i>	5900
<i>Pollo</i>	4500
<i>Leche</i>	560
<i>Huevos</i>	3200

En general para el cálculo de agua virtual solo se tiene en cuenta los alimentos ya que a las grandes cantidades que se deben suministrar abarcan los mayores consumos frente a otros productos o servicios. Este mecanismo ayuda a distribuir los recursos hidrológicos permitiendo desarrollarse a zonas que están bajo estrés ya que pueden dedicar su tiempo a otras actividades. En la **Figura 33** se observa el caso en el que las escorrentías exógenas están al 100% y se le suma el agua virtual y como ha mejorado notablemente el área sin escasez quedando solo unas zonas en China, Medio Oriente, India y el oeste de América.

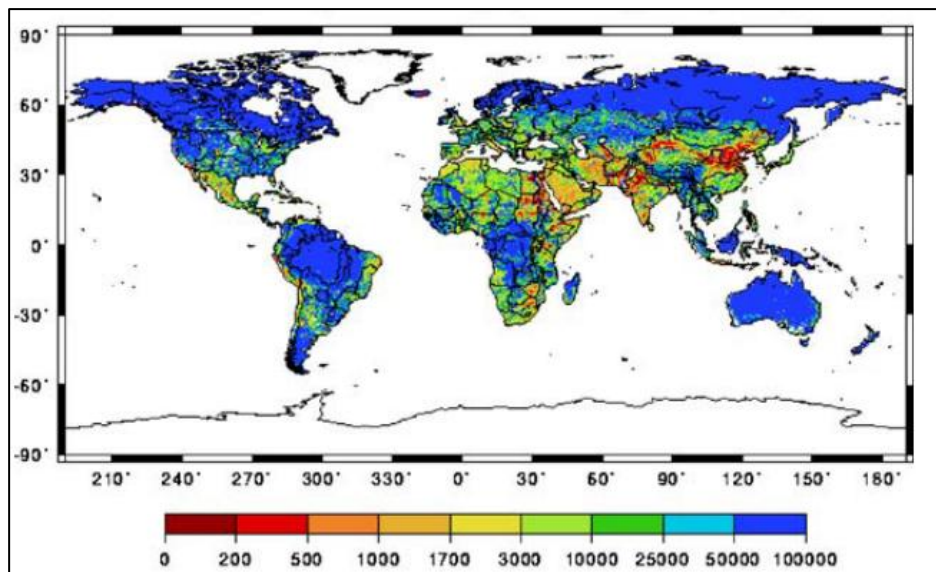


Figura 33. Escasez hídrica en el caso de escorrentías locales, exógenas e intercambio de agua virtual.
Fuente: [30]

Esto no es del todo bueno, ya que en muchas ocasiones zonas con cierto estrés basan sus actividades en producir productos intensivos en agua agotando sus reservas hídricas y poniendo en riesgo su situación en el medio o corto plazo.

Como se ha observado el estrés hídrico es un problema que se sufre en muchas zonas del mundo y que debería de considerarse en todas las actividades hidointensivas. La producción de hidrógeno no es excepción ya que se pueden necesitar grandes cantidades de agua para su producción como se tratará en el **apartado Necesidad de generar un modelo**, en el que se verá cuanto se consume y se compara con el resto de centrales.

Aun así, ya ha advertido IRENA que las zonas en las que se pretende generar hidrógeno presentan escasez de agua y que esto no se está teniendo en cuenta a la hora de desarrollar los proyectos [31]. Por lo general se proyectan en estas zonas ya que hay grandes incidencias solares por lo que los precios de la energía para la producción son mucho más baratos. En las **Figura 34** se observa las zonas donde se proyectan centrales de hidrógeno frente al índice de escasez por uso de agua en todo el mundo.

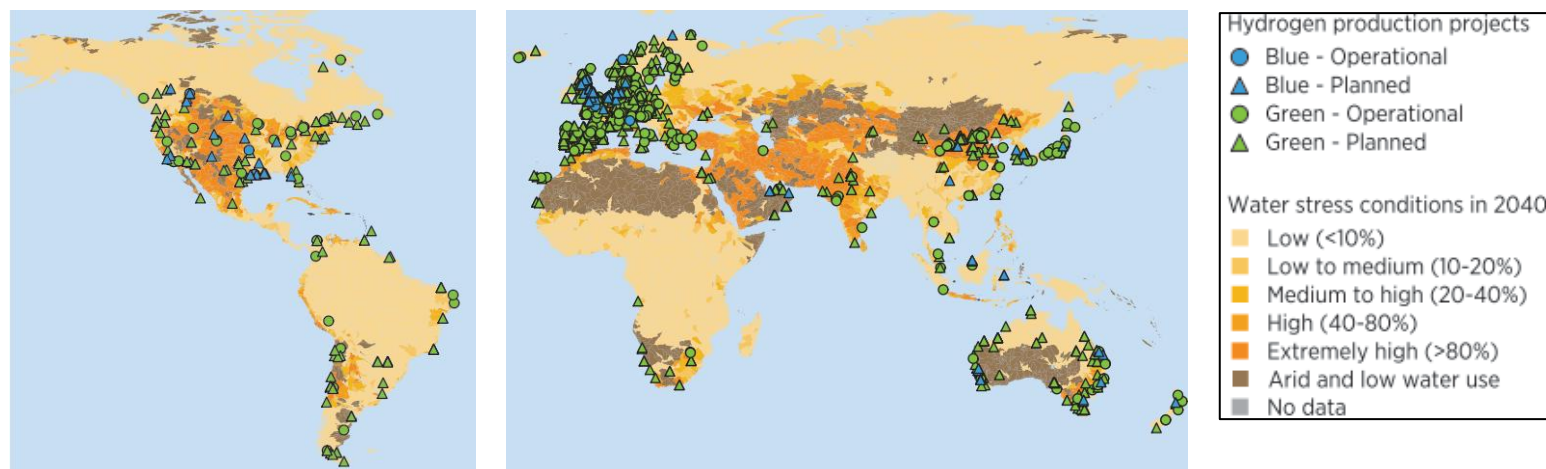


Figura 34. Proyectos de hidrógeno en mapa de estrés hídrico Fuente:[31]

3.2. Estado hídrico español

La península ibérica se presenta como un macizo montañoso en el extremo sur de Europa. Esta actúa como una barrera natural entre el océano Atlántico y el mar Mediterráneo. La posición geográfica influye en su clima y en la distribución del agua dentro de ella. Las borrascas atlánticas se desvían hacia el norte, impidiendo que penetren en el interior. Esto provoca un fuerte contraste pluviométrico, que da lugar a una clara división entre la España húmeda (norte y noroeste) y la España seca (centro, este y sur). Este desequilibrio hídrico se refleja en las escorrentías con el 75% de ellas fluyendo al Atlántico y el resto al Mediterráneo. Además, cuando estas borrascas adentran en la península suelen presentarse como lluvias torrenciales que causan severos daños en la zona.

A diferencia de los grandes ríos europeos, con caudales constantes y cursos regulares, los ríos españoles tienen un comportamiento irregular. Después de nacer en las montañas atraviesan zonas secas que apenas reciben aportes, lo que hace que su caudal disminuya notablemente. El coeficiente de irregularidad, que mide esta variabilidad, es mucho mayor en España que en el resto de Europa y también se presenta una diferencia entre la vertiente cantábrica siendo del 2-3, la Meseta de 9-12 y aún más elevada en el sur [32].

Esta variabilidad hídrica tanto espacial como temporal ha supuesto desde siempre un gran reto para la península exigiendo grandes esfuerzos en infraestructuras hidráulicas y sistemas de gestión para continuar con el desarrollo socioeconómico. Por ello, España dispone de más de 1100 grandes presas y una capacidad de embalse

de 61000 hm³ pudiendo aprovechar un 30% de los recursos hídricos sobre el 7% que se podría utilizar sin estas infraestructuras [33].

La demanda de agua se divide en tres grupos en función del uso: industrial, abastecimiento y agrario. Como se observa en la **Figura 35** la mayor parte se destina al agrario seguido del abastecimiento y por último el industrial. Hay que matizar que esta figura hace referencia al consumo consuntivo, es decir, agua que se consume y no se devuelve de forma que los porcentajes podrían variar si se trata de extracciones.

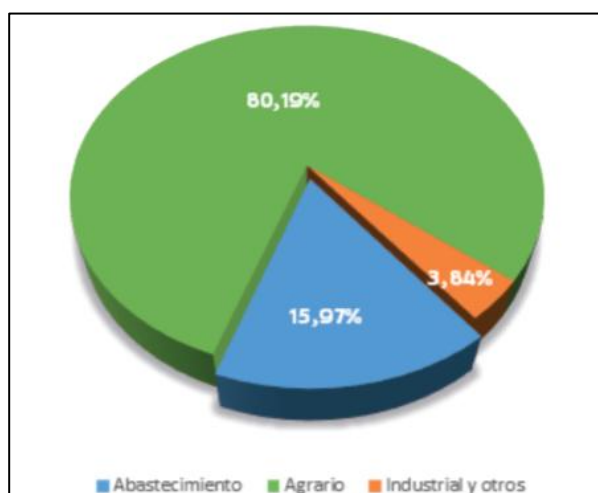


Figura 35. Estimación de demanda para los usos consuntivos en España. Fuente: [33]

Este consumo varía su proporción dependiendo de las actividades que realiza cada región. En la **Figura 36** se puede observar zonas que basan más su actividad en la agricultura (sur) y zonas más industrializadas o con mayor sector de servicios (norte).

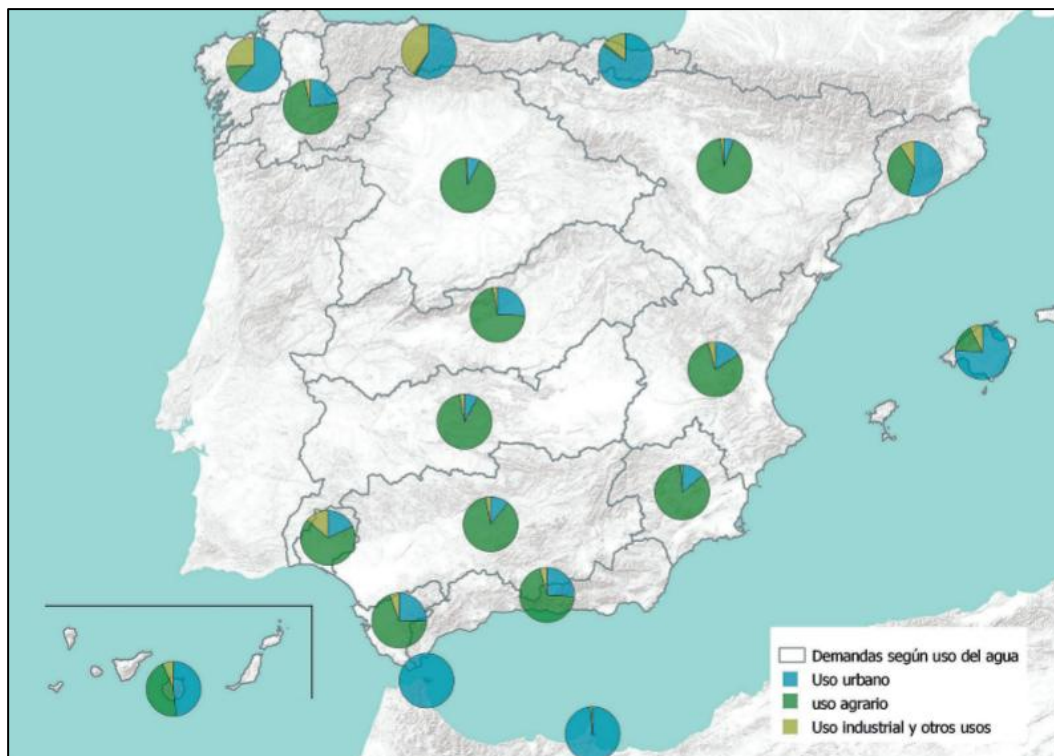


Figura 36. Estimación de demanda para los usos consuntivos en diferentes zonas de España. Fuente: [33]

Para abastecer dicho consumo existen cinco fuentes principales: superficial (escorrentías locales), subterránea, reutilización, desalación y transferencias (escorrentías exógenas). En la **Figura 37** se indican los porcentajes de cada una de estas fuentes y se distinguen las fuentes principales como la superficial y la subterránea.

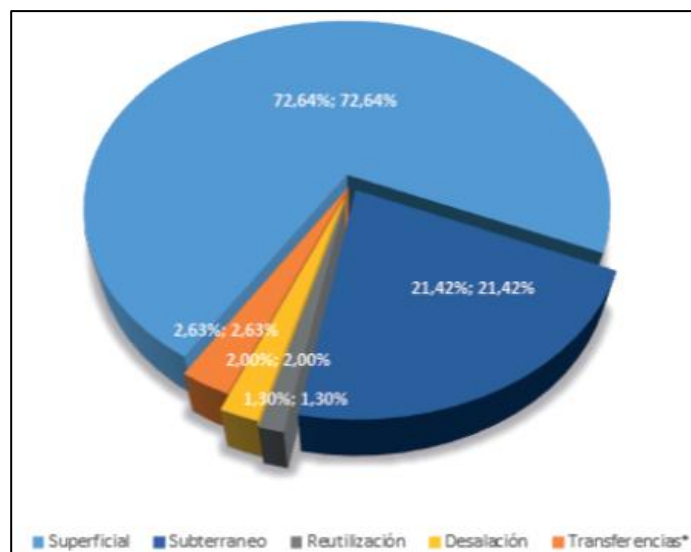


Figura 37. Estimación de demanda para los usos consuntivos en diferentes zonas de España. Fuente: [33]

Este ‘mix’ de abastecimiento de demanda podría variar con el tiempo, en primer lugar, por la alta variabilidad pluviométrica que se ha comentado con anterioridad y en segundo lugar por el cambio climático. A pesar de que en general, a nivel mundial el cambio climático a corto plazo aumentará las precipitaciones [29], pero no de forma homogénea y controlada sino a base de lluvias torrenciales y riadas destructivas, en el caso de España se esperan sequías más duraderas y con posibles efectos de desertificación del territorio [34]. En la **Figura 38** se observa la variación hasta la fecha de las escorrentías y las futuras previsiones del Centro de Estudios Hidrográficos. Se distingue una disminución de estas, lo que a nivel general puede ser asequible, pero a nivel local puede dar lugar a la severa escasez de agua.

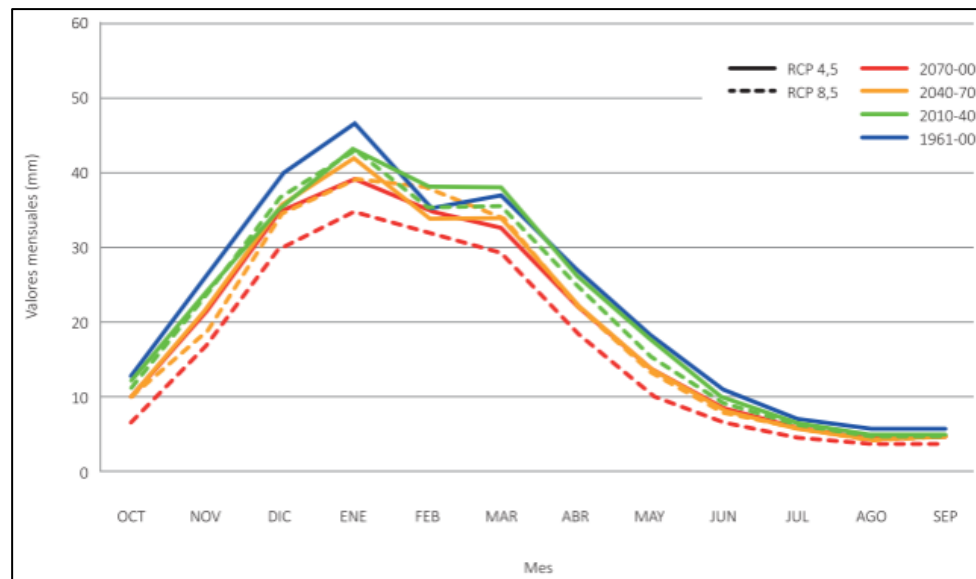


Figura 38. Estimación de demanda para los usos consuntivos en diferentes zonas de España. Fuente: [33]

Esto generará que la escasez hídrica se extienda a lo largo de España desde sureste a noroeste a lo largo del tiempo, las **Figuras 39, 40 y 41** representan un mapa que se zonifica por los índices de estrés hídrico, en este caso en base al uso del agua, proporcionado por el 'World Resources Institute'.

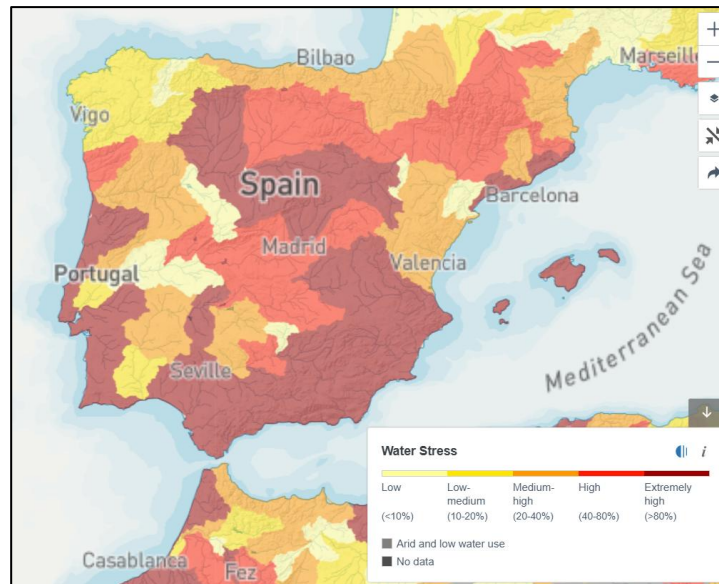


Figura 39. Situación de estrés hídrico en España en 2025. Fuente:[35]

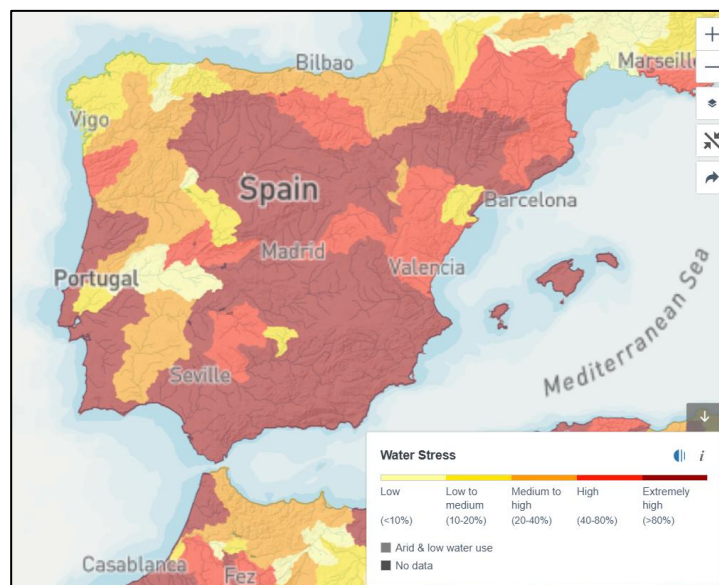


Figura 40. Situación de estrés hídrico en España en 2030. Fuente:[35]

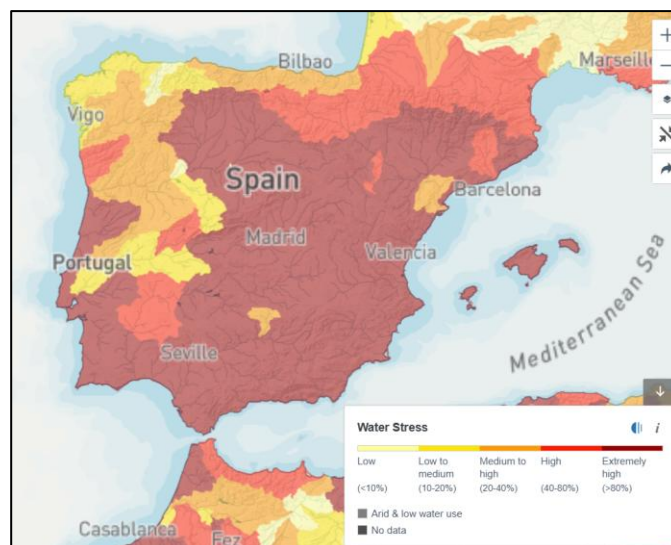


Figura 41. Situación de estrés hídrico en España en 2050. Fuente:[35]

Las opciones para sobrellevar la escasez son sobre todo las aguas subterráneas y la desalación, pero ambas presentan las siguientes desventajas:

- Agua subterránea: los ciclos de reposición de este recurso son extremadamente lentos pudiendo alcanzar tiempos de cientos de años [29]. Esto ocasiona que solo son una solución a corto plazo y que además una mala gestión de estos recursos puede llevar a conflictos sociales ya que algunas pequeñas poblaciones subsisten sosteniblemente de este recurso, pero la cuenca hidrográfica llega a la necesidad de requerirles sin un buen análisis de la situación del pozo o acuífero o casos de extracciones ilegales como en el caso de Doñana para cultivos de regadío perjudicando el entorno natural y a cientos de especies [36]. Otro gran problema que se presenta es la subida del nivel del mar. Muchas zonas con sequía se encuentran al sur y al este de España en las zonas costeras y extraen agua de diferentes pozos para subsistir. Debido al cambio climático los niveles del mar subirán (ahora nos encontramos en la fase en la que el nivel del mar ha subido en mayor medida por la expansión que sufre el agua que ya hay en el mar por el calentamiento de la propia) y con ello el agua salada penetrará en los acuíferos de costeros amenazando la disponibilidad de agua dulce [37].
- Agua desalada: se presenta como una gran solución para el suministro de agua de abastecimiento, y se ha implantado en algunas zonas especialmente como Murcia, pero presenta dos grandes dificultades. La

primera son los costes, tanto de producción como de distribución. Presenta grandes consumos energéticos para el bombeo del agua marina hasta la desaladora y para su proceso de desalación más posteriormente su distribución a la demanda. Además, tiene un gran impacto ambiental ya que un desecho es la salmuera que son aguas con grandes concentraciones de sal que al ser devueltas aumentan en gran medida la salinidad local afectando a la biodiversidad de la zona. También los productos químicos para limpiar las membranas son bastante tóxicos. Por lo que a pesar de ser una buena solución para la demanda doméstica hay que medir con cautela en que cantidades se instala.

Sumado a esta disminución de los recursos hídricos disponibles se encuentra el aumento de la agricultura, tanto por el aumento de tierras irrigadas como se observa en la **Figura 42** como en una tendencia de cambio de cultivo de secano a regadío. Esto se distingue en el Censo agrario de 2020 [38], en la que se observa el descenso de los pastos permanentes y el aumento de los cultivos leñosos (disminuyendo los cítricos y aumentando los subtropicales) y de los invernaderos hasta en un tercio de su producción. Uno de los motivos de estos cambios es la demanda ya que España es el sexto importador mundial de comida y el segundo de Europa [14]. Aquí se presenta el problema que se ha mencionado anteriormente con el agua virtual, un país que presenta problemas de escasez exporta su agua en productos hidointensivos en vez de gestionar sus recursos sosteniblemente.

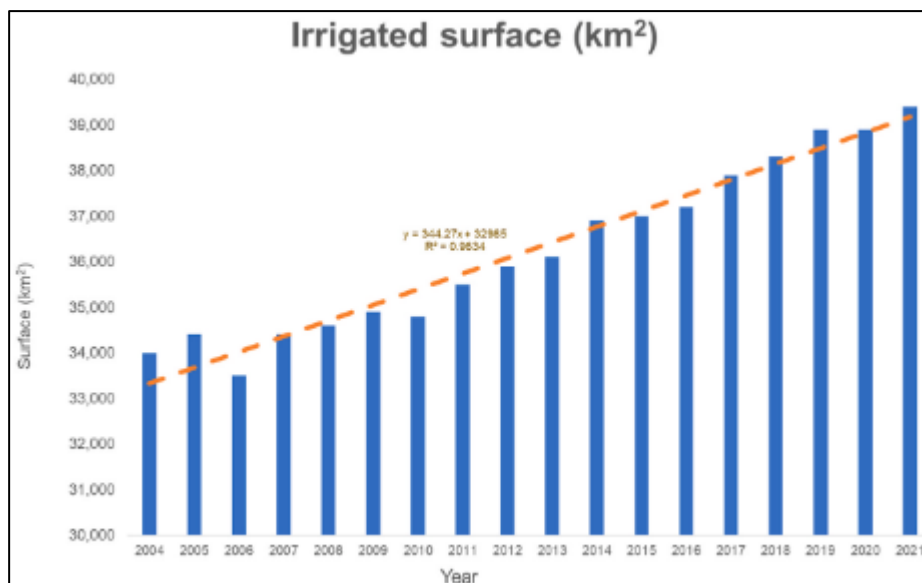


Figura 42. Aumento de la superficie irrigada en España. Fuente:[14]

3.3. Necesidad de generar un modelo

Gracias a todo lo que se ha mencionado anteriormente, es comprensible que junto al desarrollo de todo tipo de industria debe haber una gestión de los recursos hídricos y especialmente en zonas tensionadas con su disponibilidad. Los proyectos de hidrógeno no son una excepción y como ya se explicó en el **apartado Generalidades del estado hídrico** IRENA ha avisado que es un factor que no se está teniendo en cuenta [31]. En primer lugar, porque los precios de la electricidad en dichas zonas son bajos y en segundo lugar porque todavía existe un desconocimiento de cuáles son los consumos reales, cuanto se puede devolver y en qué condiciones.

España no es una excepción, esta es una gran apuesta para ser uno de los principales productores y exportadores de hidrógeno en Europa, eso gracias a la gran disponibilidad de fuentes renovables y baratas que presenta el territorio. Como se muestra en la **Figura 43**, en España hay una gran incidencia solar frente a otros territorios europeos.

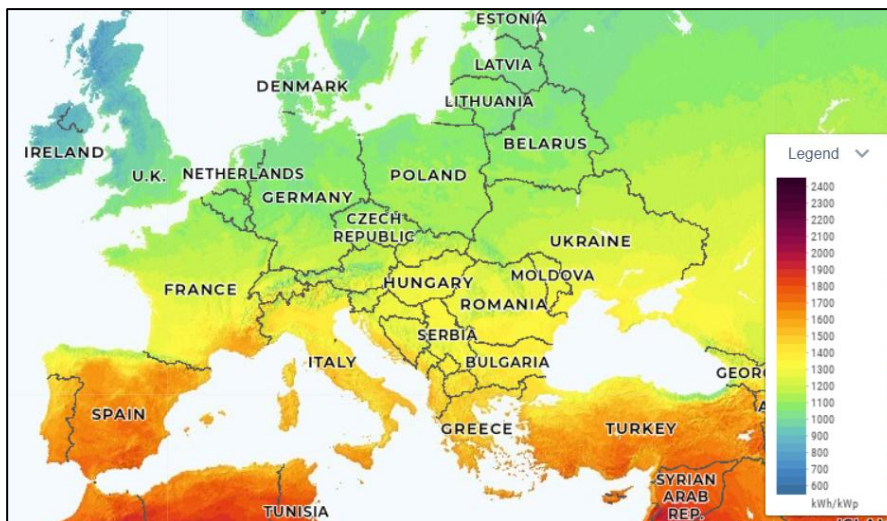


Figura 43. Incidencia solar en Europa. Fuente: [39]

Lo que, como también se ha mencionado anteriormente, viene asociado a situaciones de estrés hídrico como se observa en la anterior **Figura 41** del **apartado Estado hídrico español**. De forma que si solapamos donde se pretenden desarrollar proyectos de producción de hidrógeno frente a las zonas hídricamente tensionadas se llega a la **Figura 44**, en la que se observa que muchas de ellas se encuentran en zonas con de alto a extremo riesgo en 2040.

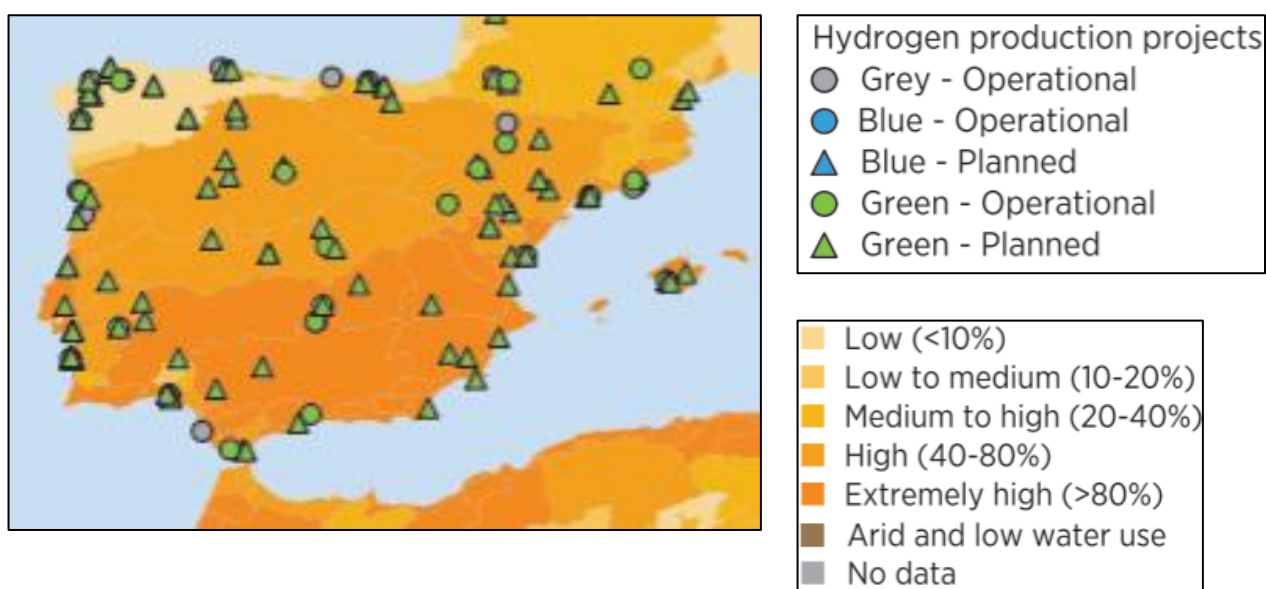


Figura 44. Proyectos de hidrógeno frente situación de escasez hídrica en 2040. Fuente: [31]

Esto lleva a la necesidad de tener que cuidar esa agua virtual que se pretende exportar en forma de hidrógeno, ya que como se indica en el **apartado Planes y visiones futuras para 2030** se instalará una potencia de 4 GW de los que se exportarán a Europa en gran medida, sumándose al aumento del consumo de la agricultura y la progresiva situación de sequía que se desarrollará en la península.

Estequiométricamente el proceso de la electrólisis requiere $8,94 \text{ l}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{kg}_{\text{H}_2}$ (25°C). Pero en la realidad este no es el consumo porque son necesarios otros procesos que consumen agua para producir el gas.

Las cantidades necesarias varían dependiendo de la calidad de la propia. En el caso del hidrógeno verde son necesarios 17,2 litros en el caso de que el agua sea de origen superficial o subterránea y 28,6 litros si es marina. Este consumo es el total de los procesos que necesitan agua para su producción, no solo la electrólisis, sino también el pretratamiento necesario del agua que se electrolizará, ya que hay que desionizar el agua según unos estándares normativos [40]. Posteriormente el consumo de la electrólisis a la par de los intercambiadores de calor y finalmente su purificación para conseguir purezas de gas hidrógeno de hasta el 99,9%. En la **Figura 45** se muestra una infografía del proceso sin la purificación para una calidad de agua media entre superficial y marina.

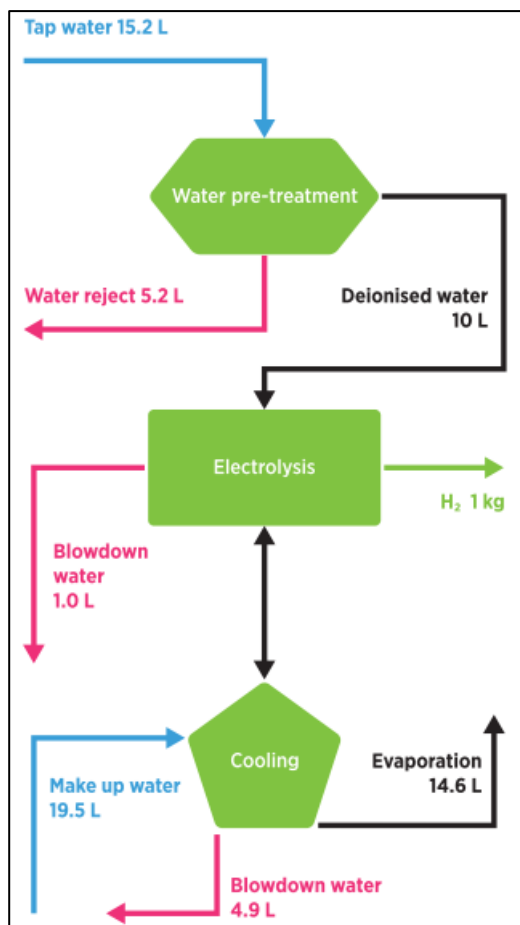


Figura 45. Infografía de consumo de agua de los procesos para la producción de hidrógeno verde. Fuente: [31]

Existen diferentes procesos de producción para el hidrógeno como se explicaron en el **apartado Producción**, cada uno de ellos en base a los diferentes métodos, o temperaturas de refrigeración que tienen diferentes consumos de agua, en la **Figura 46** se resumen. La calidad de agua utilizada es del tipo calidad de grifo. En la figura se observa que los métodos más demandantes son los convencionales con captura de CO₂, el segundo puesto lo consiguen los mismos, pero sin los métodos de captura y los menos demandantes son las tecnologías PEM y alcalinas, es decir, la producción renovable. Lo que significa que un cambio de los métodos de producción convencionales a las alternativas renovables llevaría a un consumo más eficiente de los recursos hídricos.

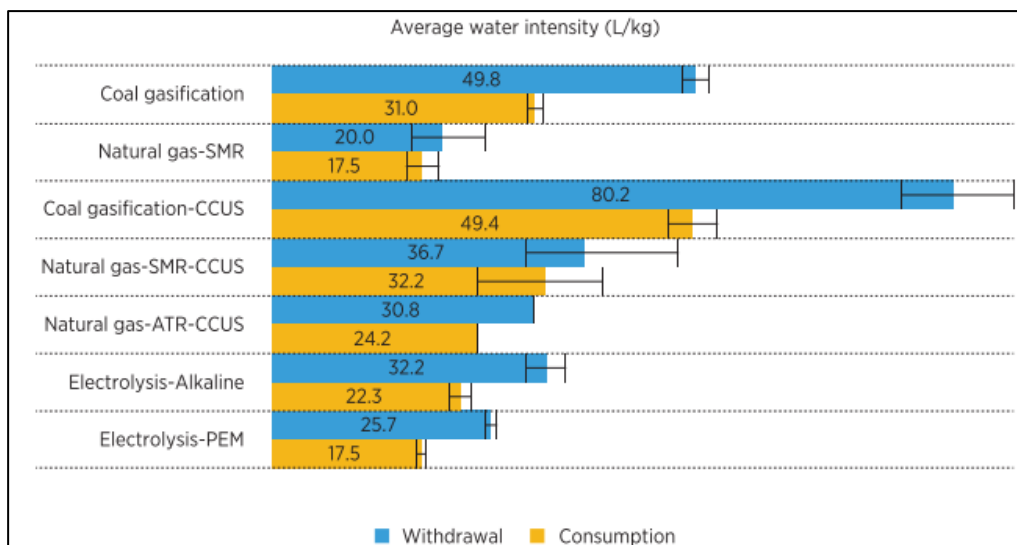


Figura 46. Consumo y extracción de agua para los diferentes métodos de producción de hidrógeno.
Fuente:[31]

Todo lo mencionado nos hace plantearnos si realmente la producción de hidrógeno no conviene en la península. Por lo que es necesario hacer una comparación con el resto de demanda para evaluar si es un consumo justo y aporta beneficios al sistema. Para plantear esta situación se comparará con otras fuentes de generación tradicionales como las térmicas, ciclos combinados, nuclear, solar de concentración frente a la producción de energía renovable solar y fotovoltaica sumándole los costos hídricos asociados a la conversión de potencia-gas (se despreciará la posible recuperación de agua en la reconversión gas-potencia). No se ha considerado una buena comparación con otros sectores como la agricultura o la doméstica por los siguientes motivos:

- Diferentes repercusiones en las actividades socioeconómicas.
- Fuentes, tratamientos y fiabilidad de suministro frente a la doméstica no equivalentes.
- La intensidad de consumo por superficie es extremadamente diferente frente a la agraria ya que estas reducen el caudal durante kilómetros y las industrias en unos pocos cientos de metros, que como se ha visto con anterioridad puede presentar grandes problemas aguas abajo hasta que se inyecten nuevos afluentes.
- La calidad del agua residual y los procesos de depuración son muy diferentes. En numerosas ocasiones la industria se ha vuelto envuelta en protestas debido a la incertidumbre de la verdadera calidad de las aguas devueltas, como en el caso de la fábrica de celulosa en Galicia [41]. En el

caso de la producción de hidrógeno con tecnología PEM se está estudiando la calidad de agua después de su paso por los PFSA [42]. Además, especialmente en el caso de las centrales, se debe gestionar las temperaturas a las que se vuelven a inyectar al afluente.

En la **Figura 47** se observa una comparativa de las tecnologías de producción sumándole a las renovables el consumo de la conversión mediante tecnología PEM, desde una calidad de agua de grifo. El estudio de J Macknick [43] analiza una muestra de los consumos de diferentes generadores de Estados Unidos, dividiéndolos también en base a su método de refrigeración. Para establecer el consumo sumado a la fotovoltaica y la eólica se han seguido los cálculos de las **Ecuaciones 22, 23 y 24** junto a los datos de la **Tabla 13**. De forma que se obtienen 140 galones/MWh y sumados al consumo renovable se representan con la línea rosa.

Tabla 13. Datos para la determinación de galones de agua por MWh de hidrógeno

Datos
$1 \text{ galón} = 3.785 \text{ litros}$
$1 \text{ kgH}_2 = 33.33 \text{ kWh}$
$1 \text{ kgH}_2 = 17.5 \text{ litros}$

$$\frac{1 \text{ kg H}_2}{33.33 \text{ kWh}} \cdot \frac{1000 \text{ kWh}}{\text{MWh}} = 30 \frac{\text{kg H}_2}{\text{MWh}} \quad \text{Ec. (22)}$$

$$30 \frac{\text{kg H}_2}{\text{MWh}} \cdot 17.5 \frac{\text{l}_{\text{H}_2\text{O}}}{\text{kg H}_2} = 525 \frac{\text{l}_{\text{H}_2\text{O}}}{\text{MWh}} \quad \text{Ec. (23)}$$

$$525 \frac{\text{l}_{\text{H}_2\text{O}}}{\text{MWh}} \cdot \frac{1 \text{ gal}_{\text{H}_2\text{O}}}{3.785 \text{ l}_{\text{H}_2\text{O}}} = 140 \frac{\text{gal}_{\text{H}_2\text{O}}}{\text{MWh}} \quad \text{Ec. (24)}$$

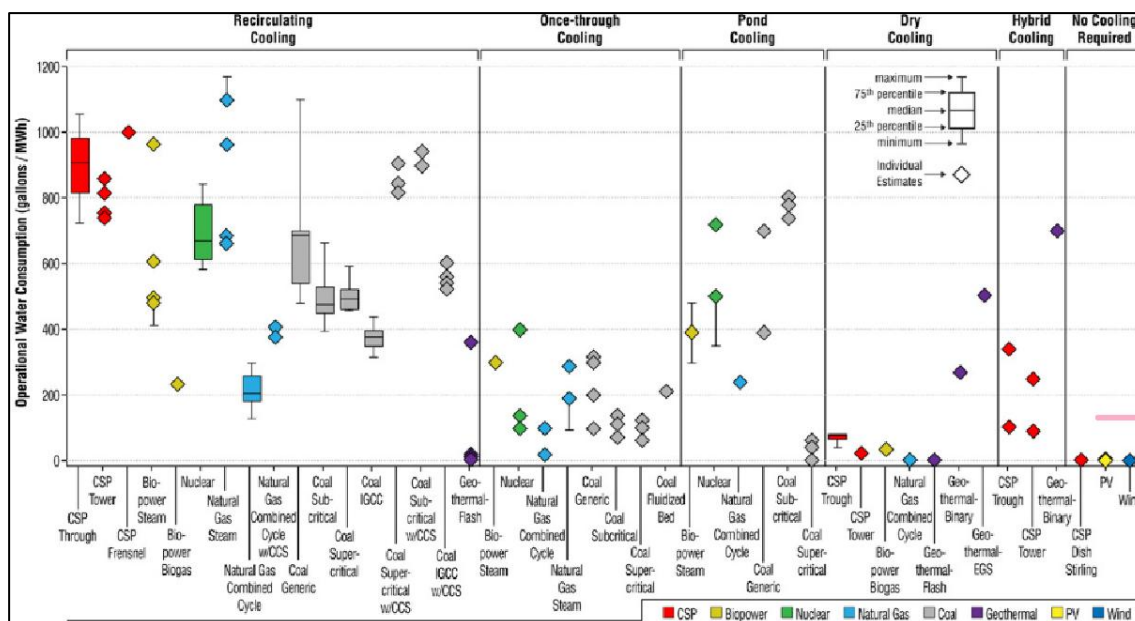


Figura 47. Consumo de agua de los diferentes generadores. Fuente: [43]

Se observa que este método de producción de potencia es muy eficiente en cuanto al consumo de agua puesto que el resto de tecnologías independientemente del método de refrigeración son mayores o iguales al consumo del hidrógeno verde. Esto se debe principalmente a que la fotovoltaica y la eólica apenas consumen agua, solamente en algunos procesos de mantenimiento. Sería de utilidad analizar no solo el consumo de agua durante operación sino también para la producción de esta tecnología ya que tanto para los minerales críticos como para los paneles de silicio se necesitan grandes cantidades de agua.

Por último, hay que aclarar que esos son los consumos medidos antes de 2012, pero debido al cambio climático estos pueden aumentar ya que la temperatura de los cuerpos de agua está aumentando. El principal elemento de consumo de agua en la generación es en los intercambiadores como bien se aprecia en la **Figura 47**, por lo que ligeras variaciones en la temperatura del refrigerante de entrada pueden afectar tanto al rendimiento de la central como al consumo de agua [44].

Por lo que queda en evidencia que debido a la sensibilidad que presenta el recurso del agua en los proyectos para la generación de hidrógeno es necesario el desarrollo de modelos certeros para su correcta gestión. Además de su necesidad para gestionar los recursos hídricos, a nivel técnico es también un factor determinante ya que afecta tanto a la operación del dispositivo como a su durabilidad, pero esto se mencionará



en el ***apartado Efectos de la gestión del agua en el electrolizador*** debido a que antes se debe tener unos ciertos conocimientos sobre el modelado y comportamiento de los electrolizadores PEM.

4. Electrolizadores PEM

4.1. Generalidades

En este apartado se van a abarcar los componentes básicos de un electrolizador y se estudiará el marco teórico básico que lo conforma.

4.1.1. Elementos constructivos

Los dispositivos PEM consisten en diferentes capas ensambladas en serie con el fin de convertir el agua en hidrógeno o viceversa. El electrolito sólido a diferencia de los dispositivos alcalinos consiste en un polímero conductor de Nafion y en sus extremos se sitúan los electrodos porosos cubiertos con el catalizador, que normalmente es de platino. Esta estructura simple se conoce como 'MEA', del inglés 'Membrane Electrode Assembly'.

Esta unidad ya puede realizar la electrólisis, pero en general se conectan en serie varias de estas MEAs. Para ello se utilizan las placas bipolares que se encargaran tanto de conectar eléctricamente dichos ensamblajes, de abastecer o retirar de las superficies anódicas y catódicas los reactivos o los productos y de la refrigeración del dispositivo. Por lo tanto, al conjunto de MEA y placas unidas se le conoce como celda y a la unión de varias de estas mediante marcos y juntas de sellado se conoce como pila, en la **Figura 48** se observa el ensamblaje.

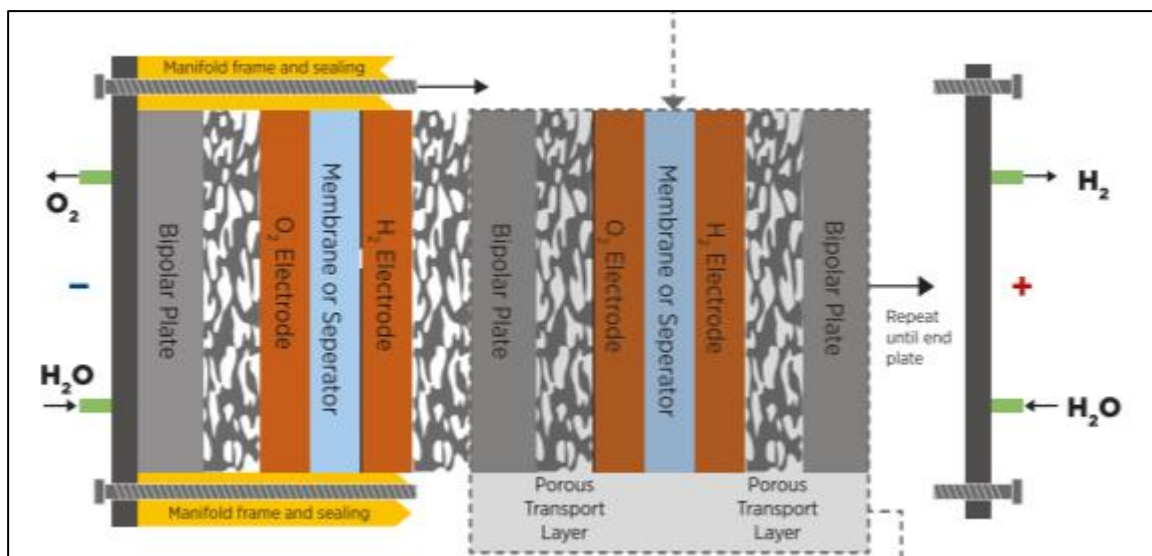


Figura 48. Celda de dispositivo PEM. Fuente: [45]

Una gran ventaja que presentan estos dispositivos son sus bajas temperaturas de operación pudiendo de esta forma operar rápidamente y por lo tanto siendo ideales para aplicaciones transitorias o en el caso de usos estacionarios de ofrecer rápidas puestas en marcha y elevadas pendientes de variación de potencia para, por ejemplo, afrontar las variaciones de flujos de potencias de las renovables.

En los siguientes apartados se describirá más a fondo cada uno de los componentes del ensamblaje.

4.1.1.1. Membrana

Como se ha mencionado anteriormente el electrolito de esta tipología se basa en un ionómero conductor sólido en forma de membrana porosa. El material más extendido es el Nafion, al que se le asigna un nombre en función de su espesor. En la **Tabla 14** se resumen los diferentes algunos tipos de Nafion. En el caso de N112 y N212 varía su peso específico pasando de 0.91 meq/g a 0.92 meq/g, el resto de Nafion tiene 0.91 meq/g. El peso específico indica cuantos grupos de SO_3^- hay disponibles para interactuar con los H^+ .

Tabla 14. Diferentes tipos de Nafion

Nombre	Espesor [μm]
--------	---------------------------

<i>Nafion 117 o N1100</i>	183
<i>Nafion 112</i>	51
<i>Nafion 212</i>	51
<i>Nafion 115</i>	127
<i>Nafion 1110</i>	254
<i>Nafion 211</i>	25

Además, del Nafion se han probado otros compuestos como el polibenzimidazol o polietercetonas para tratar de mejorar las conductividades, pero al final se ha continuado con el Nafion.

El proceso de formado del ionómero comienza con la perfluoración del etileno. Consiste en la sustitución de los elementos de hidrógeno por flúor, pasando del compuesto del polietileno de la **Figura 49** al politetrafluoroetileno de la **Figura 50**. Finalmente al politetrafluoroetileno o teflón se sulfona añadiendo a la cadena grupos de ácido sulfónico HSO_3 . En la **Figura 51** se observa la estructura del Nafion o ácido perfluorosulfónico.

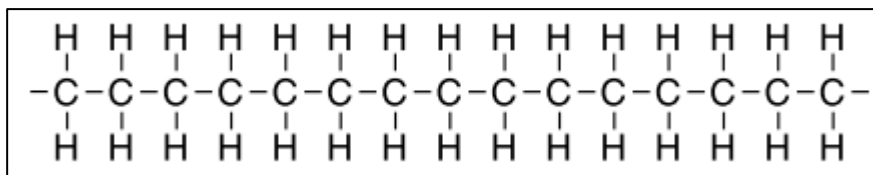


Figura 49. Polietileno.

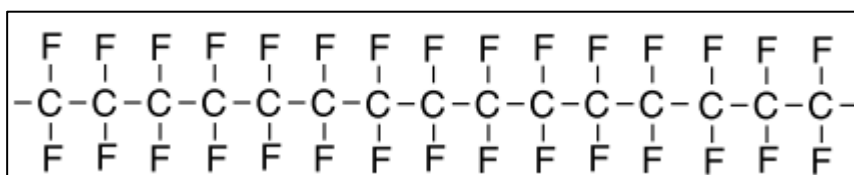


Figura 50. Politetrafluoroetileno.

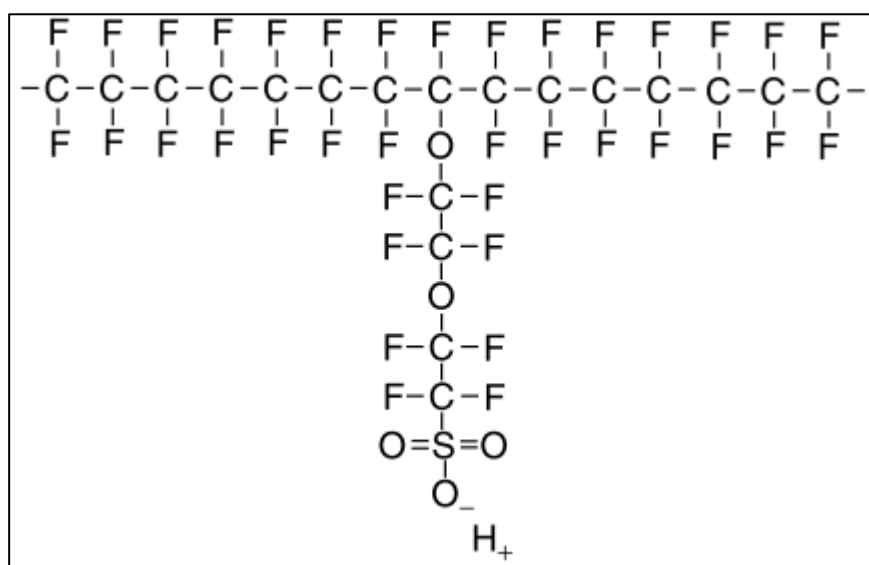


Figura 51. Nafion.

Mediante este proceso, se ha logrado modificar el polietileno (un material con alta resistencia química y mecánica) para dotarlo de dos propiedades clave para su función en la membrana.

La primera es la incorporación de grupos derivados del PTFE, que le confieren una alta hidrofobicidad, facilitando así la evacuación del agua y evitando la inundación de los canales dentro de la membrana. En contraste, la segunda característica consiste en la introducción de grupos ácido sulfónico, los cuales son altamente hidrofílicos y atraen agua, creando regiones capaces de absorber grandes cantidades de esta.

Aunque esta dualidad (hidrofóbico e hidrofílico) pueda parecer contradictoria, es precisamente esta combinación la que permite optimizar el transporte de protones (H^+) a través de la membrana, manteniendo un equilibrio adecuado entre retención de agua y conducción iónica.

Existen dos mecanismos principales para el transporte de protones en la membrana:

- Transporte vehicular: el protón se mueve unido a la molécula de agua formando moléculas de ion hidronio (H_3O^+), transportándose físicamente a través de los canales acuosos formados en la membrana. Es un protónico movimiento lento en comparación con el siguiente. Este destaca en membranas con baja y media hidratación. En la **Figura 52** se observa el mecanismo.

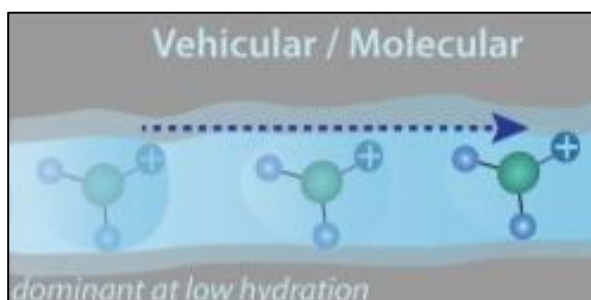


Figura 52. Transporte vehicular. Fuente: [46]

- Mecanismo de Grotthuss: El protón viaja saltando de entre moléculas de agua, es decir, se transfiere a través de reorganizaciones estructurales de la red de agua sin que la carga recorra largas distancias. Es un mecanismo que desplaza el ion rápidamente y se da en estados de hidratación altos en la membrana, porque en estados bajos de hidratación las moléculas de agua se encuentran fuertemente asociadas a los grupos de SO_3^- por lo que las reorganizaciones son lentas. En la **Figura 53** se observa.

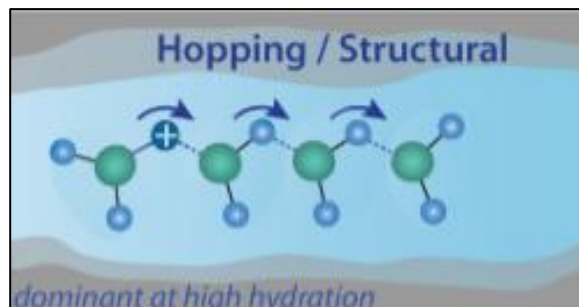


Figura 53. Mecanismo de Grotthuss o de salto. Fuente: [46]

4.1.1.2. Electrodos

Los electrodos son los encargados de la recolección o transmisión de la corriente eléctrica en las reacciones electroquímicas, actuando como ánodo y cátodo. Por lo general, este elemento se divide en dos capas, la capa catalítica y la capa de difusión del gas. Se ha comentado que esta división es general, porque existen soluciones tecnológicas que combinan ambas capas o combinan la capa catalítica con la membrana de PTFA. Además, el electrodo del ánodo y del cátodo han sido idénticos durante mucho tiempo, pero en las últimas soluciones tecnológicas son diferentes para adaptarse en mayor medida a la reacción o de oxidación o de reducción.

Comenzando por la capa colindante a la membrana polimérica se encuentra la zona catalítica. Esta consiste en un catalizador como el platino, rutenio o iridio adherido a una formación metálica o de carbono. Esta parte del electrodo es la que da lugar a la reacción gracias al catalizador. Este reduce el sobrepotencial necesario para que la reacción ocurra y reduciendo así las pérdidas por activación que son las que se dan en la superficie de la membrana a bajas densidades de corriente. Esto se mide con lo que se conoce como intensidad de intercambio, que es una de las variables de la ecuación de Tafel que se observa en la **Ecuación 25**.

$$\Delta V_{act} = A \ln \frac{i}{i_0} \quad \text{Ec. (25)}$$

- ΔV_{act} : Sobretensión o pérdidas por activación [V]
- A : Constante electroquímica [V]
- i : Densidad de corriente [A/cm^2]
- i_0 : Densidad de corriente de intercambio [A/cm^2]

La intensidad de intercambio es el factor más determinante de la ecuación ya que puede variar en ordenes de magnitud dependiendo del material utilizado como catalizador, en la **Tabla 15** se recogen algunos valores de la intensidad. Este valor no es igual en el ánodo y en el cátodo, ya que como se ha comentado depende de la reacción. En el ánodo el sobrepotencial es prácticamente despreciable frente al del cátodo debido a que la intensidad de intercambio puede llegar a ser hasta 105 veces menor. Gracias a esto son posibles las reducciones de catalizador en el ánodo o cambios a catalizadores más baratos y disponibles.

Tabla 15. Intensidad de intercambio en diferentes catalizadores. Fuente: [13]

Catalizado <i>r</i>	i_0 [A/cm ²]
Plomo	$2.5 \cdot 10^{-13}$
Zinc	$3 \cdot 10^{-11}$
Plata	$4 \cdot 10^{-7}$
Níquel	$6 \cdot 10^{-6}$
Platino	$5 \cdot 10^{-4}$
Paladio	$4 \cdot 10^{-3}$

Debido a esta variable el material a utilizar en el catalizador es sumamente importante y a pesar de que desde los primeros dispositivos PEM se ha reducido desde 28 mg/cm² hasta cerca de 0.2 mg/cm² gracias a grandes avances en la distribución homogénea y en partículas mucho más pequeñas a lo largo de la capa, la extracción de dichas materias debe ser estrictamente analizada tanto para asegurar una cadena de suministro fiable como para que la extracción se realice en buenas condiciones sociales y ambientales. En la **Figura 54** se observan de donde provienen actualmente los materiales críticos para la elaboración de electrolizadores, destacando que muchos de ellos provienen de regiones con condiciones socioeconómicas vulnerables y entornos geopolíticamente inestables.

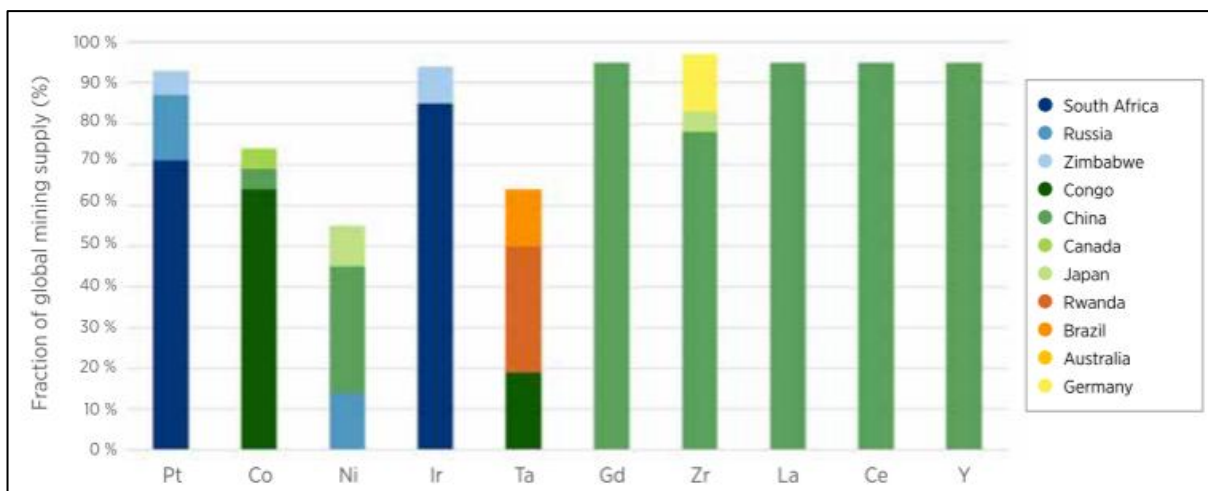


Figura 54. Origen de materias críticas para dispositivos PEM. Fuente: [45]

A continuación de esta capa se encuentra la capa de difusión, a través de esta el agua o el hidrógeno se desplaza desde la membrana hasta el exterior. Sus funciones principales son evacuar el agua para evitar inundaciones, conectar eléctricamente la membrana y la placa bipolar y aportar una estructura sólida al catalizador. Puede estar formada en una sola capa o en dos capas de forma que la diferencia entre ambas es el tamaño de los poros y se utiliza para la gestión de la transferencia de agua.

Para la formación de electrodo primero se une el catalizador, en el caso que se va a comentar platino, a polvos un poco más grandes de carbono. El resultado final queda como se indica en la **Figura 55**.

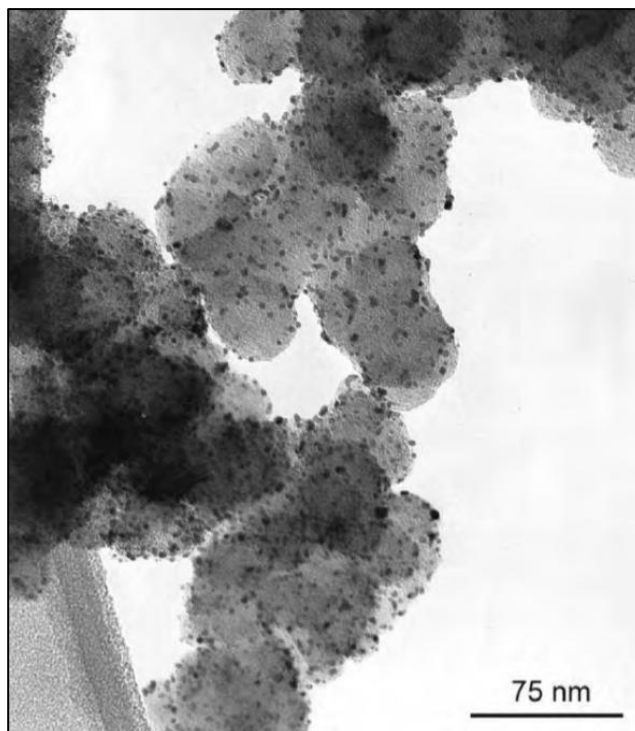


Figura 55. Mezcla de carbono y platino. Fuente: [13]

Después de esto existen dos procesos principales que llevan al mismo resultado:

- La mezcla de polvo de carbono con el catalizador se fija a papel de carbono mediante diferentes técnicas y se le añade PTFE para mejorar la regulación del agua y proporcionar un contacto trifásico con el agua (agua-PTFE-catalizador). El papel de carbono actuará como capa de difusión del gas. Finalmente se adhiere al PTFA mediante procesos de sumergido en ácido sulfúrico, calentamiento y secado.
- En este caso en lugar de añadir el polvo a la tela de carbono se añade directamente sobre la membrana de Nafion mediante métodos de laminación, pulverización o impresión. A continuación, se le añade la tela de carbono a modo de capa de difusión.

Este tipo de electrodo se a pesar de ser utilizable en el ánodo, debido a las bajas sobretensiones se optan por otras alternativas como pueden ser los electrodos metálicos porosos recubiertos. Estos suelen estar recubiertos con óxidos como el RuO_2 , IrO_2 o el TiO_2 para favorecer la reacción catalítica o ser base a titanio y estar

recubierto de platino. En estos casos se añade catalizador a la superficie del Nafion. En la **Figura 56** se observa un ejemplo de ánodo y cátodo diferentes.

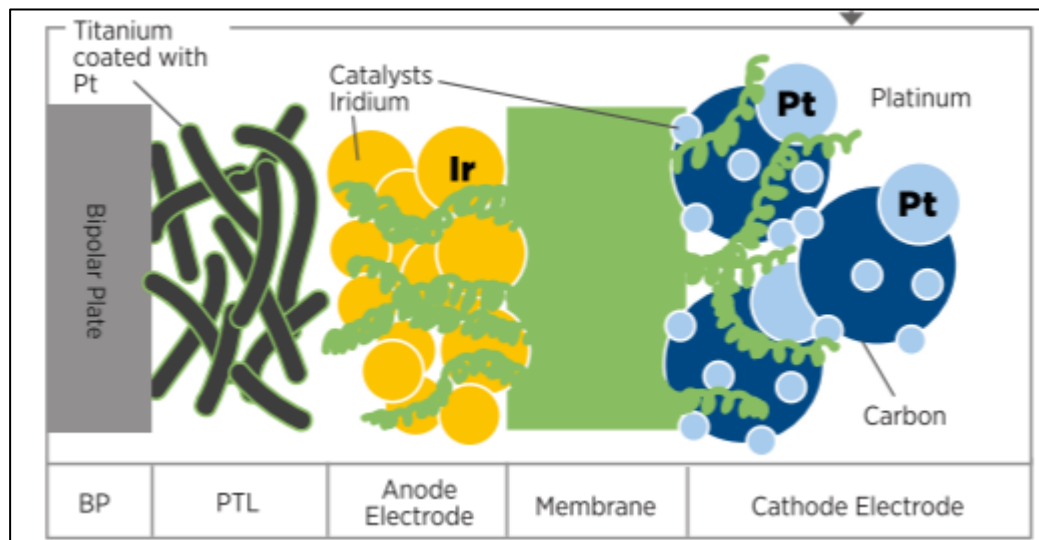


Figura 56. MEA con ánodo y cátodo diferentes. Fuente: [45]

Cuando se trata de una única celda no es necesario añadir elementos externos ya que los electrodos están directamente conectados al circuito y las entradas y salidas de los reactivos son directas a la capa difusiva del electrodo. Pero no es usual el funcionamiento de una sola celda ya que tiene poca área y no es posible agrandarla a partir de cierto tamaño por limitaciones mecánicas. Por ello se conectan en paralelo varias unidades para operar. Esta conexión se realiza mediante las placas bipolares, que conectan el cátodo de una celda con el ánodo de su contigua. Además de la utilidad eléctrica tienen otras funciones como el abastecimiento de agua en el ánodo y la retirada del gas en el cátodo a la vez de regular la temperatura de las celdas.

La morfología de estas a pesar de tener diferentes diseños para regular los flujos entrantes y salientes consiste en placas metálicas o de algún material en base a carbono con canales no pasantes impresos por una o ambas superficies de la placa. Los canales de cada cara pueden tener funciones diferentes, en primer lugar, el diseño de los canales de la cara en contacto con el electrodo tiene la función de distribuir y retirar los reactivos homogéneamente y evitar la acumulación de impurezas. En cambio, la cara opuesta es la encargada de transportar el refrigerante que extraerá el calor de la celda. Para conectar dos celdas se puede hacer de dos formas, la primera situando una sola placa con canales en ambos lados distribuyendo por un lado los reactivos y por otro los productos, y la segunda uniendo una con ranuras por un solo

lado y otra por ambos lados de forma que los canales entre ambas se utilicen para el paso del refrigerante. Para dispositivos a los que se suministra el agua en forma de gas menores a 1 kW se recomienda aire como refrigerante, de ahí hasta 5 kW depende de si por ejemplo se quiere aplicar cogeneración, en cuyo caso sería agua y a partir de aquí agua u otros refrigerantes. Si el suministro de agua es en estado líquido suele bastar como refrigerante evitando añadir canales internos entre celdas.

En la **Figura 57** se puede observar un esquema general de dos placas bipolares una con canales en una sola cara y otra con canales en ambas caras.

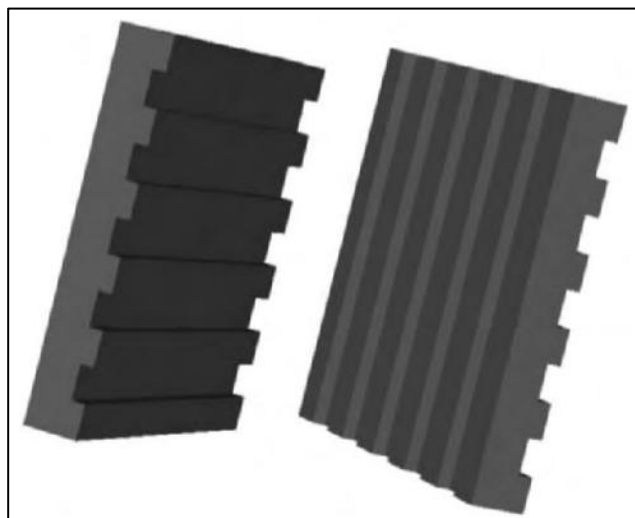


Figura 57. Esquema de las placas bipolares. Fuente: [13]

Existen varios tipos de diseños de los canales en los que los expertos no se ponen de acuerdo en cual es mejor. Con dichos diseños se busca en la cara de expuesta a los electrodos cuatro objetivos principales:

- Distribución o homogénea de los productos para minimizar la polarización. La polarización de la superficie ocurre cuando hay zonas que reaccionan menos que otras debido a la falta de reactivo, esto lleva a que se originen diferencias de potencial en la propia superficie que provocan ineficiencias y pérdidas.
- Evitar la acumulación de impurezas en los canales. La acumulación de impurezas puede dar lugar a la generación de puntos de nucleación donde la corrosión aumenta o a la propia obstrucción del canal generando zonas sin flujo.

- Mantener una presión suficiente para arrastrar los reactivos y el agua excedente. Para la retirada del gas reactivo es necesaria poca diferencia de presión, pero esta debe mantener la suficiente como para vencer la tensión superficial del agua y retirarla evitando posibles inundaciones en el cátodo o en el ánodo en caso de suministrarse en agua en forma de gas.
- Evitar caídas de presión altas para reducir las necesidades de bombeo. Todas las caídas de presión que se generen en las placas debe vencerlas el equipo de bombeo lo que supone un mayor consumo.

Para lograr dichos objetivos se han diseñado tres tipologías de ranuras principalmente:

- Paralelas. Son las que se ven en la **Figuras 58 y 59**. En cuanto a mantener caídas de presión bajas son muy buena solución, pero presentan problemas para retirar impurezas ya que en vez de aumentar la presión en el canal el flujo busca otros canales por los que transmitirse. Existe una variante de esta configuración en red que se observa en la **Figura 59** que, aunque resuelve que el flujo llegue a todas las zonas, aunque haya canales obstaculizados siguen sin poder retirar las impurezas. Además, se presenta como una muy buena alternativa para la distribución homogénea.



Figura 58. Placas en paralelo. Fuente: [13]

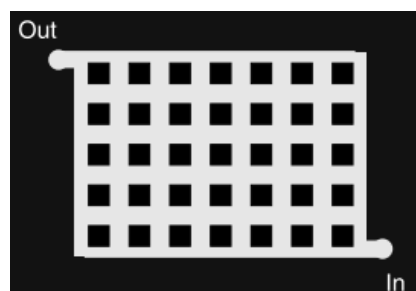


Figura 59. Placas en red. Fuente: [13]

- Serpentinadas. Se observa en las **Figuras 60 y 61**. Este caso es el contrario al anterior, tiene muy buena capacidad para eliminar impurezas puesto que existe un único canal por el que transcurrir de modo que el aumento de presión terminaría evacuando la impureza. Pero en cambio al ser un recorrido tan largo genera grandes caídas de presión y un reparto menos homogéneo. Para solucionar estos problemas se aplican varias serpentinadas en paralelo como se aprecia en la **Figura 61**.



Figura 60. Placas en única serpentina. Fuente: [13]

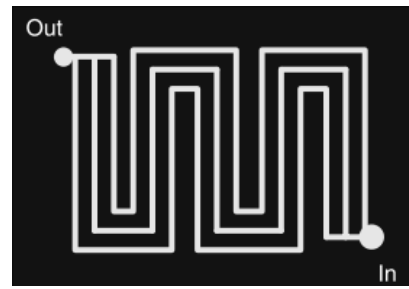


Figura 61. Placas en serpentinillas en paralelo. Fuente: [13]

- Interdigitadas. Se observa en la **Figura 62**. Este diseño a pesar de ser parecido al paralelo destaca en que ambos orificios son o de salida o de entra, de forma que se obliga al flujo a pasar al por la membrana como única vía. Este diseño esta especialmente pensado para evitar inundaciones ya que es muy eficaz para retirar el agua, a la vez que tiene asociadas bajas caídas de presión. Pero como desventaja tiene la incapacidad de eliminar las impurezas. Este solo se podría aplicar en pilas de combustible ya que es necesario desechar el oxígeno del ánodo en un electrolizador.

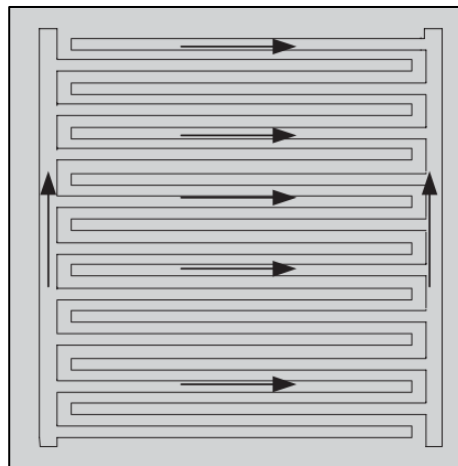


Figura 62. Placa interdigitada. Fuente: [47]

Los materiales usados debido a las múltiples funciones tienen que cumplir con los siguientes requisitos:

- Buena conductividad eléctrica para reducir las pérdidas óhmicas.
- Buena conductividad térmica para evacuar el calor de la celda.

- No puede tener permeabilidad a los gases para evitar fugas.
- Al encontrarse en un entorno tan corrosivo debe de tener buena resistencia a este.
- Mecánicamente estable, de forma que sea rígido y lo menos frágil posible.
- Lo más ligero posible ya que es la parte más voluminosa de la pila.
- Mecanizados rápidos y económicos.

Para cumplir dichos requisitos destacan dos tipologías los materiales en base al carbono y los metales. En el caso de los materiales en base a carbono puede ser directamente con grafeno o con mezclas de carbono y polímeros. El grafeno por sí solo presenta varias desventajas como una elevada porosidad, procesos complejos de mecanizado y una alta fragilidad que dificultaría los montajes. Al elaborar mezclas con polímeros se resuelven los problemas de fragilidad, porosidad y mecanizado. El mecanizado pasa a poder realizarse mediante diferentes métodos como el prensado o la inyección. Los materiales en base a carbono son muy ventajosos por su baja corrosión y densidad.

Por otro lado, se fabrican las placas bipolares mediante metales recubiertos, usualmente titanio o acero inoxidable. Tienen la ventaja de buenas características metálicas, mayores conductividades tanto eléctricas como térmicas, baja porosidad y procesos de mecanizado maduros. Su principal problema radica en la corrosión teniendo que aplicar materiales costosos como el grafito, paladio o platino. Además, estos recubrimientos a su vez generan problemas de microgrietas en el recubrimiento o diferentes coeficientes de expansión térmica.

Por todo lo comentado anteriormente, las placas bipolares son el elemento que más peso económico tiene sobre el conjunto, a diferencia del catalizador como se piensa en general. En la **Figura 63** se observa el desglose de costos de un electrolizador PEM de 1 MW tanto para el dispositivo como para sus equipos auxiliares y se distingue que las placas son la parte más costosa. A pesar de esto se espera que tenga un buen potencial para reducir sus costos.

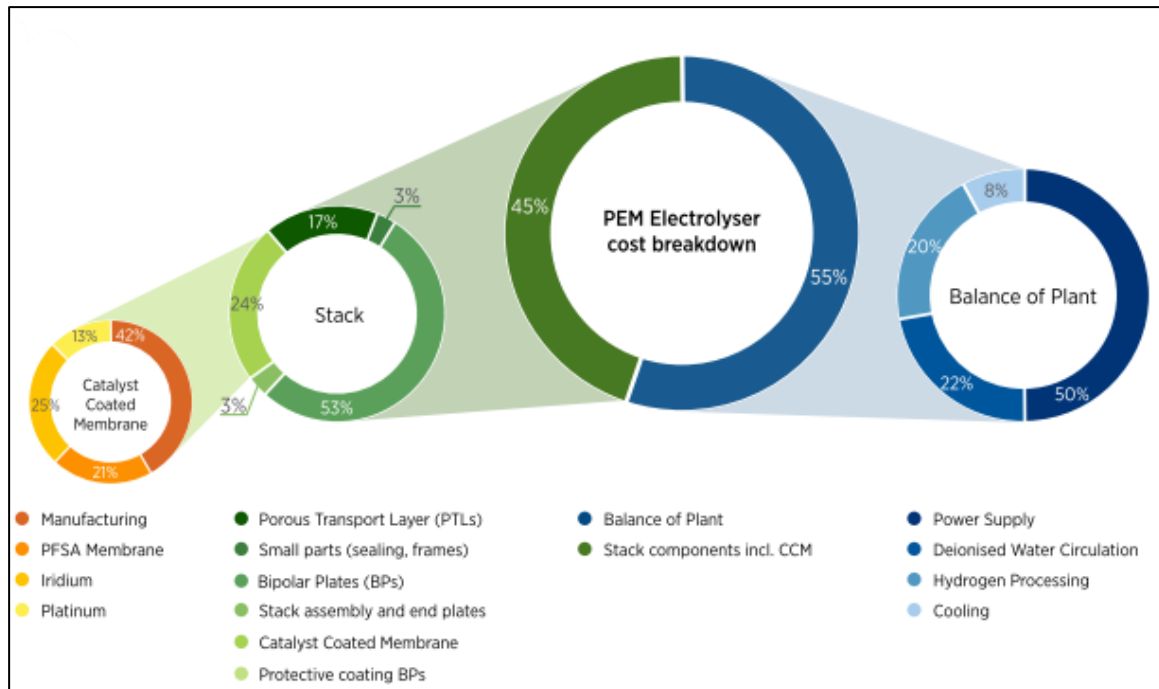


Figura 63. Desglose de costos de un electrolizador PEM de 1 MW. Fuente: [45]

4.1.1.3. Equipos externos

Hasta ahora solo se han comentado los elementos dentro del propio electrolizador, pero no solo estos son necesarios para el desarrollo de la operación. En la **Figura 64** se observan los diferentes equipos externos necesarios, que por cuestión de evitar el largo desarrollo que tiene cada uno solo se comentarán brevemente. En el caso de la figura podría haber variado si se suministrara el agua en forma de gas con lo cual se necesitaría adicionalmente un humidificador y posiblemente un intercambiador para refrigerar la unidad electrolizadora.

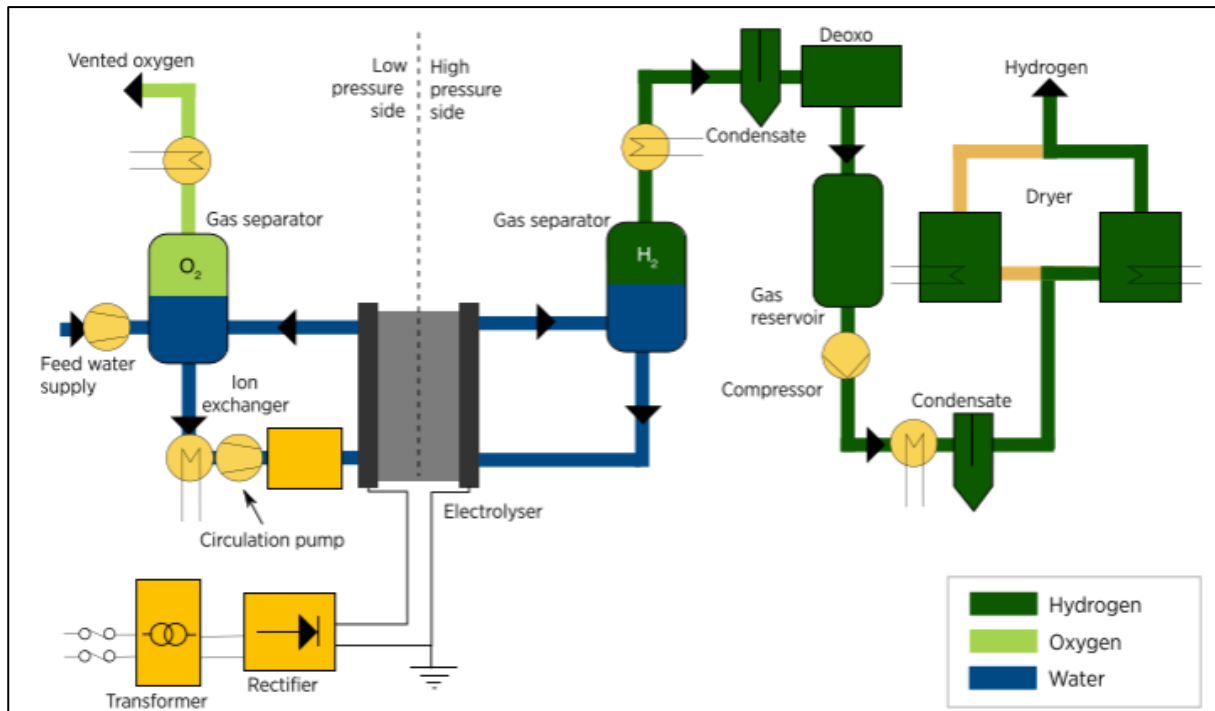


Figura 64. Planta para un electrolizador PEM. Fuente: [45]

Zona de baja presión:

- Bomba de circulación de agua: Mantiene la circulación del agua en la zona del ánodo permitiendo la evacuación del oxígeno.
- Tanque de separación de agua y oxígeno: El oxígeno producido en la reacción es separado del agua que recirculará.
- Válvula de venteo: Al llegar a cierta presión en el tanque de separación abre para liberar el oxígeno.
- Desionizador: El agua necesaria para el uso en electrolizadores es de un alto grado de pureza [40], esto se consigue mediante el intercambio de los iones sueltos en el agua (calcio, sodio, sulfatos, etc.) por iones de hidrógeno e hidroxilo contenidos en las resinas del dispositivo que posteriormente forman agua pura.
- Intercambiadores para recuperar calor: Recuperan pérdidas térmicas para utilizarles en el balance de planta.

Aparamenta eléctrica:

- Equipos de transformación: Ajustan la tensión a la necesaria a la entrada del rectificador.
- Rectificadores: Transforma la corriente alterna de la red a la continua necesaria en el electrolizador. Actualmente se están llevando a cabo investigaciones que sugieren mejores rendimientos y capacidad de operación para la continua pulsante [48].
- Puesta a tierra: Las partes metálicas del dispositivo se deben conectar a tierra y además de ello se deberán instalar las correspondientes protecciones de la instalación eléctrica.

Zona de alta presión:

- Tanque de separación de agua e hidrógeno: El hidrógeno producido se separa del agua para ser procesado.
- Condensador: Elimina excesos de agua en forma de gas.
- Dexoxigenador: Mediante una reacción catalítica en base a platino o paladio se hace reaccionar el oxígeno con hidrógeno para formar agua.
- Tanques de almacenamiento: Se almacena el hidrógeno antes de su compresión.
- Compresores: Eleva la presión para su posterior almacenamiento y transporte. Esto se ha explicado en el **apartado Almacenamiento**.
- Secadores: Para dar purezas cercanas al 99.999 % se utiliza finalmente un secador que suele funcionar con membranas de adsorción como alúmina activada o sílica gel.

4.1.2. Funcionamiento básico

Uno de los valores más característicos usados para definir una celda es el OCV, del inglés '*Open Circuit Voltage*'. Este parámetro representa la diferencia de potencial que habría entre los electrodos para un proceso reversible. En la realidad este proceso tiene irreversibilidades, disminuyendo ligeramente el OCV, pero estas se comentarán más adelante a continuación se presentará como calcular este parámetro.

La energía química liberada en una reacción se conoce como la diferencia energía libre de Gibbs. La energía libre de Gibbs, al igual que la entalpía, no es una unidad que se pueda medir directamente como la temperatura o la presión, sino que mediante diferentes parámetros se determina su valor. La referencia, es decir su valor nulo, se define en condiciones normales (25 °C, 1 atm) y para un elemento en estado puro. De

forma que en la **Ecuación 26** se observa cómo se calcularía la energía obtenida en una reacción:

$$\Delta G_f = G_{f \text{ productos}} - G_{f \text{ reactivos}} \quad \text{Ec. (26)}$$

Aplicando a la reacción de electrólisis y expresándolo para un mol del elemento se llega a la **Ecuación 27**.

$$\Delta \bar{g}_f = \bar{g}_{f \text{ H}_2} + \frac{1}{2} \bar{g}_{f \text{ O}_2} - \bar{g}_{\text{H}_2\text{O}} \quad \text{Ec. (27)}$$

Con esto se elaboran recursos como la **Tabla 16** para disponer de los valores de la energía liberada en la reacción.

Tabla 16. Energía libre de Gibbs para la reacción $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$. Fuente: [13]

Estado	Temperatura [°C]	$\Delta \bar{g}_f$ [kJ/mol]
Líquido	25	237.2
Líquido	80	228.2
Gaseoso	80	226.1
Gaseoso	100	225.2
Gaseoso	200	220.4
Gaseoso	400	210.3
Gaseoso	600	199.6
Gaseoso	800	188.6
Gaseoso	1000	177.4

La energía de Gibbs es el trabajo que se obtiene de la reacción, por lo que la energía total de la reacción sería este más el calor producido. Como el objetivo es obtener el voltaje, se utiliza el trabajo eléctrico para igualarlo a la energía libre de Gibbs liberada. El trabajo eléctrico es el resultado de la carga por el voltaje, como se observa en la

Ecuación 28. A su vez esta carga es la carga del electrón por el número de electrones generados en la reacción, en el caso de la reacción PEM dos.

$$\Delta \bar{g}_f = \bar{g}_{f\ H_2} + \frac{1}{2} \bar{g}_{f\ O_2} - \bar{g}_{H_2O} \quad \text{Ec. (28)}$$

Por lo que igualando la energía libre de Gibbs al trabajo eléctrico se obtiene la **Ecuación 29** que define el OCV. El parámetro F representa la constante de Faraday.

$$OCV_0 = \frac{\Delta \bar{g}_f}{nF} \quad \text{Ec. (29)}$$

- F: Constante de Faraday [C]
- n: Número de electrones generados en la reacción por mol, dos en este caso
- OCV_0 : Voltaje a circuito abierto sin corrección de presión [V]
- $\Delta \bar{g}_f$: Energía libre de Gibbs [kJ]

En la expresión anterior solo afecta la temperatura y el estado para dar el valor de la energía libre de Gibbs, pero la presión y la concentración de los gases también afecta y por tanto al OCV, por lo que será necesario añadir un término que los considere. Para modelar dicho efecto se utiliza la ecuación de Nernst. Este nuevo término aplica como una corrección para el cambio de la energía de Gibbs que se produciría variando la presión, para ello se utilizan las actividades de los productos y los reactivos, es decir, la presión parcial entre la presión de referencia. Mediante el desarrollo de la ecuación original se llega a la **Ecuación 30** en la que el primer término representa el OCV y el segundo la corrección que origina el cambio de presión y concentración.

$$OCV = OCV_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{P_{H_2} \cdot P_{O_2}^{1/2}}{P_{H_2O}} \quad \text{Ec. (30)}$$

- OCV: Voltaje a circuito abierto [V]
- OCV_0 : Voltaje a circuito abierto sin corrección de presión [V]
- R: Constante de los gases ideales [kJ/mol-K]
- T: Temperatura [K]
- F: Constante de Faraday [C]
- n: Número de electrones generados en la reacción por mol, dos en este caso
- P_{H_2} : Presión parcial del hidrógeno [Pa]
- P_{O_2} : Presión parcial del oxígeno [Pa]

- P_{H_2O} : Presión parcial del agua [Pa]

Otro aspecto importante de la celda es el límite de eficiencia. Para las máquinas térmicas este límite se conoce como el límite de Carnot, y se consigue dividiendo la diferencia de temperatura entre el foco caliente y el foco frío entre el foco caliente. En cambio, para las celdas, será el resultado de la **Ecuación 31** en la que se divide la energía que pasa a trabajo eléctrico entre la total, es decir, su poder calorífico superior o inferior.

$$\eta_{max} = \frac{\Delta \bar{g}_f}{\Delta \bar{h}_f} \cdot 100\% \quad \text{Ec. (31)}$$

- $\Delta \bar{g}_f$: Diferencia de energía libre de Gibbs
- $\Delta \bar{h}_f$: Poder calorífico superior o inferior

Para determinar la eficiencia de una celda se divide el voltaje en circuito abierto obtenido en las condiciones de temperatura y presión de la celda entre el voltaje en circuito abierto obtenido con el poder calorífico, como se observa en la **Ecuación 32**. Además, se le añade un término que representa la masa que no ha reaccionado frente a la total, que se denomina coeficiente de utilización.

$$\eta = \mu \frac{OCV}{OCV_{max}} \cdot 100\% \quad \text{Ec. (32)}$$

- OCV: Voltaje de circuito abierto en condiciones de operación
- OCV_{max} : Voltaje máximo de circuito abierto (HHV = 1.48 V) o (LHV = 1.25 V)
- μ : Coeficiente de utilización

Finalmente, como se comentó al principio del apartado, lo mencionado anteriormente es considerando que las reacciones son reversibles, condición que dista de la realidad. Este proceso como todos los demás es irreversible, es decir, hay diferentes pérdidas. Esto nos lleva a que la gráfica de operación de voltaje frente a intensidad no sea horizontal o la de potencia frente a intensidad no sea lineal. En las **Figuras 65 y 66** se puede observar cómo se comportan realmente las celdas al ser operadas en lugar de mantener un voltaje constante con el aumento de la intensidad.

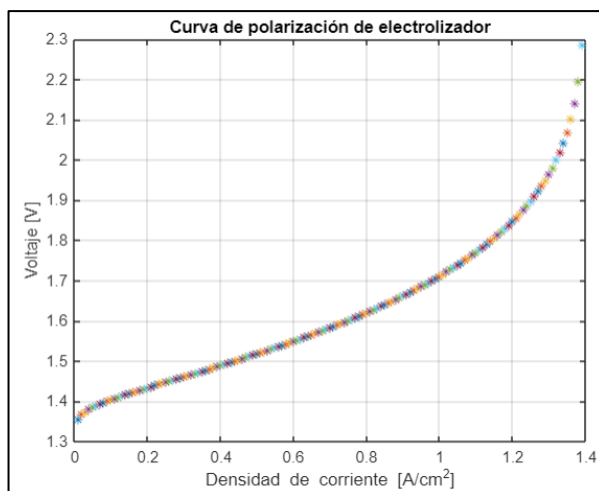


Figura 65. Curva de polarización

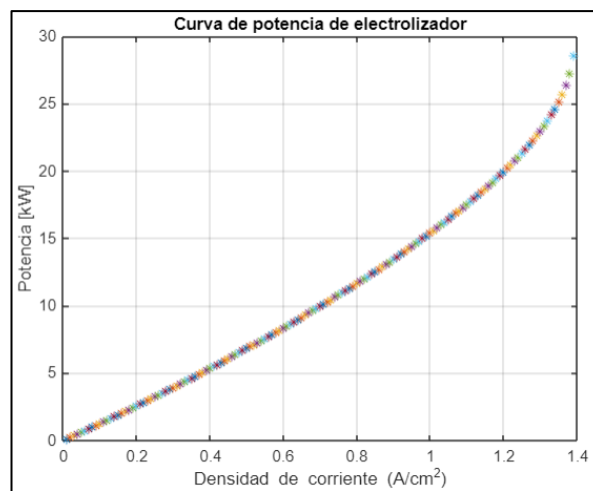


Figura 66. Curva de potencia

En la **Figura 65** se observan tres intervalos, un primero que asciende rápidamente, el segundo que asciende linealmente y un tercero en el que asciende exponencialmente. A continuación, se enumeran las causas de estas pérdidas en dichos intervalos:

- Pérdidas por activación. Ocurren al comenzar a operar el electrolizador, caracterizándose por una alta subida en un corto intervalo de densidad de corriente. Suceden debido a la lentitud de las reacciones necesitando una parte de voltaje para comenzar la reacción. Estas pérdidas se modelan con la ecuación de Tafel, que ya se ha explicado en la **Ecuación 25** y la principal solución para disminuirlas es el catalizador que facilita que tenga lugar la reacción.
- Pérdidas óhmicas. Tiene una distribución lineal porque funciona mediante la ley de Ohm, generando más pérdidas a mayor intensidad o a mayor resistencia de los componentes. Afectan todos los componentes por los que circula la corriente eléctrica, electrodos, placas bipolares y conexiones. Se reducen utilizando materiales que conduzcan mejor.
- Pérdidas por traspaso de especies. Estas pérdidas se deben al traspaso de especies como el agua o el hidrógeno desde el cátodo hasta el ánodo traduciéndose en corrientes internas que van a contraflujo de la aplicada y teniendo por ello que compensarlas.
- Pérdidas por déficit de masa o pérdida de concentración. Estas se producen a altas densidades de corriente porque no llega el suficiente producto al electrodo. En el caso de que el electrolizador se alimente mediante vapor, como

la excesiva reacción disminuye la presión parcial del agua en el gas entrante y como se ha visto en la **Ecuación 30**, el efecto de Nernst produce la caída de tensión. En el caso de que se alimente directamente mediante agua líquida la acumulación de oxígeno en el ánodo por las limitaciones físicas de retirada del producto disminuye el área efectiva lo que resulta en pérdidas de la producción.

4.1.3. Modelado del agua en la membrana

La capa del electrolizador en la que tiene mayor relevancia el agua es la membrana de Nafion. Desde que se empezaron a estudiar los mecanismos de transporte de agua en el Nafion con trabajos como los de Springer [49] o Breslau [50] en la década de los 90s y los 70s respectivamente hasta la actualidad, se han desarrollado varias tipologías de modelos que derivan de los mismos principios físicos pero que buscan diferentes soluciones ante diferentes condiciones.

Para el modelado completo de la membrana en general son necesarias las siguientes ecuaciones:

- Conservación de la masa de los diferentes elementos.
- Conservación de la cantidad de movimiento.
- Conservación de la energía.
- Transporte de iones.

Además, son necesarias otras ecuaciones para determinar los parámetros que se utilizan en estas, pero ya depende de cada caso. Para el sistema de ecuaciones que se forma las principales variables de estado son la presión, temperatura, concentración de agua y potencial eléctrico.

En este trabajo para estudiar el fenómeno de transporte de agua solo se va a desarrollar lo relativo a la conservación de la masa de agua simplificando el problema de la complejidad un modelo completo de la membrana tanto como para desarrollarlo como para resolverlo, ya que dichos sistemas suelen ser no lineales y habría que utilizar métodos numéricos como la linealización o Newton-Raphson para resolverlos.

Por lo tanto, a continuación, se explican las diferentes metodologías para modelizar el transporte de agua en la membrana.

4.1.3.1. Aspectos y conceptos comunes entre los modelos

A pesar de que cada modelo enfoca el problema con unos fenómenos de transporte diferentes, se suelen asumir ciertas condiciones generales y tienen elementos comunes. A continuación, se presentan:

- Fases del sistema: las fases representan los elementos del medio en el que se desarrolla el problema. Los sistemas en función de sus fases pueden ser de tres tipos que se resumen en la **Tabla 17**.

Tabla 17. Fases para el modelado del Nafion.

1 fase
Membrana
Líquido
Vapor
2 fases
Membrana- Líquido
3 fases
Membrana-Líquido- Vapor

- Estado estacionario: Esta condición implementa facilidades al momento de resolver el sistema ya que elimina los términos dependientes del tiempo. Esto nos permite obtener una solución que es una ‘fotografía’ del sistema, por lo que por ejemplo no se podría utilizar para trabajar datos en tiempo real. Las condiciones que permiten modelar un sistema estacionario son las siguientes. La primera es la electroneutralidad, esta condición implica que a cada SO_3^- (lugar de la carga) se adhiere un único protón. La segunda condición implica que los lugares de carga se encuentran homogéneamente distribuidos a lo largo del medio un cualquiera que sea su fase. Y por último que el número de protones que se transporta es solo uno. En la **Figura 67** se observa una infografía de cómo se verían dichas condiciones.

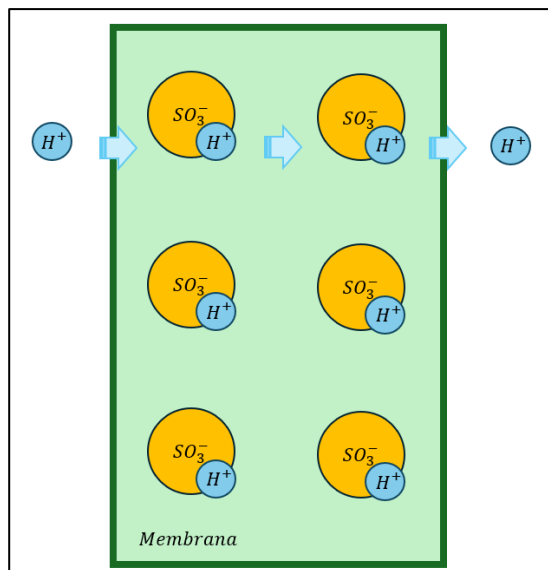


Figura 67. Condiciones para estado estacionario.

Esto además resulta que el transporte de los protones no se debe a un gradiente de concentración sino a uno de potencial. Por lo tanto, gracias a estas condiciones los términos de las **Ecuaciones 33 y 34** en la ecuación de conservación de la masa de los protones.

$$\frac{\partial c_{H^+}}{\partial t} = 0 \quad \text{Ec. (33)}$$

$$\frac{\partial c_{H^+}}{\partial x} = 0; \quad \frac{\partial c_{H^+}}{\partial y} = 0; \quad \frac{\partial c_{H^+}}{\partial z} = 0 \quad \text{Ec. (34)}$$

Como se desarrollará en el **apartado Modelos microscópicos** estas condiciones no son así realmente y en el **apartado Arrastre electrosmótico** se estudiará el estado del arte para encontrar un rango de valores a la relación agua-protones-SO₃⁻.

- Isotérmicos: Debido a los bajos espesores de la membrana (0,183 mm), se suele asumir que la temperatura se mantiene constante. Esto es especialmente acertado en modelos unidimensionales, según aumentan las dimensiones los resultados van disminuyendo su precisión porque estas ya presentar mayor tamaño y una situación de equilibrio térmico con el exterior. La diferencia de presión entre los extremos de la membrana se puede tener o no en cuenta dependiendo del tipo de modelo.

- Componentes del sistema: Los principales elementos que pueden transitar por la membrana son protones, hidrógeno gas, agua, oxígeno y en el caso de ser una pila de combustible el nitrógeno del aire. El problema de las especies que cruzan por la membrana ya se comentó en el **apartado *Funcionamiento general***, que explico que se traduce en pérdidas. A nivel de modelado se ha estudiado que las partículas de hidrógeno, oxígeno y nitrógeno apenas afectan a los resultados si se implementan en el problema. Considerar el nitrógeno y el oxígeno puede ser útil en casos como los que utilizan membranas para favorecer el traspaso de oxígeno o que el nitrógeno llegue en concentraciones mayores de las habituales para reducir la inflamabilidad del gas hidrógeno, pero por lo general estos dos elementos de desprecian. De forma que solo se modela el traspaso de los protones y del agua a través de la membrana, que en el caso de funcionar como electrolizador o como pila pueden y en el mismo flujo o a contraflujo.

Una vez se conocen estas generalidades, ya se puede enfatizar como cada modelo pretende resolver el problema.

4.1.3.2. Modelos microscópicos

Los modelos microscópicos brindan fenómenos basados en mecánicas estadísticas o dinámicas moleculares que se pueden implementar en otros modelos para obtener mejores soluciones.

Los principales fenómenos que se modelan con estos métodos respecto al transporte del agua son dos, la paradoja de Schroeder y las estructuras acuosas formadas en la membrana.

Paul von Schroeder describió en su artículo de 1903 [51] la diferencia un comportamiento en geles no habitual. A pesar de que termodinámicamente dichos geles debiesen tener capacidades de absorción equivalentes de disolvente (agua) cuando se encontraban equilibrados con agua líquida o vapor de agua, esto no es así. De aquí surgió lo que se conoce como “*La Paradoja de Schroeder*”. Hasta el día de hoy no se conoce exactamente a que se debe esto y entre los investigadores todavía no existe un consenso [52].

Viatcheslav Freger [53] presenta una solución a la paradoja en la que considera que la se debe a que no se alcanza un verdadero equilibrio, sino un cuasi-equilibrio muy dependiente del estado superficial y de su historia.

La superficie del Nafion se comporta como hidrofóbica, es decir, los grupos hidrofílicos tienden a estar hundidos por debajo de la superficie y la matriz hidrofóbica se extiende al exterior. La tensión superficial entre el vapor y el Nafion es alta, lo que favorece superficies planas y ordenadas, que conlleva micelas invertidas. Las micelas son estructuras autoensambladas formadas por moléculas anfifílicas, es decir, moléculas con una parte hidrofílica y otra hidrófuga. En la **Figura 68** se pueden observar micelas “normales” y micelas invertidas. De forma que esta estructura superficial genera una barrera energética que dificulta la reorganización de las micelas y con ello hidratación de la membrana.

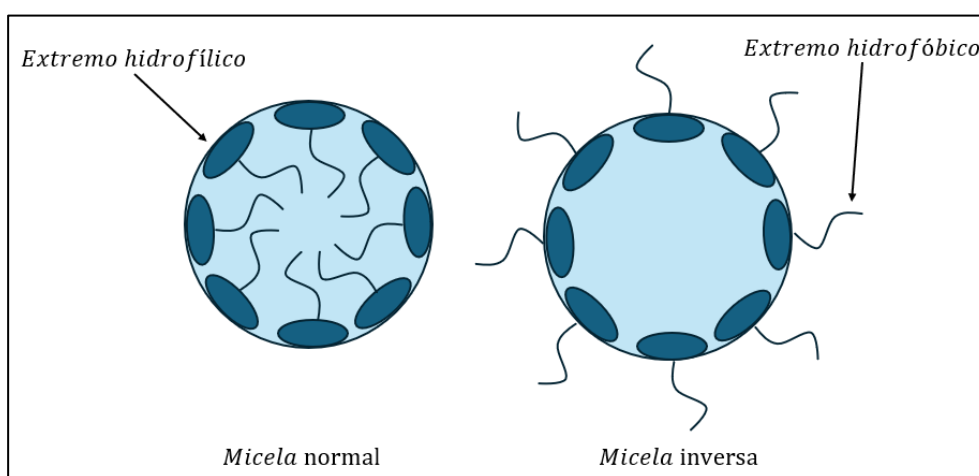


Figura 68. Tipos de micelas

En cambio, al contacto con agua líquida la tensión superficial es casi nula con lo que la superficie se reorganiza fácilmente, permitiendo la transición de micelas invertidas a micelas normales. Con ello los grupos hidrofílicos salen a la superficie y facilita la hidratación de la membrana. En la **Figura 69** se observa cómo sería la diferencia entre la membrana en contacto con vapor, en contacto con agua líquida.

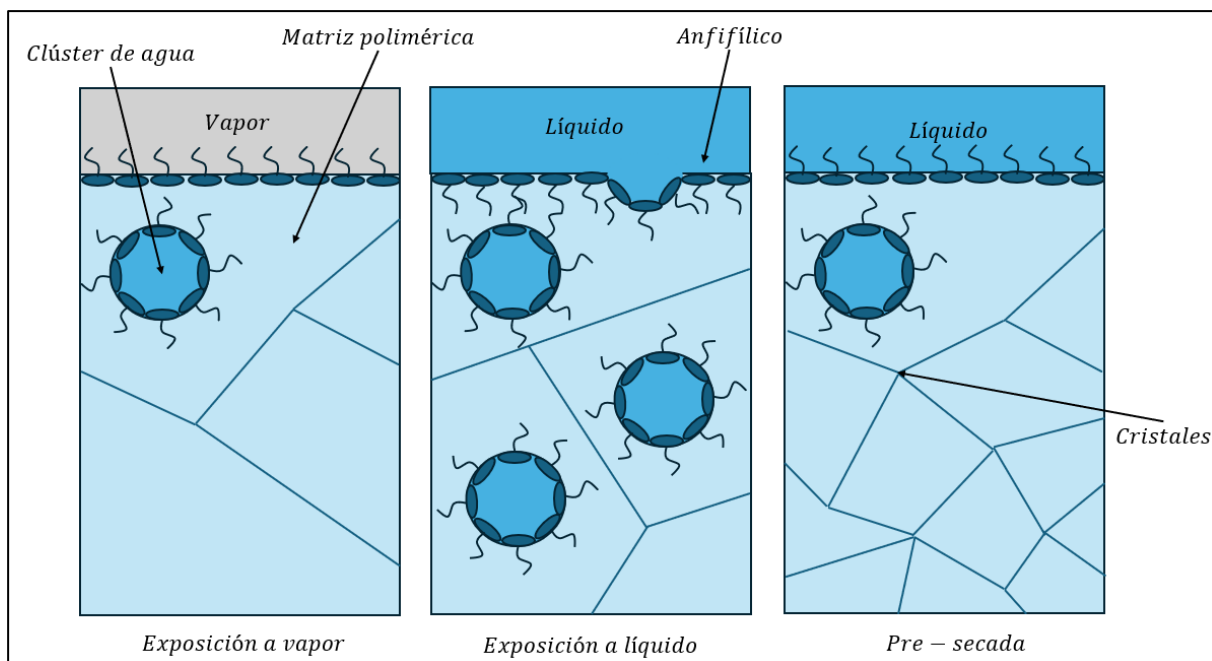


Figura 69. Morfología de la membrana ante diferentes exposiciones.

Por lo tanto, lo que impide la absorción es la velocidad de reorganización, es decir, la velocidad de transformación de micelas invertidas a normales. En la superficie esta velocidad depende de la tensión superficial, pero en el interior depende de los cristales internos que se forman. Estos se relajan muy lentamente lo que hace que las relajaciones en la matriz de Nafion sean lentas. En la **Figura 69** se observa una membrana cristalizada. De aquí deriva la importancia de los procesos a los que se ha sometido la membrana. Si se realiza el secado a la membrana, la cristalización aumenta y ralentiza los procesos de transición de micelas. Se ha reportado que puede llegar a tardar en volver a contenidos de agua previos incluso semanas.

Por otro lugar, Michael H.Eikerling y Pedro Berg [54] sugieren que la absorción resulta del equilibrio entre presiones internas a nivel de poro. En este artículo se indica que la compresión de la paradoja está mal porque se basa en conceptos erróneos de la morfología interna del Nafion. Para ello argumenta los siguientes puntos:

- Los modelos tradicionales asumen poros hidrofóbicos con ángulos de contacto mayores a 90° cuando datos SANS/SAXS muestran que son hidrofílicos. Las mediciones provienen del exterior, por lo que no tienen por qué representar los interiores.

- Las membranas son impermeables al gas, no hay espacios llenos de vapor. Esto se prueba porque tras la deshidratación los poros colapsan y porque la energía de sorción es más baja que en la superficie del agua líquida.

A cambio presenta resolución del problema basada en estudiar un modelo de poro único en nanoescala (posteriormente comenta los efectos de un conjunto de poros), que para poder aplicar diferentes condiciones de equilibrio térmico, químico y mecánico divide en cuatro regiones; región I, entorno externo líquido o gas; región II parte del poro sin protones que sirve como interfaz idealizada para facilitar el modelo matemático; región III, parte del poro cargada (con protones) equilibrando las cargas negativas con las paredes del poro; región IV, matriz polimérica elástica que rodea el poro y que se deforma con la hinchazón. El esquema se puede ver en la **Figura 70**.

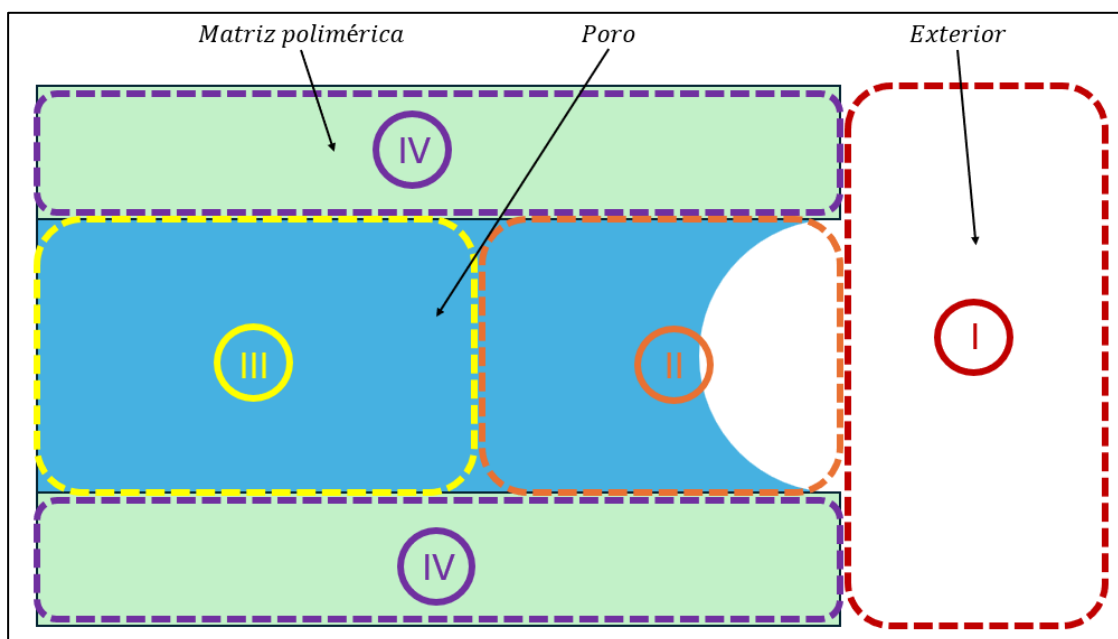


Figura 70. Zonas del poro a nanoescala

Finalmente se plantea un balance de presiones que se observa en la **Ecuación 35**. En dicha expresión aparecen tres términos la presión elástica de la matriz polimérica (cuanto mayor sea esta significa que mayor es el tamaño del poro) a la que se equilibrarán la presión del líquido y la presión osmótica. La presión osmótica es la que generan los protones y que varía con el poro al hincharse siendo fuertemente dependiente de la reorganización de los grupos ácidos.

$$P_E^{IV} = P_i^{II} + P_{osm} \quad \text{Ec. (35)}$$

Y una vez modelado el comportamiento del poro, la solución a porque se comporta diferente ante líquido que ante gas viene de que cuando el Nafion está en equilibrio con vapor la presión del agua en el poro es menor debido a la presión capilar. Si se está en contacto con vapor la presión del líquido dentro del poro es la del vapor menos la capilar como se indica en la **Ecuación 36** de Kelvin-Laplace. La presión capilar se debe a la curvatura de la interfaz entre un líquido y un gas.

$$P_i^{II} = P_g^I - P_c \text{ (Vapor)}; \quad P_i^{II} = P_l^I \text{ (Líquido)} \quad \text{Ec. (36)}$$

En cambio, si está expuesta directamente a un líquido la presión capilar se anula por la falta de una interfaz líquido-gas por lo que la presión en el interior del poro es mucho mayor. A mayor presión interior mayor tamaño del poro y a mayor tamaño mayor estado de hidratación de la membrana.

Además de la paradoja de Schroeder, como se ha comentado, los modelos microscópicos también tratan de identificar el contenido de agua de la membrana, es decir, los moles de H₂O por moles de SO₃⁻, a dicha variable se le llama λ .

La membrana seca absorbe agua para disolver los grupos ácidos, de forma que por que hueco de carga de SO₃⁻ se le adhieren grupos de H₂O. Según dicha cantidad aumenta se generan estructuras acuosas dentro de la membrana en forma de nodos y conductos que se generan y colapsan según cambia λ . En la **Figura 71** se observa este fenómeno, en la columna izquierda a una escala de poro y en la columna derecha a una escala de conjunto de poros.

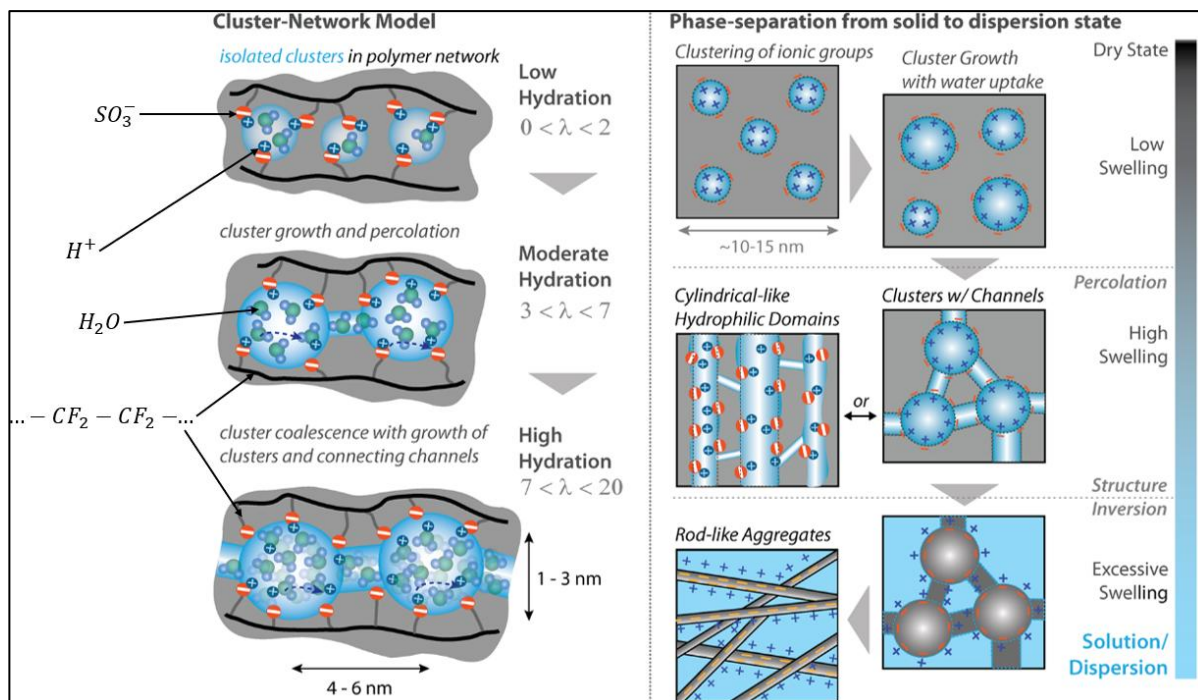


Figura 71. Estructuras acuosas dentro de la membrana. Fuente: [46]

En contenidos bajos de agua se observa que los huecos de cargas actúan como puntos de nucleación dando lugar a clústeres de agua equilibrando las cargas negativas de las paredes con los protones disueltos. Al aumentar la hidratación se comienzan a generar canales mediante los cuales el agua fluye. Finalmente, al alcanzar estados de hidratación altos se generan más conexiones entre los clústeres y aumentan sus tamaños permitiendo mayores flujos tanto de agua como de protones. En la parte derecha baja de la **Figura 71** se observa un último estado en el que se representa la membrana disuelta en el agua, quedando fibras sueltas de Nafion.

En la **Figura 71** se observan los rangos de contenido de agua en los que se produce cada estado, destacando que el mayor al que se puede llegar al hinchar la membrana es de aproximadamente $20 \text{ n}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{n}_{\text{SO}_3^-}$. Esto, como se ha comentado en la paradoja de Schroeder depende. Según la literatura, si la membrana se expone a agua líquida sí se puede llegar a este límite (incluso a $23 \text{ n}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{n}_{\text{SO}_3^-}$). Pero en el caso de estar expuesta a vapor no se puede lograr la misma hidratación, de forma que el límite se ha medido que puede estar entre los $14\text{-}16 \text{ n}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{n}_{\text{SO}_3^-}$.

Las estructuras acuosas que se forman son muy relevantes para la membrana, ya que afectan directamente a propiedades como:

- Conductividad protónica: los conductos generados que dependen de su cantidad y tamaño conducen mejor o peor las cargas.
- Transferencia del agua: el agua se moverá o a través de los conductos, por lo que su morfología definirá el movimiento de esta.
- Hinchamiento: Con el aumento o disminución de los poros el tamaño de la membrana variará, generando tensiones internas, tapando conductos de las placas bipolares o variando las resistencias de contacto.
- Propiedades térmicas: si la fracción de agua cambia las propiedades térmicas de la membrana también lo harán.

Con esto se demuestra que los modelos microscópicos aportan información valiosa que completa los modelos macroscópicos que se desarrollarán a continuación.

4.1.3.3. Modelos difusivos

Los modelos difusivos tratan el sistema como si la única fase fuera la membrana. El estado de hidratación de la membrana que mejor se ajusta a esta condición es de $0 < \lambda < 7$, cuando no existen poros grandes y los canales colapsados fluctúan, pudiéndose tratar el sistema como una sola fase homogénea donde los protones y el agua se disuelven en la membrana y se mueven por difusión. En la **Figura 72** se esquematiza las condiciones del modelo.

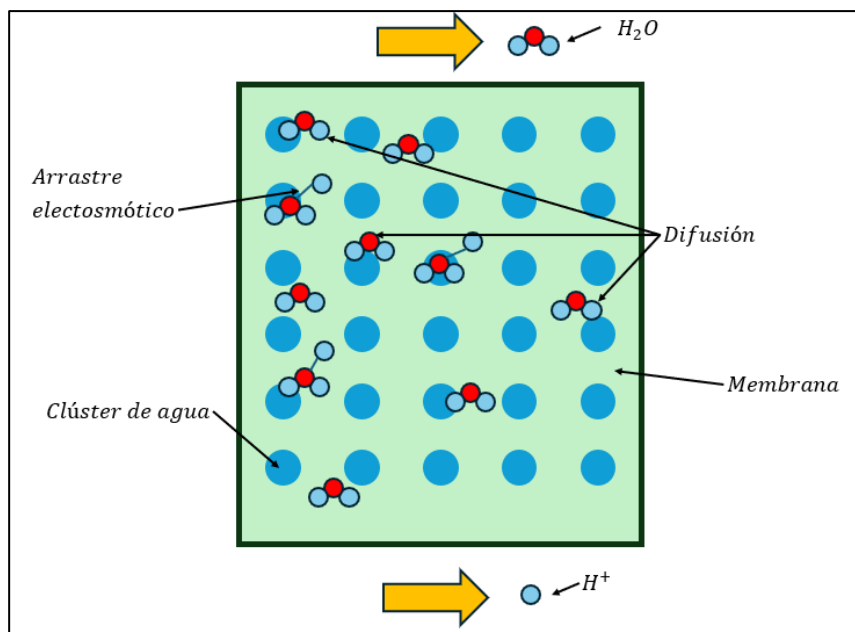


Figura 72. Esquema modelo difusivo

Este modelo presenta dos variantes, la solución diluida y la solución concentrada. La diferencia entre dichas variantes es el número de elementos que se consideran, en la solución diluida solo se consideran la membrana y el agua, en cambio en la concentrada los protones se consideran como un elemento más.

Comenzando por la solución diluida el modelado de flujo viene dado por la ecuación de Nernst-Planck que se observa en la **Ecuación 37**. En esta se indica que el flujo del elemento será el convectivo menos el migratorio y el difusivo.

$$N_i = z_i \frac{F}{RT} D_i C_i \frac{d\phi_m}{dx} + D_i \frac{dC_i}{dx} + v C_i \quad \text{Ec. (37)}$$

- i : Subíndice que representa el elemento
- z_i : Número de cargas
- F : Constante de Faraday
- R : Constante de los gases ideales
- T : Temperatura
- D_i : Coeficiente difusivo
- C_i : Concentración
- ϕ_m : Potencial eléctrico de la membrana

- v_i : Velocidad de la referencia (agua en el caso del modelo)
- N_i : Flujo

Esta expresión general se aplica al caso de la molécula de agua. El agua no está cargada por lo que z_i es nulo, anulando el término. El término de convección, en este caso se da por un fenómeno conocido como arrastre electrosmótico. Esto ocurre porque los protones arrastran un número de moléculas de agua variable en el mismo sentido. Este fenómeno genera controversia en la literatura ya que no se sabe exactamente cuantas moléculas de agua se arrastra por protón. En el **apartado Arrastre electrosmótico** se revisará la literatura en busca de una respuesta a este parámetro y se verá cómo está fuertemente relacionado con la cantidad de agua de la membrana. De forma que aplicando estas condiciones a la ecuación general de Nernst-Planck queda la **Ecuación 38** que define el flujo de agua dentro de la membrana.

$$N_w = D_w \frac{dC_w}{dx} + \frac{\zeta}{F} i \quad \text{Ec. (38)}$$

- w : Subíndice que representa el agua
- N_w : Flujo
- D_w : Coeficiente de difusión
- C_w : Concentración
- ζ : Coeficiente de arrastre electrosmótico
- F : Constante de Faraday
- i : Densidad de corriente o flujo de protones

Para el flujo de protones o densidad de corriente se utiliza la ley de Ohm que se observa en el **Ecuación 39**.

$$i = \kappa \frac{d\phi_m}{dx} \quad \text{Ec. (39)}$$

- i : Densidad de corriente o flujo de protones
- κ : Conductividad iónica
- ϕ_m : Potencial eléctrico de la membrana

En cambio, el modelo difusivo de solución concentrada considera a los protones como una especie más por lo que las interacciones binarias entre estos tres elementos

deben ser modeladas. Para representar estas relaciones ya no sirve la ecuación de Nernst-Planck, sino que hay que acudir a la ecuación de Stefan-Maxwell. La ecuación general se define en la **Ecuación 40**.

$$\frac{c_i c_j}{c_T D_{ij}} (v_j - v_i) = \frac{c_j}{RT} \nabla \mu_i - \frac{c_i}{RT} \nabla \mu_j \quad \text{Ec. (40)}$$

- i : Subíndice del elemento 'i'
- j : Subíndice del elemento 'j'
- c : Concentración de un elemento
- c_T : Concentración total
- D_{ij} : Coeficiente de difusión entre los elementos 'i' y 'j'
- v : Velocidad de un elemento
- R : Constante de los gases ideales
- T : Temperatura
- $\nabla \mu$: Potencial químico de un elemento

Con esta expresión se obtiene un sistema de tres ecuaciones, una por cada interacción binaria. De estas tres solo se escogen las dos en las que se vean representadas las relaciones del agua ya que solo se va a modelar el transporte del agua. A continuación, se elimina simplifica el sistema utilizando la ecuación de Gibbs-Duhem, que es una relación termodinámica que conecta los cambios de potenciales químicos de los componentes de la mezcla. En la **Ecuación 41** se define.

$$\sum_{n=i,j,k} \nabla \mu_n c_n = 0 \quad \text{Ec. (41)}$$

- i : Subíndice del elemento 'i'
- j : Subíndice del elemento 'j'
- k : Subíndice del elemento 'k'
- c : Concentración de un elemento
- $\nabla \mu$: Potencial químico de un elemento

Finalmente, se relaciona el término de velocidad de los protones con la densidad de corriente y la velocidad de la membrana como nula con lo que se sustituye y se obtiene la **Ecuación 42** que modela el flujo del agua.

$$N_w = \xi \frac{i}{F} + \alpha_w \nabla \mu_w \quad \text{Ec. (42)}$$

- w : Subíndice del agua
- ξ : Coeficiente de arrastre electrosmótico
- i : Densidad de corriente
- F : Constante de Faraday
- α : Coeficiente de transporte
- $\nabla \mu$: Potencial químico
- N : Flujo

La intensidad en este caso no solo tiene el término de la ley de Ohm, sino que como se ha considerado una especie más tiene el término asociado al potencial químico, de forma que queda como se indica en la **Ecuación 43**.

$$i = \xi \frac{\kappa}{F} \nabla \mu_w + \kappa \nabla \phi_m \quad \text{Ec. (43)}$$

- i : Densidad de corriente
- ξ : Coeficiente de arrastre electrosmótico
- F : Constante de Faraday
- κ : Conductividad iónica
- $\nabla \mu_w$: Potencial químico del agua
- $\nabla \phi_m$: Potencial eléctrico de la membrana

Por lo tanto, los modelos difusivos se pueden modelar de ambas formas dependiendo de cuantos elementos se quieran considerar. En la literatura analizada para llevar a cabo el estudio de los coeficientes en el **apartado Parámetros con incertidumbre**, los autores que han utilizado este tipo de modelaje se resumen en la **Tabla 18**.

Tabla 18. Artículos con modelos difusivos.

Autores	Año	Ref
Park y Caton	2008	[55]
Sunakawa, Oyama, Araki y Onda	2006	[56]

<i>Dutta, Shimpalee y Zee</i>	2001	[57]
<i>Kulikovshy</i>	2003	[58]
<i>Bussel, Koene y Mallant</i>	1998	[59]
<i>Peng, Morin, Huguet, Schott y Pauchet</i>	2011	[60]
<i>Ren, Springer, Zawodzinski y Gottesfeld</i>	2000	[61]
<i>Nguyen y White</i>	1993	[62]
<i>Atienza-Márquez, Oi, Araki y Mitsushima</i>	2024	[63]

4.1.3.4. Modelos hidráulicos

Esta tipología de modelo considera que la membrana tiene dos fases. Esto es porque considera que el estado de hidratación es alto, lo que en la **Figura 71** se corresponde con $7 < \lambda < 20$, de forma que existirá una fase membrana y otra que agua que llena los poros. Esto implica que el agua ya no se moverá mediante difusión (si lo hará, pero de forma despreciable), sino que fluirá por los poros impulsada por una diferencia de presión entre los extremos. Además, se generará un estado de tensiones entre el agua fluyendo y la superficie de los poros. Una condición necesaria para el modelo es considerar la cantidad de agua constante a lo largo de la membrana.

Al igual que anteriormente el mecanismo electrosmótico sigue afectando. En la **Figura 73** se esquematiza las condiciones de este modelado.

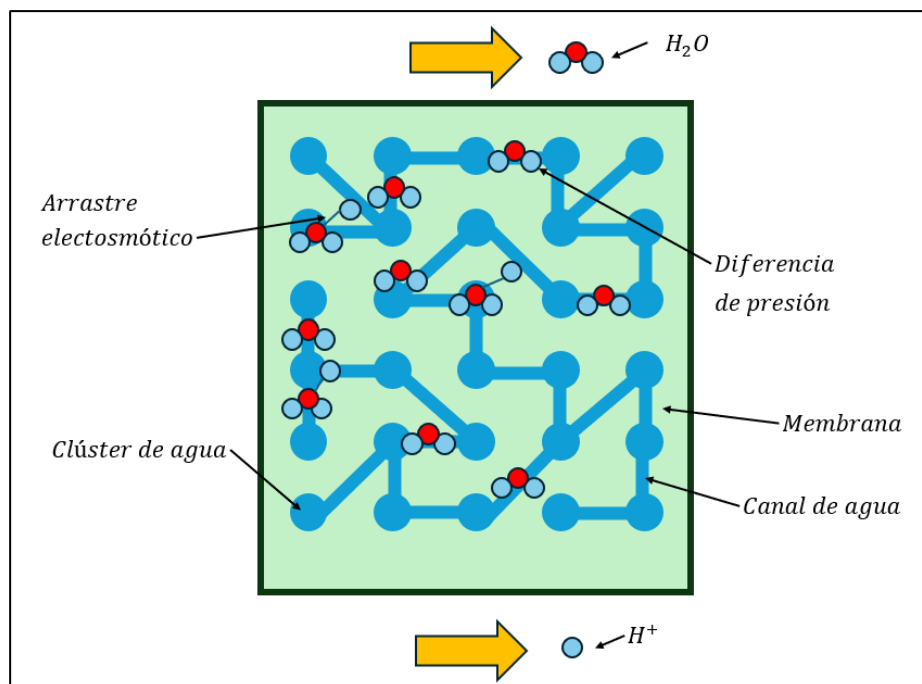


Figura 73. Esquema modelo hidráulico.

En este caso por lo tanto el movimiento ocurre dentro de los poros, es decir, en el agua líquida. Por ello para modelar el transporte de masa de los protones se considera una solución diluida, en la que interactúan solo los protones con el agua y por ello se aplica la ecuación de Nernst-Planck.

En cambio, para modelar el flujo de agua en la membrana se utilizará la ecuación de Schlogl, que nos dará la velocidad. En la **Ecuación 44** se indica, los términos que la componen son un primer flujo inducido por presión (que se modela con la ecuación de Darcy, esta puede variar dependiendo del mecanismo de transporte dentro del medio poroso) y un segundo flujo inducido por un campo eléctrico, en este caso la electroósmosis.

$$v_w = \frac{k}{\mu} \nabla p_L + \frac{k_\Phi}{\mu} z_i c_i F \nabla \phi \quad \text{Ec. (44)}$$

- w : Subíndice del agua
- i : Subíndice de la carga
- k : Permeabilidad
- μ : Viscosidad

- ∇p_L : Gradiente de presión del líquido
- k_ϕ : Permeabilidad electrocinética
- z : Cargas
- c : Concentración
- F : Constante de Faraday
- $\nabla\phi$: Campo eléctrico
- v : Velocidad

A continuación, conocida la velocidad del agua, el flujo será la multiplicación por la concentración, que en el caso de la **Ecuación 45** se ha utilizado el volumen molar que es el inverso.

$$N_w = \frac{1}{V_w} v_w = \frac{k}{\mu V_w} \nabla p_L + \xi \frac{i}{F} \quad \text{Ec. (45)}$$

- w : Subíndice del agua
- N : Flujo
- V : Volumen molar
- v : Velocidad
- k : Permeabilidad
- μ : Viscosidad
- ∇p_L : Gradiente de presión del líquido
- ξ : Coeficiente de arrastre electrosmótico
- i : Densidad de corriente
- F : Constante de Faraday

Por lo tanto, la diferencia entre el modelo difusivo y el modelo hidráulico es el cambio del flujo por potencial químico a un flujo por gradiente de presiones, manteniendo el término de arrastre electrosmótico. En la literatura analizada para llevar a cabo el estudio de los coeficientes en el **apartado Parámetros con incertidumbre**, los autores que han utilizado este tipo de modelaje se resumen en la **Tabla 19**.

Tabla 19. Artículos con modelos hidráulicos.

Autores	Año	Ref
Bernardi y Verbrugge	1992	[64]

Eikerling, Kharkats, 1998 [65]
Kornyshev y Volfkovich

Meier y Eigenberger 2004 [66]

Weng, Wainright, Landau y 1996 [67]
Savinell

Verbrugge y Hill 1990 [68]

4.2. Efectos de la gestión del agua en el dispositivo

Las cuatro principales implicaciones del agua sobre el stack que nos indica la literatura son las que se explican en este apartado

4.2.1. Conductividad

La conductividad protónica se refiere a la capacidad de la membrana de permitir el transporte de protones (H^+) desde el ánodo hacia el cátodo durante la operación de una PEM. Esta propiedad es esencial para cerrar el circuito iónico de la celda y permitir que se genere electricidad. Una buena conductividad depende de dos factores clave, el contenido de agua y la temperatura. Con ella se logran celdas más eficientes ya que se reducen las pérdidas óhmicas.

La conductividad protónica aumenta con la temperatura en membranas hidratadas. Esto ocurre porque la energía cinética de los protones (o iones hidronio H_3O^+) aumenta, lo que facilita su movilidad. A mayor temperatura aumenta la fracción de protones transportados por el mecanismo vehicular y se intensifica el mecanismo Grotthuss. Sin embargo, si la temperatura es demasiado alta, puede evaporarse el agua de la membrana, causando deshidratación y reduciendo bruscamente la conductividad.

La presencia de suficiente agua permite la formación de clústeres iónicos y canales entre estos, por donde los protones pueden moverse eficazmente. Cuando la humedad baja, los canales se hacen más estrechos o se colapsan, lo que impide el transporte de protones y reduce significativamente la conductividad. Esto refuerza la importancia de mantener una hidratación adecuada, especialmente en condiciones de alta corriente donde el arrastre electro-osmótico tiende a deshidratar la membrana en el ánodo.

En la literatura se han realizado numerosas mediciones a lo largo del tiempo y se presenta una falta de consenso clara de este valor frente al contenido de agua de la membrana. Pero como se observa en la **Figura 74** el aumento de la conductividad está directamente relacionado al aumento del contenido de agua.

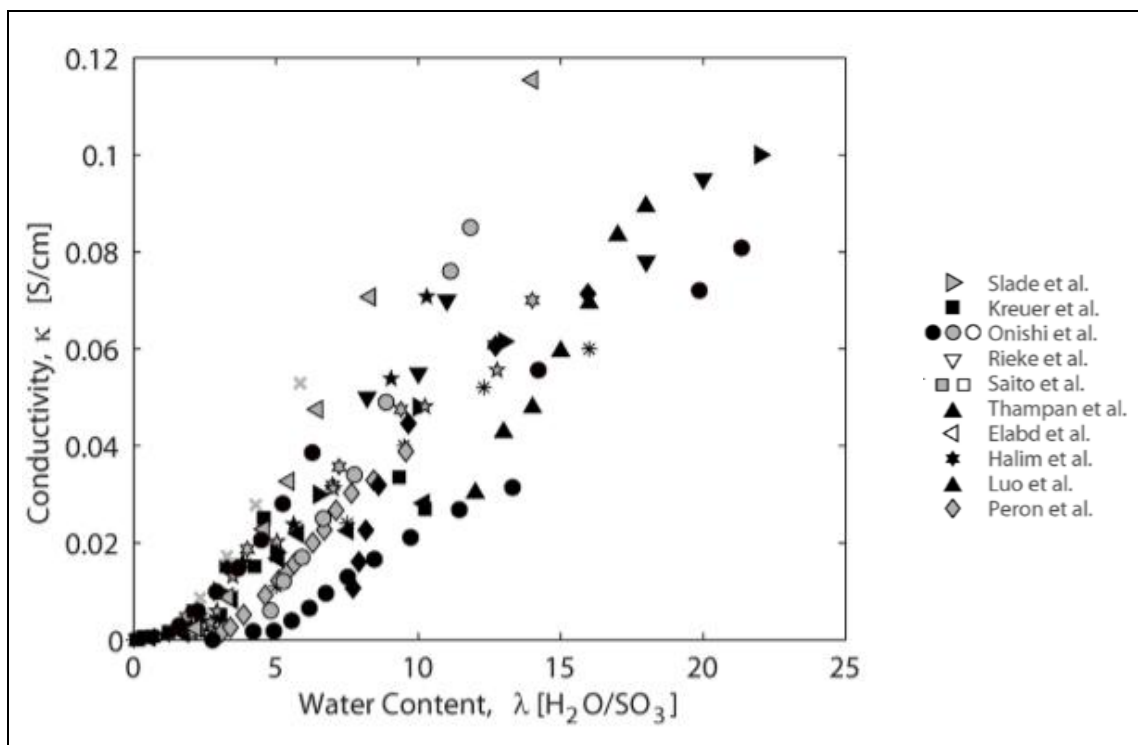


Figura 74. Conductividad en frente a contenido de agua. Fuente: [46]

4.2.2. Inundaciones

Las inundaciones son la acumulación excesiva de agua líquida dentro de la celda que impide el acceso del oxígeno al catalizador y bloquea los sitios de reacción, reduciendo de esta manera la eficiencia de la celda y pudiendo afectar a la integridad de los componentes internos.

La acumulación del agua comienza en la capa catalítica del cátodo como producto de la reacción entre el oxígeno y los protones. A continuación, se extiende hacia la capa difusiva bloqueando los poros de flujo reduciendo la difusión del oxígeno hacia el catalizador y finalmente sale a la superficie llegando a los canales de flujo de las placas bipolares.

Allí el agua tiende a acumularse inicialmente bajo las costillas de la placa como se observa en la **Figura 75**, debido a que el flujo de aire es menor. Finalmente progresa

hacia los canales donde forma grandes gotas de agua que bloquean completamente el paso del oxígeno.

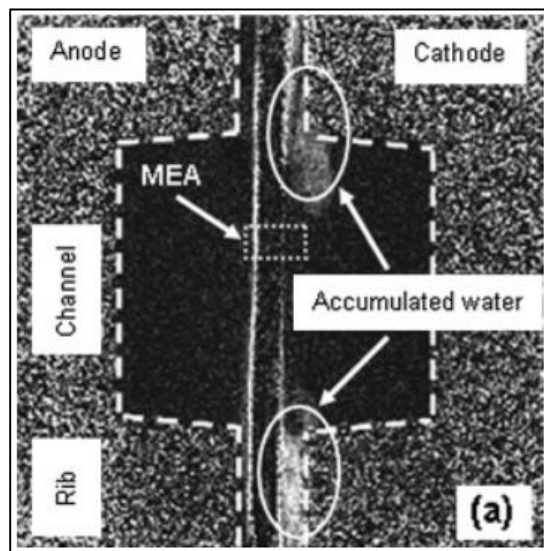


Figura 75. Acumulación del agua en las costillas de las placas bipolares. Fuente: [69]

Las consecuencias operativas que conllevan las inundaciones son principalmente la reducción de la densidad de corriente y una caída de la tensión en la celda. Además, en condiciones prolongadas, la acumulación puede causar degradación física de los componentes, hinchamiento localizado, desprendimiento del catalizador y formación de grietas que son fallas catastróficas.

Los principales factores que afectan a las inundaciones son los siguientes:

- Humedad relativa: A mayor humedad relativa, menor capacidad del gas para evaporar el agua producida, lo que lleva a su acumulación en estado líquido.
- Temperatura: Las bajas temperaturas reducen la presión de vapor del agua, dificultando su operación. Además, aumentan la viscosidad del agua, disminuyendo su movilidad a través de las capas porosas. En la **Figura 76** se observa la acumulación de agua en superficie variando únicamente la temperatura. Efecto extra que tiene la temperatura, trata sobre que, si son cercanas a 0°C o inferiores, el agua retenida puede congelarse y formar hielo. El problema está en que puede causar daños estructurales como grietas o delaminación.

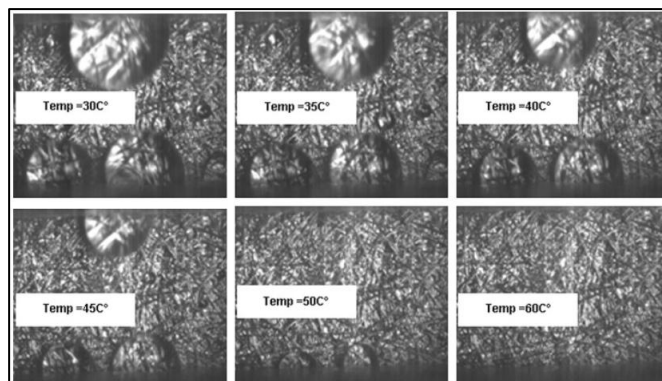


Figura 76. Variación del agua acumulada en la superficie con la temperatura. Fuente: [69]

- **Diseño del MEA:** La morfología de las capas porosas afecta directamente a la retención o evacuación del agua. La baja porosidad o poros muy pequeños dificulta el paso por los canales. Además, en un material con poca hidrofobicidad el agua tiende a adherirse al material. Para gestionar este problema se añaden entre la capa catalítica y la difusiva capas microporosas (MPL) que están tratadas con materiales hidrofóbicos que ayudan a controlar el transporte de agua hacia capa difusiva.
- **Flujo de aire:** Una estequiometría baja implica que el caudal de aire es justo el necesario para reaccionar con el hidrógeno. Esto no debe ser así ya que también está encargado de remover el agua acumulada. En la **Figura 77** se observa la acumulación del agua en la superficie variando la estequiometría.

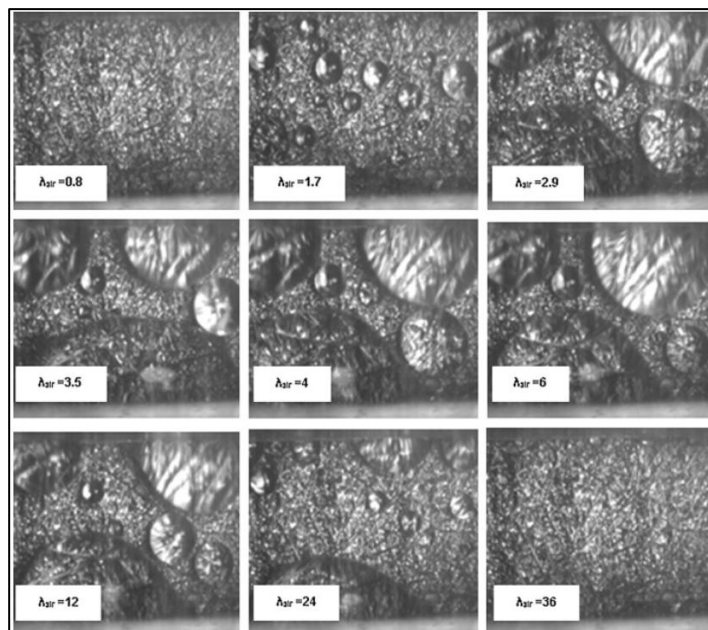


Figura 77. Variación del agua acumulada en la superficie con la estequiometría. Fuente:[69]

4.2.3. Hinchamiento

El hinchamiento se produce porque los grupos ácidos (SO_3^-H^+) son altamente hidrofílicos y atraen agua, de forma que cuando se absorbe mucha la matriz polimérica se expande. Con esta expansión también se produce un aumento de la presión interna o presión de hinchamiento.

La respuesta del hinchamiento es anisotrópica, es decir, la expansión ocurre de forma desigual según la dirección. En particular, el hinchamiento puede ser mayor en el plano trasversal a la compresión del stack, generando tensiones mecánicas internas no uniformes que pueden terminar en microfisuras, delaminación de las capas catalíticas o microporosas o generación de agujeros que permitan el cruce de gases y llevan al fallo a la celda. En la **Figura 78** se observa un ejemplo de una fisura en la membrana.

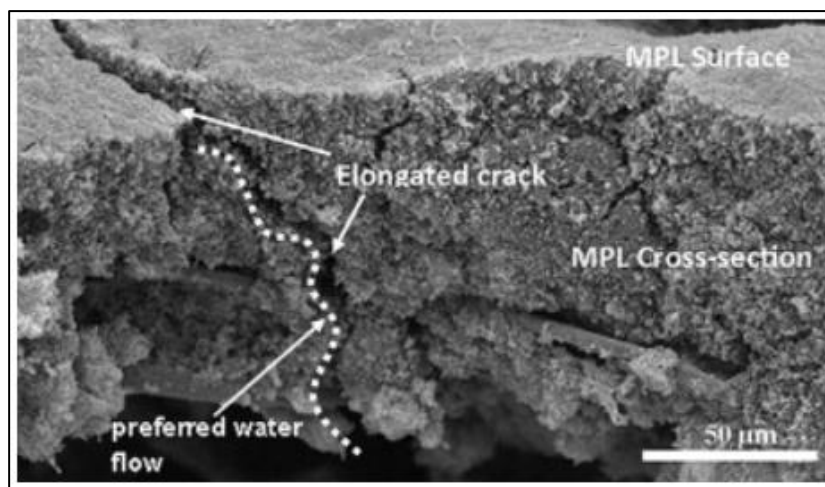


Figura 78. Fisura en una membrana. Fuente: [69]

Las tensiones mecánicas se generan principalmente en los bordes de las costillas de las placas bipolares y en los bordes de la membrana, porque existen elementos constructivos que restringen el hinchamiento local. Otro fenómeno de tensiones que afecta a la membrana son los ciclos ya que a largos periodos y alta frecuencia producen fatiga en el material y sus consecuencias respectivas como por ejemplo el descenso del límite elástico.

Finalmente, un hinchamiento excesivo puede afectar a las dimensiones de los canales de flujo de las placas bipolares promoviendo la disminución de caudal o la propia obstrucción.

4.2.4. Durabilidad

La durabilidad es uno de los principales desafíos de los electrolizadores PEM, esta puede clasificarse en catastrófica que tiene efectos inmediatos e irreversibles y por degradación que es progresiva y acumulativa.

Existen cuatro fenómenos clave que relación el contenido de agua de la membrana con la degradación y se indican a continuación.

- **Formación de hielo:** El agua generada por la reacción electroquímica en el cátodo puede acumularse en las distintas capas porosas del ensamblaje de electrodos y membrana (MEA), como la capa catalítica, la capa microporosa y la capa de difusión de gases. Cuando la celda se apaga o se enfría bajo

condiciones de temperaturas subcero, esta agua puede congelarse. La transformación de agua líquida a hielo implica una expansión de volumen, lo cual genera presiones internas que dañan físicamente los materiales. Tras varios ciclos de congelación/descongelación, las capas del MEA presentan delaminación, aumento de porosidad e incluso desprendimiento de partículas catalíticas. En la **Figura 79** se observa los efectos de la congelación. Este daño mecánico no solo afecta la integridad estructural, sino que también reduce la conductividad y provoca fugas de gases, lo que puede desembocar en un fallo catastrófico de la celda.

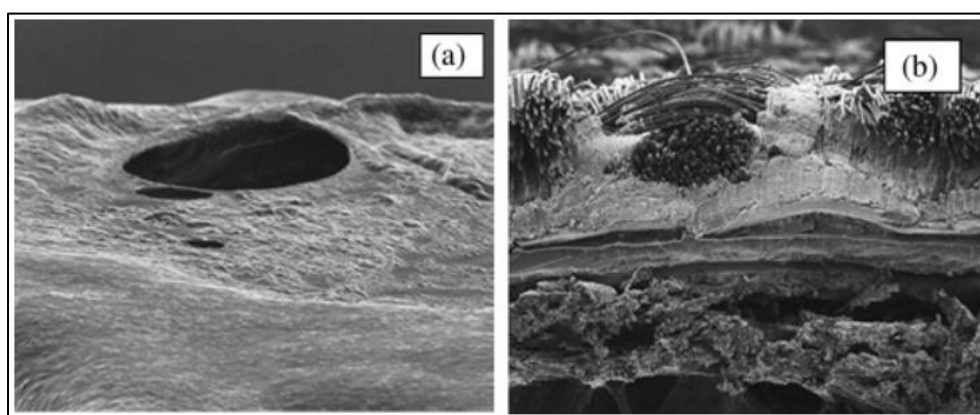


Figura 79. Superficie de la MEA tras operarla a -30° , a) agujero, b) delaminación. Fuente: [69]

- Corrosión del soporte de carbono: El platino (Pt), ampliamente utilizado como catalizador, suele estar depositado sobre una matriz de carbono debido a su alta conductividad eléctrica y su superficie específica. Sin embargo, este soporte no es estable en ambientes altamente oxidantes, especialmente bajo condiciones de alto voltaje (por ejemplo, durante arranques, apagados o ciclados de carga). Bajo estas condiciones, el carbono se oxida y se convierte en dióxido de carbono (CO_2), debilitando la estructura porosa que sostiene las nanopartículas de platino. Esta pérdida estructural lleva al colapso físico del electrodo, a la desconexión de las partículas de Pt de la red conductora, y a la disminución de la eficiencia electroquímica.
- Disolución de Pt: Las partículas de Pt, durante la operación prolongada de la celda, sufren procesos de disolución y redeposición conocidos como Ostwald ripening. Este mecanismo implica que las partículas más pequeñas de platino se disuelven y migran a través del ionómero, donde se

redepositan sobre partículas más grandes, dando lugar a una aglomeración de cristales y a una pérdida neta de área activa catalítica. La consecuencia es una disminución progresiva de la actividad del catalizador, sobre todo en la reacción de reducción de oxígeno, lo que afecta de forma crítica al voltaje de la celda. Este proceso se ve intensificado durante el ciclaje de potenciales (típico de aplicaciones móviles), donde los cambios repetitivos entre voltajes altos y bajos aumentan la movilidad de las especies metálicas. En la **Figura 80** se observa este fenómeno.

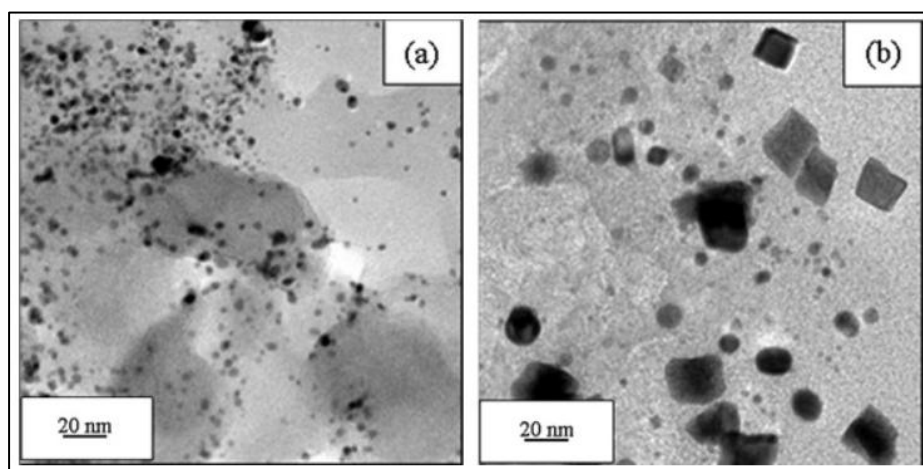


Figura 80. Degradación del catalizador del ánodo tras 1000 h, a) Sin envejecer, b) Envejecido. Fuente: [69]

- Disolución del ionómero: su degradación se asocia principalmente a dos factores: la exposición a especies radicales generadas por la descomposición del peróxido de hidrógeno, y el estrés mecánico inducido por ciclos de hidratación y deshidratación. Estos ciclos provocan una expansión y contracción repetitiva del polímero, lo que conduce a la ruptura de cadenas laterales, la formación de pinholes y la liberación de fragmentos del ionómero. Esta degradación no solo compromete la estabilidad mecánica de la membrana, sino que reduce su conductividad protónica, esencial para el transporte de iones H^+ desde el ánodo hacia el cátodo.

5. Parámetros con incertidumbre

Para las ecuaciones que definen los modelos de transferencia de agua son necesarios los parámetros que las conforman. Estos parámetros representan todas las variables que no son variables de estado. Unos ejemplos pueden ser la viscosidad, constante de Faraday o la permeabilidad.

El problema está en que, para ciertos parámetros, revisando la literatura existente, no existe un consenso sobre su valor. Este es el caso del arrastre electrosmótico (ξ), la difusión del agua (D_w) o el hinchamiento de la membrana (α). Los tres tienen la característica de estar fuertemente relacionados con el estado de hidratación de la membrana (λ) y como se ha visto anteriormente las estructuras acuosas formadas en el interior de la membrana y sus diferentes comportamientos ante los diferentes estados del agua lo convierten en una cuestión difícil de resolver. Además, otros parámetros como el espesor de la membrana seca o su peso específico pueden tener cierta tolerancia. Los parámetros que se han mencionado han sido escogidos adrede para completar el modelo del **apartado Modelo**.

Por ello con el objetivo de tratar de caracterizar dichos parámetros se ha revisado la literatura existente y se ha generado una muestra que va a ser analizada en los siguientes apartados. Con ella se pretende relacionar los parámetros con incertidumbre con el contenido de agua de la membrana. Dicha muestra está formada tanto por valores desarrollados teóricamente, medidos experimentalmente con ensayos o utilizados en modelados verificando que no provienen de referencias ya utilizadas evitando redundancias.

A modo de resumen general de la muestra en la **Figura 81** se observa la cantidad de referencias para cada parámetro. Una referencia puede haber aportado varios parámetros por lo que puede volver a tenerse en cuenta en diferentes barras.

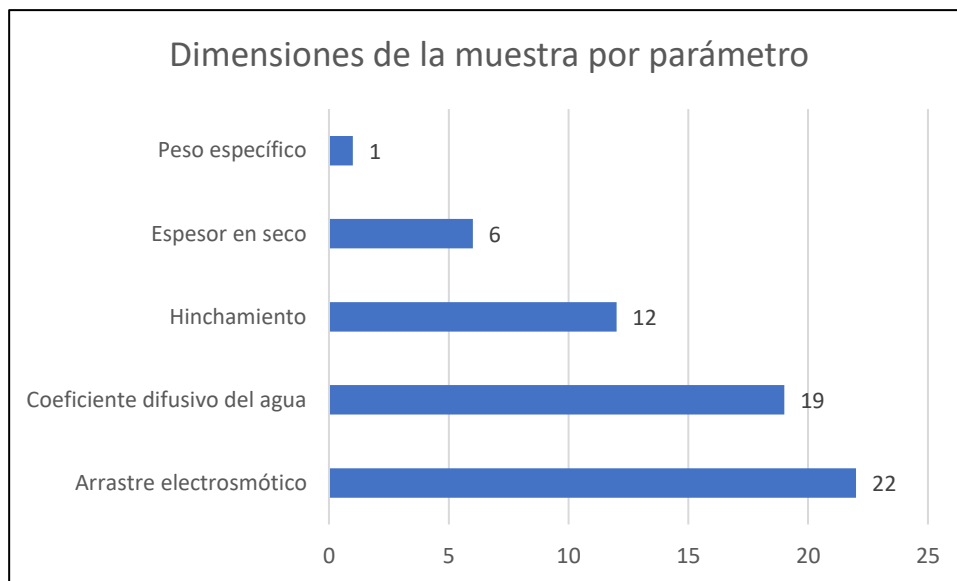


Figura 81. Estudios para cada parámetro.

En la **Figura 82** como se distribuyen los estudios a lo largo del tiempo.

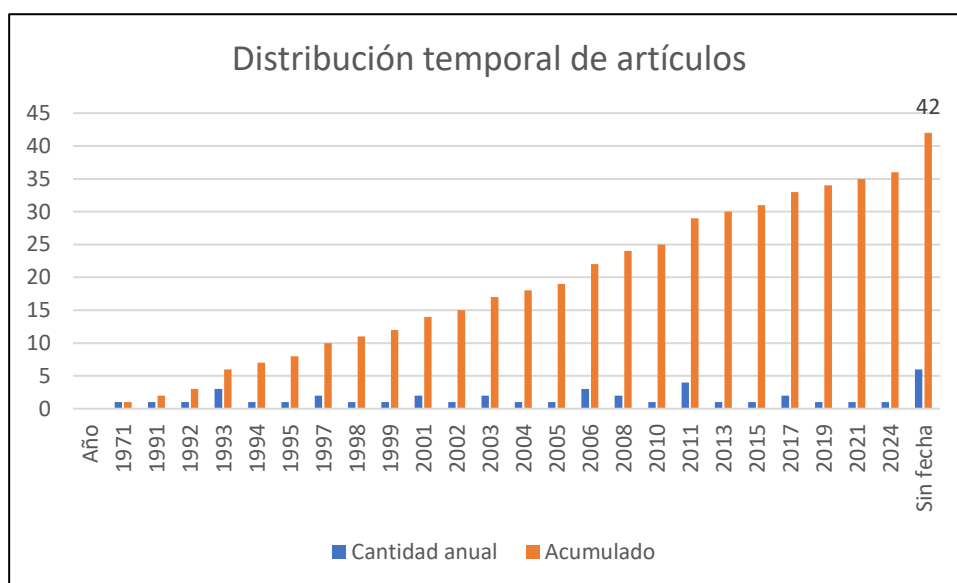


Figura 82. Distribución de los estudios a lo largo del tiempo.

En la **Figura 83** la comparativa entre tipos de modelos utilizados para el cálculo del arrastre electrosmótico y la difusión del agua. Solo se comparan los modelos para estos parámetros porque para los demás no es necesario el flujo. La primera barra de la figura indica otros tipos de modelado, como por ejemplo utilizando las ecuaciones

fenomenológicas de Onsager, o estudios que directamente indican coeficientes sin determinar el flujo de agua.

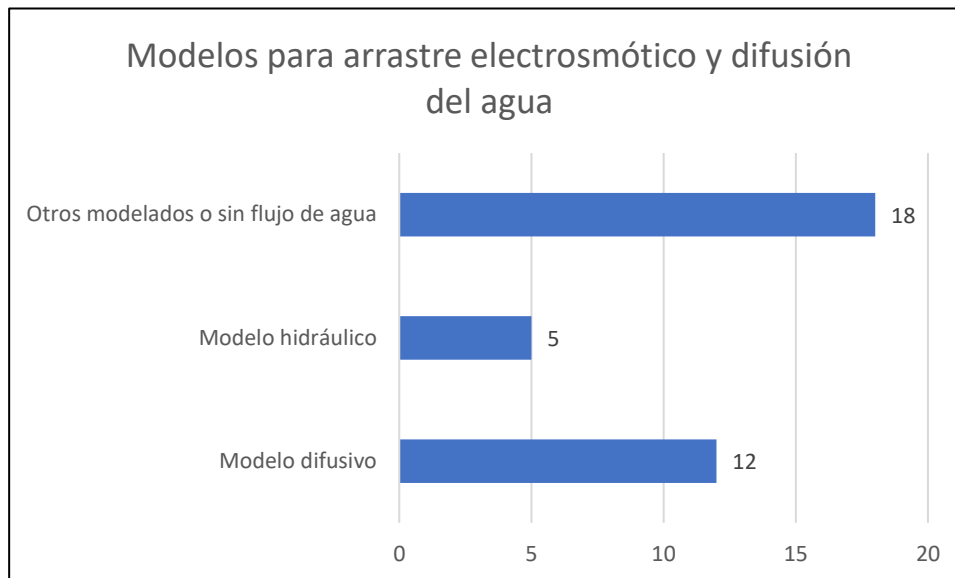


Figura 83. Modelos empleados para el arrastre electrosmótico y la difusión del agua.

5.1. Métodos de ensayo para parámetros con incertidumbre

Los métodos de ensayo para medir tanto los parámetros con incertidumbre como los necesarios para cada referencia varían, ya que cada uno se ajusta a sus necesidades. Pero esto no significa que no sigan un esquema general ya que realmente lo que pretenden medir es lo mismo. Por ello a continuación se va a hacer una recopilación general de la metodología que se sigue para medir el arrastre electrosmótico, la difusión del agua y el hinchamiento de la membrana. Los métodos para medir el espesor de la membrana seca y el peso específico al no guardar relación en la metodología se explicarán en sus respectivos puntos.

5.1.1. Pretratamiento de membrana

Los pretratamientos de la membrana buscan activar los grupos funcionales de esta para el transporte iónico. Para ello se someten a procesos de lavado y sumergido con los siguientes objetivos:

- Asegurar una membrana limpia de materia orgánica y otras impurezas.

- Que los huecos de carga se asocien correctamente a las cargas para favorecer un buen transporte.
- No afectar a la eficiencia, reproducibilidad y estabilidad del sistema.
- Evitar degradaciones prematuras.

Para ello se suelen seguir los siguientes pasos generales:

- Limpieza oxidativa: hervir con compuestos como el peróxido de hidrógeno (H_2O_2) para eliminar la materia orgánica.
- Activación ácida: Hervir con por ejemplo tetraoxosulfúrico (H_2SO_4) para que los grupos de SO_3^- se formen con los H^+ . Se puede utilizar corriente o no en el proceso.
- Lavado final: Hervir con agua desionizada para eliminar excesos de ácido.

En la **Tabla 20** se resumen varios pretratamientos que se han utilizado en la literatura utilizada.

Tabla 20. Algunos pretratamientos utilizados en la literatura.

<i>Autores</i>	<i>Membrana</i>	<i>Pretratamiento</i>	<i>Ref.</i>
<i>Myles, Kiss y Grew</i>	<i>Nafion 117 y Excellion I-200</i>	<i>Solo indica estabilización a flujo constante de agua durante 12h</i>	<i>[70]</i>
<i>Atienza-Márquez, Oi, Araki y Mitsushima</i>	<i>Nafion 117</i>	<i>Hinchamiento durante 1h a 60°C con ácido sulfúrico el ánodo y tolueno el cátodo 1 h con una corriente de 0,4 A/cm²</i>	<i>[63]</i>
<i>Breslau y Miller</i>	<i>ACI y AMF</i>	<i>Sumergida 24h en HCl Lavarlas repetidamente con el haluro del catión a investigar</i>	<i>[50]</i>

		<i>Etapa de equilibrado en soluciones con concentraciones bajas toda la noche</i>	
<i>Zawodzinski, Sillerud, Neeman y Gottesfeld</i>	<i>Nafion 117</i>	<i>Ebullición en peróxido de hidrógeno</i>	<i>[71]</i>
		<i>Enjuague en agua hirviendo</i>	
		<i>Ebullición en ácido sulfúrico</i>	
		<i>Enjuague final en agua hirviendo</i>	
<i>Xie y Okada</i>	<i>Nafion 117</i>	<i>Inmersión en agua a 80°C durante 2h</i>	<i>[72]</i>
		<i>Inmersión en HCl durante 24h</i>	
		<i>Limpieza final con agua desionizada</i>	
		<i>Equilibrado en una solución con el ión a medir durante un mes con renovación de soluciones de 4 veces</i>	
		<i>Desoxigenación antes de cada ensayo</i>	

Además de procesos de activación, para algunos ensayos se ha llevado a cabo el propio montaje de la membrana, como es el caso de Atienza-Márquez [63]. En esta

referencia unen el Nafion 117 con un sustrato catalítico sobre papel de carbono mediante prensado en caliente a 120°C, 4 MPa y durante 3 minutos.

5.1.2. Medición de la hidratación

El estado de hidratación de la membrana en la totalidad de los casos se ha medido con la diferencia de peso entre la membrana en estado húmedo y seco. Además de este método se han planteado otras alternativas basadas en otro parámetro que se pueda relacionar con el contenido de agua, como el en caso de Kreuer [73] obteniendo parámetros como la relajación de spin-spin o la difusión de protones mediante un estudio NMR, del inglés “*Nuclear Magnetic Resonance*”. Pero aun con estos se utilizó de referencia la diferencia de peso.

El proceso para medir la diferencia de peso sigue dos pasos, primero los pretatamientos establecidos en el apartado anterior, que hidratan la membrana y posteriormente un proceso de secado. Los procesos de secado varían al igual que los de hidratación. Por ello en la **Tabla 21** se resumen algunos utilizados en la literatura utilizada.

Tabla 21. Algunos pretratamientos utilizados en la literatura lograron diferentes λ .

<i>Autores</i>	<i>Membrana</i>	<i>Pretratamiento</i>	<i>Ref.</i>
<i>Breslau y Miller</i>	<i>ACI y AMF</i>	<i>Secado durante 24h en vacío a 70°C</i>	<i>[50]</i>
<i>Xie y Okada</i>	<i>Nafion 117</i>	<i>Secado durante 24h al vacío a temperatura ambiente</i> <i>Secado durante 12h al vacío a 110°C</i> <i>Equilibrado con HCl</i>	<i>[72]</i>
<i>Ren y Gottesfeld</i>	<i>Nafion 117</i>	<i>Secado durante 4h a 105°C</i>	<i>[74]</i>

<i>Zawodzinski, Derouin, Radzinski y Sherman</i>	<i>Nafion 117</i>	<i>Secado a temperatura ambiente</i> <i>Secado durante 1h a 105°C</i> <i>Secado a temperatura ambiente sobre P₂O₅</i> <i>Secado durante 1h a 105°C</i>
<i>Zawodzinski, Davey, Valerio y Gottesfeld</i>	<i>Nafion 117</i>	<i>Exposición a solución de H₃PO₄</i>
<i>Peng, Morin y Huguet</i>	<i>NRE212</i>	<i>Secado durante 240 min [60] a 60°C en gases secos</i>

Además de medir la diferencia de peso entre los dos estados de la membrana se aprovecha para cuantificar el hinchado. Se realiza sin que la membrana se encuentre a presión entre otras capas, por lo que las mediciones no se corresponden con el hinchado que tendría en condiciones de operación a unas presiones concretas. Por ello en muchos modelos se asume este término como despreciable y solo se utiliza en artículos que tratan de estudiar los estados tensionales que se producen dentro de la membrana con gran precisión.

Durante los tratamientos de secado Zawodzinski [49] observó que la posterior hidratación de la membrana variaba dependiendo del tratamiento de secado utilizado a pesar de que se llegará al mismo peso en seco. Este comportamiento se observa en la **Figura 84**. La curva superior se corresponde a secados a temperatura ambiente y la curva inferior a alta temperatura.

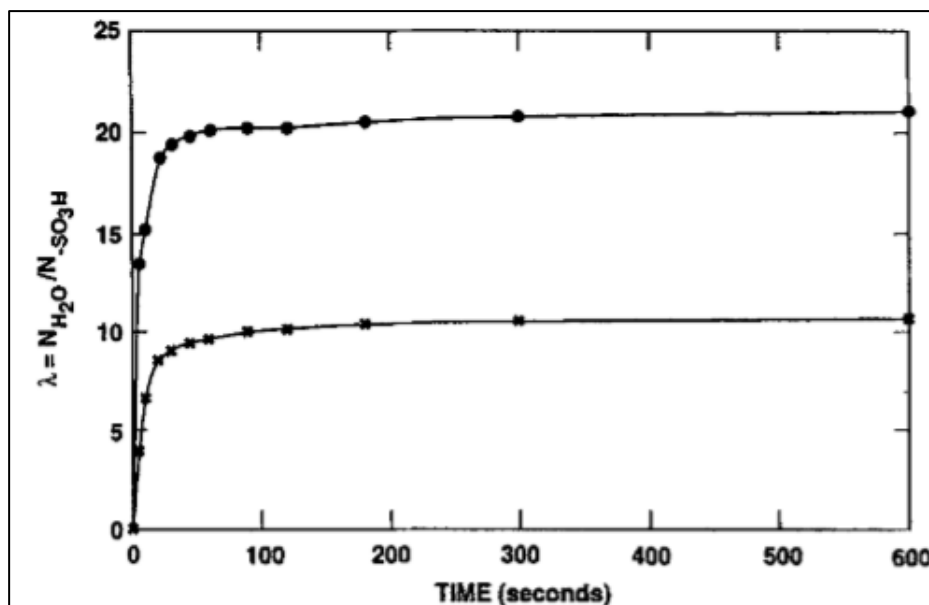


Figura 84. Absorción de agua en membranas con diferentes tratamientos de secado. Fuente: [49]

Esto podría indicar que, al variar el estado cristalino de la membrana con su historia térmica, la nueva morfología afecta a la capacidad de absorción de la membrana. Esto también se comentó en el **apartado Modelos microscópicos**, en el que se indicaba que una de las teorías sobre la paradoja de Schroeder explica que esta se debe a estados cuasi-estacionarios inducidos por la estructura cristalina de la membrana y la disposición de los anfífilicos.

5.1.3. Medición de arrastre electrosmótico y difusión del agua

El arrastre electrosmótico y la difusión de la membrana a través del agua son parámetros que se miden con los mismos montajes experimentales. Estos pueden ser clasificados en tres tipologías:

- NMR, resonancia magnética nuclear
- Sorción
- Permeación

Las más utilizadas son la NMR y la permeación. A continuación, se profundizará un poco más en cada una.

El primero, es decir, la resonancia magnética nuclear es un método que se basa en el comportamiento de ciertos núcleos atómicos (como el H^1 o el C^{13}) frente a un campo

magnético aplicado. Dichos núcleos antes de aplicarles un campo magnético no se encuentran polarizados, por lo que la dirección del giro de su spin es aleatoria. En cambio, esta se alinea cuándo se aplica un campo magnético y esto se conoce como polarización. Este proceso no es instantáneo, sino que tarda un tiempo porque no solo se polariza un núcleo sino muchos de ellos. De la curva que se obtiene de polarización frente al tiempo se obtiene uno de los parámetros claves de este método, la relajación longitudinal o T_1 . Una vez se tienen polarizados todos los núcleos se cambia de sentido la dirección del flujo sucesivamente dejando que la polarización se establezca en cada paso. Esto lleva a que cada vez menos núcleos se polarizarán y de aquí se extrae el siguiente término, la relajación transversal o T_2 . En la **Figura 85** se observa un esquema de las dos curvas descritas. Estos parámetros se relacionan con la porosidad, la permeabilidad, la viscosidad o la difusión dentro de la membrana mediante la **Ecuación 46**.

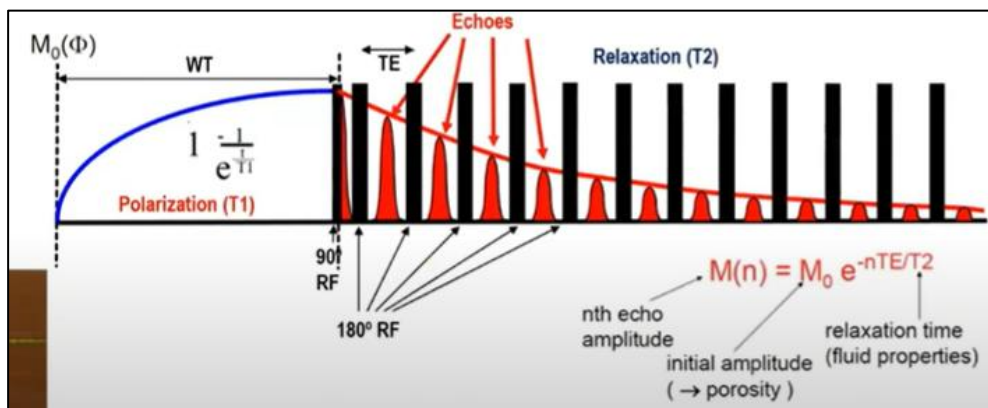


Figura 85. Curvas de relajación. Fuente: [75]

$$\frac{1}{T_{2,\text{total}}} = \rho \frac{S}{V} + \frac{\mu}{aT} + \frac{D(\gamma G)^2 T E^2}{12} \quad \text{Ec. (46)}$$

- $T_{2,\text{total}}$: Tiempo de relajación transversal
- ρ : Relajación superficial
- $\frac{S}{V}$: Relación superficie/volumen del medio poroso
- μ : Viscosidad del medio
- a : Radio característico del poro
- T : Temperatura
- D : Coeficiente de difusión
- γ : Razón giromagnética del protón

- G : Gradiente del campo magnético
- TE : Tiempo de eco

En la referencia de Zawodziski [49] se utiliza una tipología del NMR llamada PGSE, del inglés “pulsed-field-gradient-spin-echo”, para medir el coeficiente de autodifusión del agua.

Para medir el arrastre mediante este método si aplica una tipología concreta, el ENMR, del inglés Electrophoretic NMR. Además de aplicarle un campo magnético se aplica un campo eléctrico, esto genera un flujo de protones que al aplicarles un gradiente de campo magnético durante un tiempo específico se produce una variación en la fase del spin de los núcleos H^1 . De forma que esta variación de la fase se compara con la que hubiera sucedido si el protón se hubiera movido solo y con ello se obtiene el número de moléculas de agua por ion. Este experimento lo llevó a cabo Kreuer [73] y el esquema del ensayo se observa en la **Figura 86**.

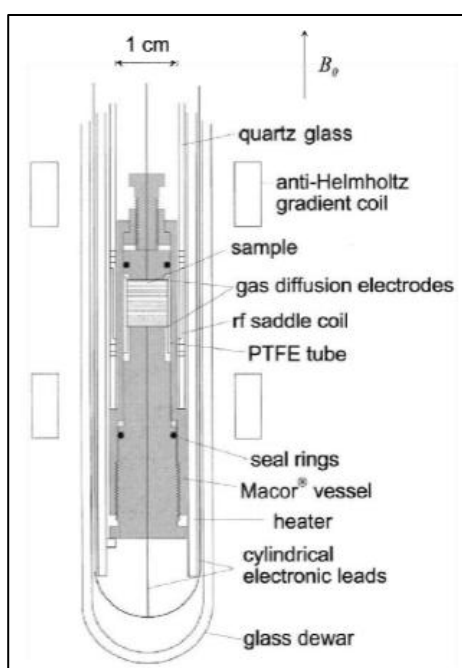


Figura 86. Configuración experimental para medidas ENMR. Fuente: [73]

Otro método, aunque menos utilizado en la literatura es la sorción. La membrana seca o parcialmente hidratada se expone a una situación hidratada controlada de humedad. Al comenzar la absorción de humedad se van midiendo los aumentos de masa en intervalos regulares y este cambio de masa se asume como cambio de contenido de agua. Este proceso puede realizarse bajo dos condiciones circuito abierto o circuito

cerrado, es decir, con o sin corriente. Además, se trata de equilibrar las presiones en ambos lados de la membrana para evitar flujos por gradiente de presión.

Si se realiza a circuito abierto, el proceso será puramente difusivo por lo que se asume la difusión Fickiana y se ajustan las medidas a la segunda ley de Fick para obtener la constante de difusión. Por el contrario, a altas densidades de corriente la transferencia será prácticamente al completo inducida por el arrastre electrosmótico con lo que al igual que anteriormente se ajusta el coeficiente para obtener la constante.

El último método de permeación en el caso de la difusión o de flujo en el arrastre electrosmótico, es igual al anterior salvo que no se mide la variación de la masa de las membranas sino los flujos de entrada y salida y con esto se calculan las concentraciones de agua en la membrana. Esto permite poder ensayar directamente celdas porque no es necesario extraer la membrana para pesarla repetidamente. Los métodos de ajuste varían dependiendo de las expresiones que hayan utilizado para modelar el problema, estas se desarrollaran en los **apartados Arrastre electrosmótico y Difusión del agua**.

Este método es de los más utilizados por ello en la muestra tiene numerosos montajes, en las **Figuras 87, 88, 89 y 90** se muestran varios ejemplos.

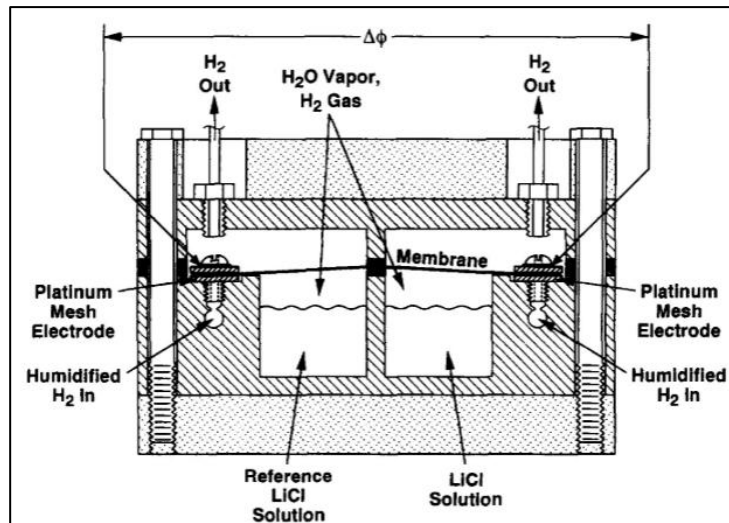


Figura 87. Configuración experimental de Zawodzinski, Davey, Valerio y Gottesfeld. Fuente: [76]

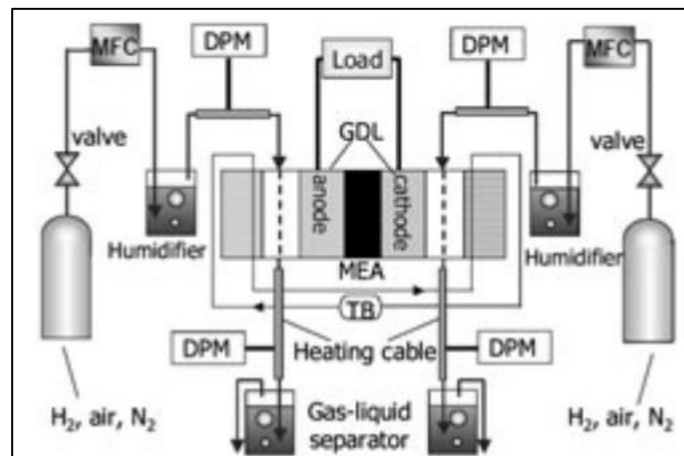


Figura 88. Configuración experimental de Sunakawa, Oyama, Araki y Onda. Fuente: [56]

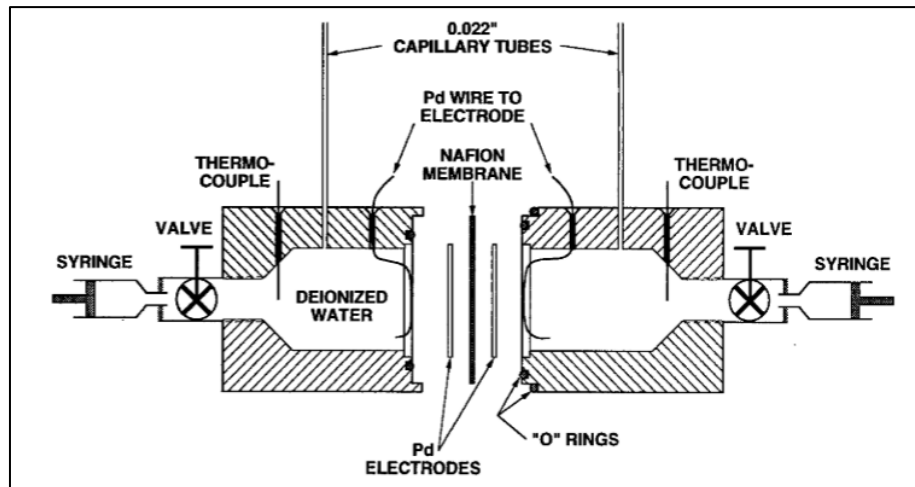


Figura 89. Configuración experimental de Zawodzinski, Derouin, Radzinski y Gottesfeld. Fuente: [49]

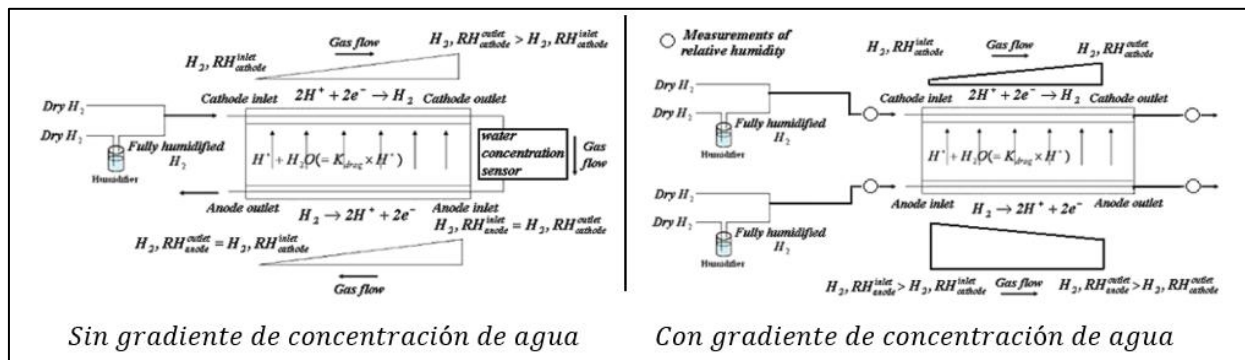


Figura 90. Configuración experimental de Morin, Peng, Huguet y Pauchet. Fuente: [60]

5.2. Arrastre electrosmótico

El arrastre electrosmótico se define como el transporte conjunto de moléculas de agua junto con iones móviles, como el H^+ o el Na^+ , bajo la influencia de un campo eléctrico en un medio poroso. Como se explicó en el **apartado Modelo**, el símbolo asociado es ξ y sus unidades son $\text{mol } H_2O / \text{mol } H^+$.

En el **apartado Membrana**, se explicó que el protón viaja por el medio poroso a través de dos mecanismos, el vehicular y los saltos de Grotthuss. Los saltos de Grotthuss no están asociados al arrastre electrosmótico ya que solo son una reorganización de las moléculas de agua desplazando el protón. Pero en cambio el transporte vehicular si causa el arrastre. Este mecanismo de transporte consiste en la difusión del agua protonada (con exceso de protones) mediante la misma. Esta agua protonada no solo

consiste en hidronio, sino que se pueden formar una serie de complejos que permiten transportar más de la única molécula de agua que se transportaría con un hidronio. En la **Figura 91** se observan estos complejos. Este fenómeno ha sido estudiado en el estudio de Mina y Shin en 2007 [77], en el que estudia la naturaleza de estos complejos para definir la dinámica de los protones en soluciones.

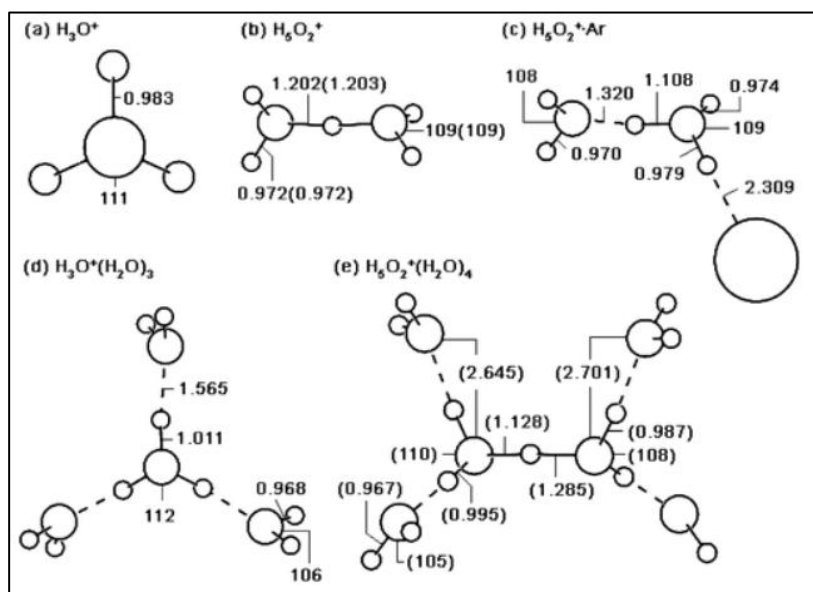


Figura 91. Geometrías de los complejos agua-protón. Fuente: [77]

5.2.1. Definiciones teóricas

Su definición teórica varía dependiendo del modelo con el que se esté definiendo el flujo de agua, ya que los parámetros que se multiplican al término del potencial eléctrico se suelen agrupar dando lugar a ξ o si se está utilizando un determinado método experimental. Por lo tanto, en el siguiente apartado se resumen las formulaciones que se han utilizado en la muestra para definir el parámetro.

El artículo más antiguo que aporta una definición teórica al arrastre de la muestra es de Breslau y Miller [50]. Para ello desarrollaron un modelo hidráulico que evaluó no solo el ion hidrógeno sino otros muchos. Este modelo indica que el arrastre electrosmótico es la suma de términos, el primero que viene del flujo iónico y se obtiene de un balance entre las fuerzas de arrastre de Happel y Brenner y la fuerza eléctrica en una esfera en un medio limitado, en la **Figura 92** se observa el planteamiento y en la **Ecuación 47** la ecuación resultante. En cuanto al segundo

término proviene de la contribución de la hidratación de la membrana y solo indica que la **Ecuación 48** sale de la literatura.

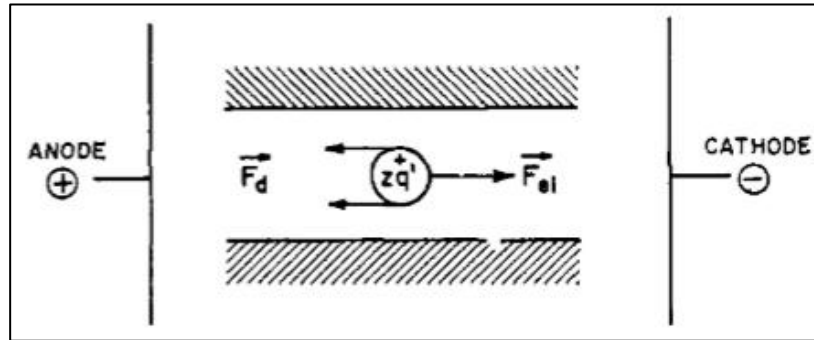


Figura 92. Balance de fuerzas para término de arrastre. Fuente: [50]

$$EO_d = \frac{\overline{C_w}}{\overline{C_p}z} - \frac{R_m z q' F \overline{C_w} A}{6\pi\eta t r_p f(\xi)} \quad \text{Ec. (47)}$$

$$EO_h = \frac{4}{3} \cdot \frac{(r_s^3 - r_x^3)}{18.002 \times 10^{24}} \cdot \frac{N}{z} \quad \text{Ec. (48)}$$

- EO_d : Coeficiente electrosmótico debido al arrastre
- $\overline{C_w}$: Concentración de solvente en la membrana
- $\overline{C_p}$: Concentración de iones móviles en la membrana
- z : Valencia
- R_m : Resistencia eléctrica de la membrana
- q' : Carga del protón
- F : Constante de Faraday
- A : Área de la membrana expuesta
- η : Viscosidad de la solución
- r_p : Radio del poro
- t : Espesor de la membrana
- $f(\xi)$: Factor de correlación de la ley de Stokes
- EO_h : Coeficiente electrosmótico debido a la hidratación iónica
- r_s : Radio de ley de Stokes
- r_x : Radio del cristal iónico
- N : Número de Avogadro

De forma que el coeficiente de arrastre electrosmótico se calcula con la **Ecuación 49**.

$$EO_w = EO_d + EO_h = \frac{\overline{C_w}}{\overline{C_p z}} - \frac{Rmzq'g\tau\overline{C_w}A}{6\pi\eta r_p f_l(\xi)} + \frac{4}{3} \cdot \frac{(r_s^3 - r_x^3)}{18.002 \times 10^{24}} \cdot \frac{N}{z} \quad \text{Ec. (49)}$$

En el trabajo de Springer, Zawodzinski y Gottesfeld en 1991 [78], utilizaron un modelo difusivo y modelaron el arrastre electrosmótico con unas medidas experimentales a máxima hidratación de la membrana. En este punto midieron $2.5 \text{ } n_{H_2O}/n_{H^+}$ y considerando la máxima hidratación de membrana de $22 \text{ } n_{H_2O}/n_{SO_3^-}$ junto a una suposición de incremento lineal llegaron a la **Ecuación 50**.

$$n_{drag} = \frac{2.5\lambda}{22} \quad \text{Ec. (50)}$$

- n_{drag} : Coeficiente de arrastre electrosmótico
- λ : Cantidad de agua por SO_3^-

Un artículo que utiliza el potencial químico para su modelo es de Fuller y Newman en 1992 [79]. Esta misma definición la utilizan en la referencia [76]. La nomenclatura utilizada para las diferentes zonas del modelo se indica en la **Figura 93**.

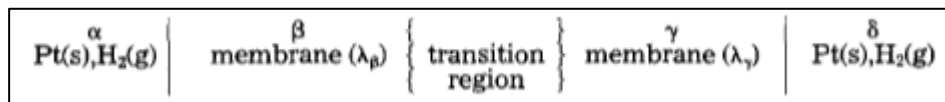


Figura 93. Zonas de la celda del modelo. Fuente: [79]

Para comenzar se parte de la **Ecuación 51** que representa el potencial de la celda, a continuación, planteando el sistema de ecuaciones de los flujos de agua y protones en función de sus potenciales químicos y relacionados con los parámetros de acoplamiento se llega a que el coeficiente electrosmótico se define por la **Ecuación 52**. Cuando se unen las dos expresiones anteriores se llega a que el coeficiente es la derivada del campo eléctrico respecto al potencial químico del agua. En la **Ecuación 53** se observa la anterior conclusión puesta en función de la actividad gracias a que, en equilibrio, el potencial químico del agua es igual en fase de vapor y en el electrolito.

$$FU = \frac{1}{2}RT \ln \frac{p_{H_2}^\alpha}{p_{H_2}^\delta} + \int_{y_\beta}^{y_\gamma} \nabla \mu_+ dy \quad \text{Ec. (51)}$$

$$\nabla \mu_+ = -\xi \nabla \mu_o \quad \text{Ec. (52)}$$

$$\xi(\alpha_0^\beta) = \frac{F}{RT} \left(\frac{d(\Delta\Phi)}{d \ln(p_o^\beta/p_o^\gamma)} \right) \quad \text{Ec. (53)}$$

- FU : Potencial de la celda
- R : Constante de los gases ideales
- T : Temperatura
- $p_{H_2}^\alpha$: Presión del hidrógeno en la capa del catalizador ánodo
- $p_{H_2}^\delta$: Presión del hidrógeno en la capa del catalizador cátodo
- y_γ : Punto de comienzo de la capa gamma de la membrana
- y_β : Punto de comienzo de la capa beta de la membrana
- $\nabla\mu_+$: Potencial químico de los protones
- ξ : Arrastre electrosmótico
- $\nabla\mu_o$: Potencial químico del agua
- F : Contante de Faraday
- $\Delta\Phi$: Potencial electrostático
- p_o^β : Presión del agua en la capa beta de la membrana
- p_o^γ : Presión del agua en la capa gamma de la membrana

Okada y Xie en 1995 [72], también utilizaron un modelo que parte de modelar los flujos mediante los potenciales químicos y eléctricos, pero para definir el coeficiente utiliza la teoría de las cargas fijadas que obtiene de literatura. De forma que obtiene la **Ecuación 54**, a la que sustituyendo el parámetro de la fricción entre el catión y el agua por el coeficiente de autodifusión mediante la relación de Einstein se llega a la **Ecuación 55**.

$$\beta = f_w^o \frac{r^2}{8\eta F} \quad \text{Ec. (54)}$$

$$\beta = \frac{r^2 RT}{8\eta F D_+^o} \quad \text{Ec. (55)}$$

- β : Coeficiente de arrastre electrosmótico
- f_w^o : Fricción entre los cationes y el agua de la membrana
- r : Radio efectivo de los poros de la membrana

- η : Viscosidad del agua
- F : Constante de Faraday
- R : Constante de los gases ideales
- T : Temperatura
- D_+^0 : Coeficiente de autodifusión iónica

Otra tipología de fórmulas se obtiene de ensayos electroforéticos NMR, como el que se menciona en el artículo de Kreuer en 1999 [73]. Este experimento se comentará en el **apartado Métodos de ensayo**, pero el objetivo es medir la diferencia del campo eléctrico que se produce cuando los protones arrastran moléculas de agua para obtener el coeficiente de arrastre. Para ello se utiliza la **Ecuación 56**.

$$K_{drag} = \frac{\frac{\Delta\phi_{exp}}{\Delta\phi_0} - 1}{2}$$

Ec. (56)

- K_{drag} : Coeficiente de arrastre electrosmótico
- $\Delta\phi_{exp}$: Fase del eco del spin medida
- $\Delta\phi_0$: Fase del eco del spin esperada

Muchos autores han utilizado para sus modelos una definición del arrastre en función del contenido de agua de la membrana y esta última en función de la actividad del agua obtenidas mediante mediciones experimentales. En las **Ecuaciones 57 y 58**, utilizadas por Dutta y Zee en 2001 [57], se observa un ejemplo.

$$\lambda = 0.043 + 17.81a_a - 39.85a_a^2 + 36.0a_a^3$$

Ec. (57)

$$n_d = 0.0029\lambda^2 + 0.05\lambda - 3.4 \times 10^{-19}$$

Ec. (58)

- λ : Cantidad de agua por SO_3^-
- a_a : Actividad del agua
- n_d : Coeficiente de arrastre electrosmótico

Finalmente, en el artículo de Sunakawa y Oyama en 2006 [56] se utiliza una analogía eléctrica del transporte de especies para calcular el coeficiente electrosmótico. En la **Figura 94** se observa la analogía eléctrica y en la **Ecuación 59** como calculan el coeficiente.

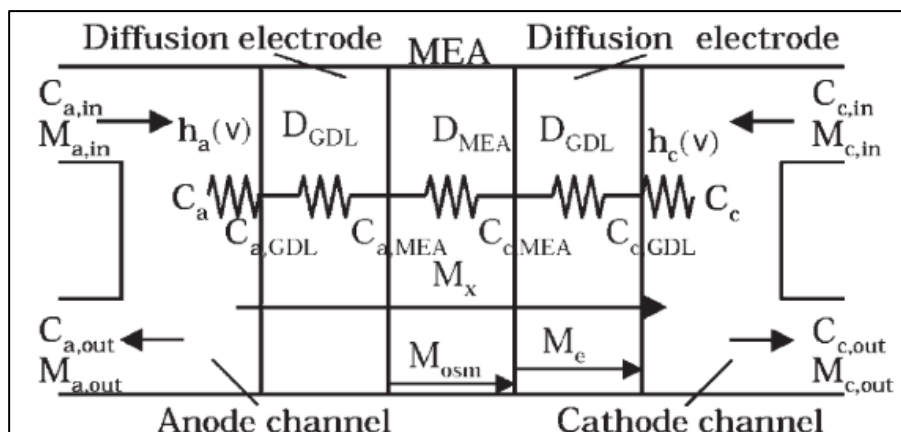


Figura 94. Zonas de la celda del modelo. Fuente: [56]

$$n_d = \frac{M_{OSM} F}{M_{H_2O} I} \quad \text{Ec. (59)}$$

- n_d : Coeficiente de transporte electrosmótico
- M_{OSM} : Ratio de transporte electrosmótico
- F : Constante de Faraday
- M_{H_2O} : Ratio de transporte de agua
- I : Corriente eléctrica

5.2.2. Resultados

Por lo tanto, utilizando 22 referencias de la literatura se ha conseguido la **Tabla 22** de resultados para el arrastre electrosmótico en función del contenido de agua.

Tabla 22. Resultados del arrastre electrosmótico.

Referencia	Cita	Año	Temp [°C]	Material	λ [n_{H_2O}/n_{SO_3}]	n_{drag} [n_{H_2O}/n_{H^+}]
Zawodzinski	[49]	1993	30	N117 secado	11	0.9
Zawodzinski	[49]	1993	30	N117	22	[2.5:2.9]
Zawodzinski	[49]	1993	30	N117 recristalizado	22	[2.9:3.4]

Zawodzinski	[76]	1994	30	N117	[1;2;5;11;14]	[1;1;1;1;1]
Springer	[78]	1991	30	Formula	λ	0.113λ
Fuller y Newman	[79]	1992	30	Formula	$0 < \lambda < 15$	$255.05 * (1 - e^{(-128.88\lambda)}) - 29.27$
LaConti	Otra ref	1993	-	Nafion 1150EW	20	2.5
LaConti	Otra ref	1993	-	Nafion 1200EW	20	2.9
LaConti	Otra ref	1993	-	Nafion 1275EW	20	3.2
Breslau y Miller	[50]	1971	-	PSSA ACI(DK-l)	22	2.6
Okada	[72]	1995	25	PPS	22	2.6
Fujita	Otra ref	-	25	PPS	22	3.2
Fales	Otra ref	1986	25	PPS	22	3
Xiaoming Ren y Shimshon Gottesfeld	[74]	2001	30	N117	22	2.4
Xiaoming Ren y Shimshon Gottesfeld	[74]	2001	30	N117 secado	12	1.2

Xiaoming, Henderson, Gottesfeld	[80]	1997	15	N117	22	2
Xiaoming, Henderson, Gottesfeld	[80]	1997	130	N117	22	5.1
Xu		2017	23	N117 en forma ácida	[4.77; 5.54; 6.34; 7.65; 7.99; 8.69; 8.89; 10; 11.07; 11.11; 11.81; 13.76; 20.34; 20.60]	[0.34; 0.39; 0.54; 0.7; 0.77; 0.99; 1.01; 1.07; 1.2; 1.33; 1.35; 1.35; 1.59; 1.51]
Zhe Peng	[60]	2011	25	NRE212CE	[1.82; 2.16; 2.58; 2.99; 3.6; 04.04; 4.73; 5.37; 6.49; 7.91]	[0.45; 0.38; 0.29; 0.25; 0.22; 0.19; 0.16; 0.13; 0.1; 0.09]
Zhe Peng	[60]	2011	35	NRE212CE	[1.66; 02.07; 2.11; 2.53; 2.95; 3; 3.53; 4.06]	[0.59; 0.49; 0.47; 0.43; 0.36; 0.38; 0.32; 0.29]
Zhe Peng	[60]	2011	50	NRE212CE	[1.77; 02.06; 2.29; 2.61]	[0.75; 0.75; 0.73; 0.62]
Zhe Peng	[60]	2011	80	NRE212CE	1.20	1.11
Luo Z. Chang	[81]	2010	25	N117 secado	[12.00; 12.98; 14; 15; 16; 16.99; 17.99]	[1.21; 1.39; 1.47; 1.55; 1.75; 1.87; 2.00]
Ise, Kreuer, Maier	[73]	1999	27	N117	[10.98; 11.98; 12.98; 13.98; 14.99; 15.98; 16.99; 17.99; 19.99]	[1.70; 1.81; 1.9; 02.01; 2.11; 2.21; 2.31; 2.4; 2.61]
Van Bussel	[59]	1998	80	N117	[0.92; 1.88; 2.94; 3.9;	[0.96; 0.96; 0.96; 0.96; 0.96; 0.96; 0.92; 0.96; 0.96; 1.07;

					4.93; 5.93; 07.03; 7.92; 09.02; 10.02; 10.98; 12.05; 13.01; 14.04; 15.03; 16.03; 17.1; 18.02; 19.05; 20.01; 21.08; 22.08]	1.18; 1.34; 1.45; 1.56; 1.67; 1.82; 1.91; 2.04; 2.13; 2.24; 2.37; 2.48]
Kulikovsky	[58]	2003	80	N117	$\lambda < 9$	1
Kulikovsky	[58]	2003	80	N117	$9 < \lambda$	$0.117\lambda - 0.0544$
Dutta	[57]	2001	-	N117	λ	$0.0029\lambda^2 + 0.05\lambda - 3.4 \times 10^{-19}$
Meier	[66]	2004	25	N117 secado	[12.38; 14.97; 15.93; 16.52; 17.72; 18.41; 20.48; 21.97]	[1.71; 1.89; 2.11; 2.1; 2.23; 2.11; 2.57; 2.78]
Ge		2006	30	N117	[3.23; 3.74; 4.22; 4.89; 5.79; 6.89; 8.26; 9.84; 10.79; 11.78]	[0.50; 0.57; 0.61; 0.68; 0.76; 0.83; 0.89; 0.97; 01.01; 1.03]
Ge		2006	50	N117	[2.15; 2.64; 03.06; 3.61; 4.53; 6.1; 7.18; 8.45; 10; 9.18]	[0.37; 0.43; 0.5; 0.54; 0.67; 0.81; 0.88; 0.96; 01.03; 0.98]
Ge		2006	80	N117	[1.82; 2.44; 2.95; 3.5; 4.25; 5.24; 5.92; 6.67; 07.09; 7.53]	[0.34; 0.41; 0.48; 0.56; 0.63; 0.78; 0.83; 0.9; 0.94; 0.98]

Sunakawa	[56]	2006	60	N112	[1.94; 3.66; 5.86; 8.25; 11.18]	[1.16; 01.01; 0.98; 0.99; 0.97]
Sunakawa	[56]	2006	70	N112	[1.94; 3.62; 6.45; 09.07; 11.62]	[1.24; 01.07; 1.2; 01.02; 1.11]
Sunakawa	[56]	2006	80	N112	[1.79; 3.48; 6.58; 9.66; 12.02]	[1.29; 1.41; 1.37; 1.53; 1.43]
Kreuer	[82]	2008	20	N117	[3.62; 4.58; 4.43; 4.98; 8.62; 11.05; 12.26; 14.59; 15.6; 16.92; 19.6; 18.13; 20.46; 21.11]	[1.28; 1.21; 1.33; 1.46; 1.49; 1.75; 1.66; 1.87; 02.09; 2.2; 2.46; 2.75; 2.79; 2.70]
Nguyen	Otra ref	-	80	N117	[1.66; 2.21; 2.76; 3.31; 3.81; 4.38; 4.91; 5.42; 5.99; 6.51; 07.04; 7.59; 8.12; 8.67; 9.2; 9.72; 10.25; 10.78; 11.33; 11.87; 12.42]	[0.20; 0.23; 0.27; 0.28; 0.31; 0.33; 0.34; 0.35; 0.37; 0.38; 0.4; 0.44; 0.46; 0.5; 0.55; 0.6; 0.68; 0.75; 0.85; 0.97; 1.09]
Lokkiluoto	[83]	2013	30	N117	[0.43; 0.72; 01.07; 1.8; 2.79; 3.82; 05.05; 6.28; 7.7; 8.98; 10.11; 11.34; 12.77; 13.9; 15.13; 16.41; 17.69; 19.02; 20.39; 21.72]	[0.23; 0.39; 0.52; 0.68; 0.83; 0.97; 1.12; 1.26; 1.38; 1.48; 1.59; 1.68; 1.77; 1.86; 1.94; 02.02; 2.11; 2.17; 2.25; 2.31]

Lokkiluoto	[83]	2013	30	N117	[0.52; 0.97; 1.8; 03.03; 4.11; 5.15; 6.13; 7.11; 8.15; 09.08; 10.07; 11.05; 12.03; 13.07]	[0.18; 0.31; 0.45; 0.58; 0.68; 0.75; 0.83; 0.89; 0.95; 1; 01.06; 1.1; 1.15; 1.19]
Atienza- Márquez	[63]	2024	60	N117	[19.04; 20.06; 21.09; 22.16]	[1.64; 1.91; 2.17; 2.38]
Wang	[84]	2022	80	N117	[1; 1.5; 2]	[0.10; 115; 0.26]
Park	[55]	2008	70	N115	[10.68; 11.13; 13.64; 15.75]	[0.40; 0.47; 0.53; 0.60]

A continuación, en la **Figura 95** se grafican estos resultados.

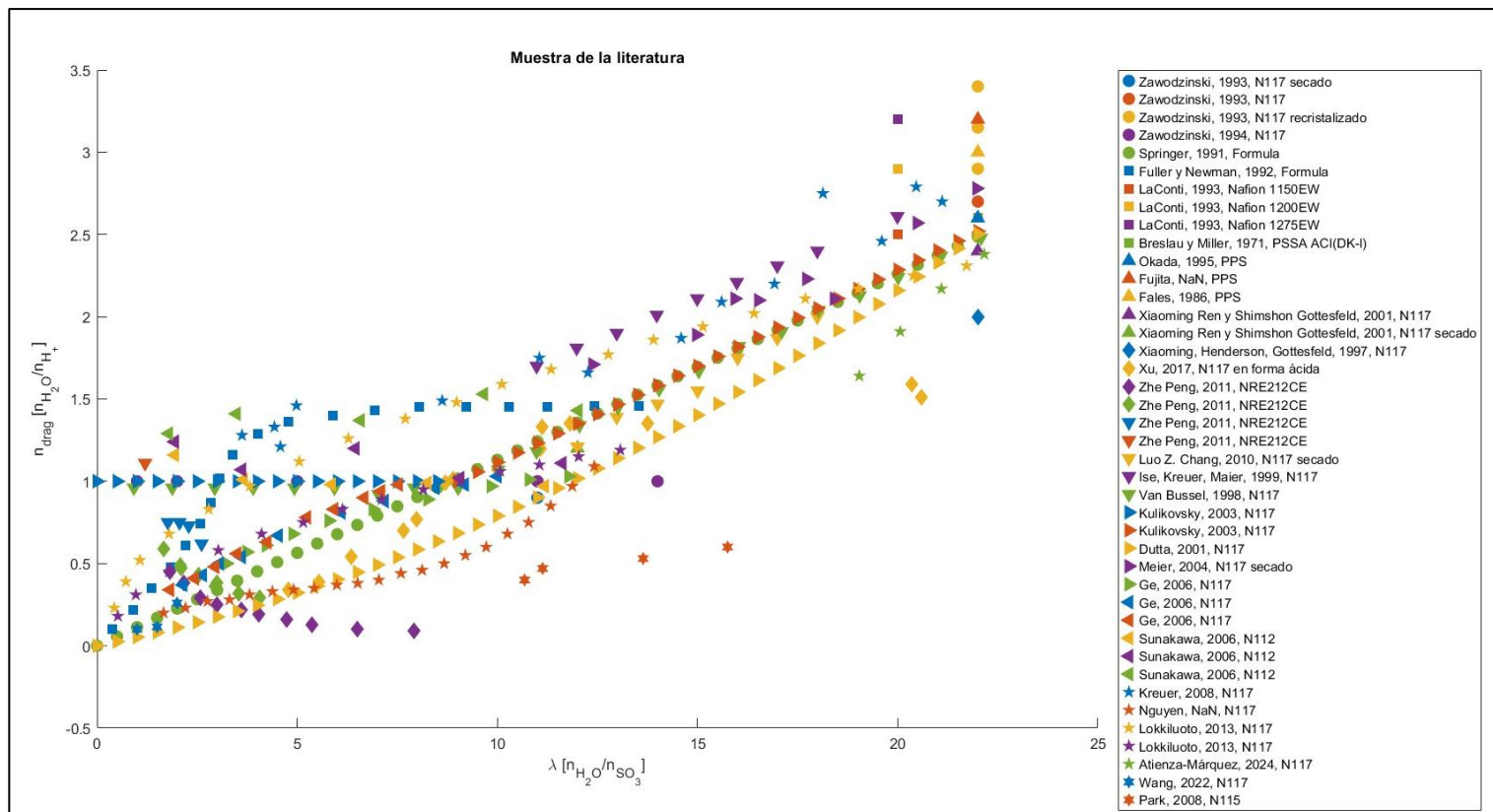


Figura 95. Resultados del arrastre electrosmótico.

5.3. Difusividad del agua

La difusión es el movimiento espontáneo de las especies a través de un medio desde una región con alta concentración de la propia hacia una de menor concentración. Existen diferentes dos tipologías de coeficientes, los Fickianos y los no Fickianos. Los primeros se refieren a los que siguen la ley de Fick, es decir, se mueven por un gradiente de concentración. Esto no es así para los segundos donde el gradiente de concentración no es suficiente para explicar el transporte.

Los principales factores que afectan a este coeficiente son los dos siguientes:

- Morfología de la membrana: porosidad, tamaño de grano, cristalinidad o la carga superficial.
- Temperatura: con ella aumenta la movilidad molecular y se acelera la difusión.

5.3.1. Definiciones teóricas

Como se ha comentado existen dos tipos de coeficientes de difusión. El primero hace referencia a los coeficientes que justifican el transporte por una diferencia de concentración, es decir, los Fickianos. En la primera y segunda ley de Fick de las **Ecuaciones 60 y 61** respectivamente se puede observar cómo se aplica.

$$J = -D_F \frac{dC}{dx} \quad \text{Ec. (60)}$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_F \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad \text{Ec. (61)}$$

- J : Flujo
- D_F : Coeficiente de difusión Fickiano
- C : Concentración
- x : Ordenada eje X
- t : Tiempo

Este se determina directamente con ajustes a las curvas de la segunda ley de Fick mediante las técnicas de permeación o sorción o directamente con los ensayos NMR. Para la corrección que sufre este coeficiente con la temperatura se utiliza la ecuación de Arrhenius, que se indica en la **Ecuación 62**.

$$D_F = D_{F0} e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad \text{Ec. (62)}$$

- D_F : Coeficiente de difusión Fickiano
- D_{F0} : Coeficiente de difusión Fickiano sin corrección de temperatura
- E_a : Energía de activación
- R : Constante de los gases ideales
- T : Temperatura

Hasta aquí los coeficientes Fickianos, a continuación, se presentan dos coeficientes no Fickianos y como se relacionan con el Fickiano. El primero es el coeficiente de autodifusión o intradifusión. Mide cómo se mueve una especie en un ella misma sin gradiente de concentración. Para su determinación se utilizan técnicas de RMN marcando un isótopo a medir y estudiando su movimiento. La relación entre la autodifusión y la difusión Fickiana se da por el factor de Darken. Este aparece en

materiales donde hay interacciones termodinámicas no ideales y se observa en la **Ecuación 63**.

$$D_F = D_{self} \frac{\partial \ln a}{\partial \ln \lambda} \quad \text{Ec. (63)}$$

- D_F : Coeficiente de difusión Fickiano
- D_{self} : Coeficiente de difusión autodifusión
- a : Actividad
- λ : Contenido de agua

Finalmente, el último coeficiente no Fickiano que realmente se aplica como una corrección al si Fickiano. El coeficiente de difusión efectivo aparece en medios porosos como geles o polímeros y se obtiene de la relación entre la porosidad y la tortuosidad como se observa en la **Ecuación 64**.

$$D_{ef} = D_F \frac{\varepsilon}{\tau} \quad \text{Ec. (64)}$$

- D_{ef} : Coeficiente de difusión efectiva
- D_F : Coeficiente de difusión Fickiano
- ε : Porosidad
- τ : Tortuosidad

5.3.2. Resultados

Por lo tanto, utilizando 18 referencias de la literatura se ha conseguido la **Tabla 23** de resultados para el coeficiente de difusión del agua en función del contenido de agua.

Tabla 23. Resultados del coeficiente de difusión del agua.

Referencia	Cita	Año	Temp. [°C]	Material	λ [NH ₂ O/nSO ₃]	D _{H₂O} [cm ² /s]	Coef.
Zawodzinski	[76]	1994	30	N117	[2.10;3.10;6.05;9.14;14.05;22.24]	[0.73;1.36;3.76;4.58;5.99;7.75]	10 ⁻⁶
Zawodzinski	[49]	1993	30	N117	[1.98;2.89;5.99;8.96;14.04;22.11]	[0.57;1.20;3.70;4.40;5.75;7.43]	10 ⁻⁶

Springer	[78]	199 1	30	N117	[2.02;2.56;3.07;3.66;4.07;5.01;6.14;7.44;8.84;10.39;11.67;13.28;14.13]	[0.93;1.93;2.89;2.16;1.66;1.44;1.44;1.30;1.25;1.25;1.22;1.26;1.27]	10^{-6}
Peng	[60]	201 1	25	NRE212 CE	[2.1;2.5;2.8;3.2;3.7;4.2;5.4;6.6]	[1.36;1.6;1.61;1.49;1.48;1.63;1.33;0.85]	10^{-6}
Bussel	[59]	199 8	80	N117	[1.01;1.93;2.93;3.79;4.87;5.85;6.83;7.81;8.86;9.88;10.83;11.75;12.80;13.86;14.77;15.86;16.92;17.80;18.85;19.77;20.82;21.77]	[0.40;2.03;4.49;5.40;6.03;6.47;6.72;6.86;7.06;7.19;7.24;7.31;7.37;7.42;7.44;7.49;7.54;7.61;7.63;7.72;7.76;7.83]	10^{-6}
Kulikovsky	[58]	200 3	60	N117	[0:0.5:22]	$4.1 \times 10^{-6} \cdot \left(\frac{x}{25}\right)^{0.15} \cdot \left(1 + \tanh\left(\frac{x-2.5}{1.4}\right)\right)$	1
Dutta	[57]	200 1	80	Nafion	[0:0.5:2]	$1 \cdot \exp\left(2416\left(\frac{1}{303} - \frac{1}{353}\right)\right)$	10^{-10}
Dutta	[57]	200 1	80	Nafion	[2:0.5:3]	$(1 + 2(x - 2)) \cdot \exp\left(2416\left(\frac{1}{303} - \frac{1}{353}\right)\right)$	10^{-10}
Dutta	[57]	200 1	80	Nafion	[3:0.5:4.5]	$(3 - 1.67(x - 3)) \cdot \exp\left(2416\left(\frac{1}{303} - \frac{1}{353}\right)\right)$	10^{-10}

Dutta	[57]	200 1	80	Nafion	[4.5;0.5;22]	$1.25 \cdot \exp\left(2416\left(\frac{1}{303} - \frac{1}{353}\right)\right)$	10^{-10}
Sunakawa	[56]	200 6	60	Nafion, método directo	[1.90;3.35;6. 21;8.99;11.6 7]	[1.84;2.25;3.7;5.86;6.31]	10^{-3}
Sunakawa	[56]	200 6	80	Nafion, método directo	[1.82;3.35;6. 23;7.75;9.22 ;12.06]	[1.67;2.51;4.61;5.75;7.05; 14.45]	10^{-3}
Kreuer	[82]	200 8	27	N117	[1.12;1.12;1. 26;1.40;1.54 ;1.68;1.82;1. 82;1.96;2.10 ;2.10;2.24;2. 80;3.08;4.62 ;4.90;5.18;5. 74;6.72;7.00 ;7.98;8.54;8. 82;9.24;14.0 0]	[0.20;0.25;0.22;0.50;0.81; 0.74;1.18;1.44;1.59;1.38; 1.43;1.41;2.65;2.89;5.82; 5.42;6.13;7.69;10.00;10.7 3;11.70;12.12;12.55;13.2 2;22.33]	10^{-6}
Lokkiluoto	[83]	201 3	30	N117	[0;0.5;22]	$(17670.4 + 1615.9262 \cdot x) \cdot (340632 + 10973575 \cdot \exp(8.8355 - 4.349 \cdot \sqrt{x})) \cdot \sqrt{x}$ $\cdot \frac{(5000 + 63x)^2 \cdot (1 + \exp(3$	10^{-6}
S. C. Yeo y A. Eisenberg	[85]	197 7	30	Nafion	[0.5]	[2.5]	10^{-6}
Nguyen	[62]	199 3	60	Nafion	[1.67;2.18;2. 66;3.23;3.72 ;4.24;4.75;5. 28;5.77;6.29 ;6.84;7.37;7. 87;8.40;8.87 ;9.36;9.94;1	[0.72;0.83;1.00;1.08;1.16; 1.25;1.32;1.37;1.42;1.47; 1.53;1.61;1.74;1.87;2.09; 2.21;2.51;2.81;3.08;3.50; 3.91;4.45]	10^{-3}

0.43;11.00;1
1.50;11.95;1
2.50]

Fuller y Newman	[79]	199 2	-	Nafion	[1.53;2.21;2. 87;3.48;4.16 ;4.83;5.51;6. 13;6.82;7.42 ;8.08;8.75;9. 39;10.07;10. 76;11.40;12. 02;12.36]	10 ⁻²
					[0.12;0.15;0.17;0.19;0.21; 0.21;0.23;0.24;0.26;0.27; 0.30;0.33;0.37;0.43;0.49; 0.58;0.67;0.74]	
Myles	[70]	201 1	60	N117	[0.76;1.28;1. 67;1.98;2.19 ;2.43;2.62;2. 72;2.86;3.19 ;3.62;3.96;4. 24;4.77;5.30 ;5.99;6.66;7. 47;8.33;9.16 ;10.10;11.03 ;12.17;13.15 ;14.01;14.80 ;15.64;16.35]	10 ⁻⁶
					[0.46;0.95;1.50;2.14;2.80; 3.65;4.46;5.10;5.78;6.54; 6.06;5.48;4.97;4.52;4.19; 3.96;3.82;3.74;3.72;3.75; 3.75;3.81;3.82;3.86;3.91; 3.91;3.93;3.98]	
Myles	[70]	201 1	60	N117	[0.45;1.00;1. 43;1.74;1.90 ;2.12;2.26;2. 45;2.55;2.69 ;2.76;2.88;3. 15;3.46;3.60 ;3.77;3.96;4. 24;4.48;4.82 ;5.25;5.73;6. 25;6.82;7.33 ;7.87;8.40;8. 88;9.57;10.3 6;11.03;11.9 8;12.99;13.9 6;14.80;15.6 8;16.52]	10 ⁻⁶
					[0.22;0.52;0.93;1.31;1.76; 2.11;2.58;3.11;3.56;4.24; 4.72;5.29;5.97;5.52;5.14; 4.77;4.36;4.08;3.82;3.55; 3.35;3.20;3.11;3.04;3.01; 2.97;2.96;2.97;3.01;2.99; 3.06;3.04;3.10;3.13;3.18; 3.22;3.25]	

Motupally	[86]	200 2	60	N115	[0:0.5:22]	2.5×10^{-3} $\cdot \frac{x \cdot (x - 0.0209x^2 - 0.501)}{x - 2}$ $\cdot \exp\left(-\frac{2436}{333}\right)$	10^{-6}
LeVan	[87]	200 3	25	Nafion module	[0.59;1.47;1. 83;2.24;2.60 ;2.64;2.85;2. 94;3.14;3.62 ;4.04;5.29;7. 22;8.57;9.97 ;11.32;13.40]	[0.12;0.26;0.79;1.42;2.48; 3.74;4.94;6.15;8.03;6.73; 5.37;3.92;3.04;2.80;2.60; 2.40;2.20]	10^{-6}
Rivin	Otra ref [87]	200 1	30	N117	[2.56;3.75;4. 83;5.92;7.11 ;8.20;9.24;1 0.48;11.99;1 3.13]	[0.40;1.22;1.84;2.28;2.76; 3.14;3.42;3.57;3.80;3.80]	10^{-6}
Morris y Sun	Otra ref [87]	199 3	-	-	[4.01;2.09;5. 99]	[0.45;0.16;0.15]	10^{-6}
Tabuchi	[88]	201 1	30	N1100, NMR	[0.28;1.01;1. 40;1.57;1.85 ;2.02;2.19;2. 30;2.47;2.70 ;2.70;2.87;3. 03;3.15;3.15 ;3.31;3.43;3. 48;3.54;3.71 ;3.82;3.88;3. 99;5.11;6.46 ;8.03;9.49;1 0.90;12.36;1 3.88;15.34;1 6.74;18.15;1 9.66;21.07]	[0.10;0.34;0.66;0.99;1.29; 1.62;1.96;2.30;2.63;2.95; 3.27;3.58;3.93;3.67;3.33; 2.97;2.58;2.24;1.93;1.61; 1.31;0.97;0.61;0.28;0.19; 0.16;0.16;0.14;0.16;0.15; 0.16;0.15;0.16;0.18;0.15]	10^{-6}
Tabuchi	[88]	201 1	30	N1100, Raman	[2.53;2.87;3. 99;2.53;3.43 ;3.09;3.76;6.	[0.05;0.70;0.93;1.21;1.60; 1.98;2.26;4.04;2.85;1.56;	10^{-6}

					24;6.18;5.39 ;6.01;7.25;8. 60;9.66;12.1 9;12.98;17.6 4;20.56;21.0 1]	0.73;0.52;0.35;0.41;0.12; 0.26;0.07;0.10;0.50]	
Nappor	Otra ref [63]	200 8	-	-	[1.51;1.96;2. 86;3.42;4.20 ;5.89;6.91;7. 70;8.54;9.62 ;10.46;11.42 ;12.33;13.23 ;14.19;15.15 ;16.00;16.96 ;18.04;19.73]	[0.40;0.55;0.75;0.93;1.15; 1.58;1.87;2.10;2.37;2.55; 2.87;3.09;3.32;3.57;3.83; 4.02;4.22;4.42;4.87;5.36]	10 ⁻⁶
Atienza	[63]	202 4	60	N117	[18.77;19.85 ;20.87;21.83]	[5.36;4.22;4.64;4.99]	10 ⁻⁶
Vetter	[89]	201 9	80	N117	[0;0.5;22]	$\frac{3.842x^3 - 32.03x^2 + 67.7x}{x^3 - 2.115x^2 - 33.013x + 1}$	10 ⁻⁶

A continuación, en la **Figura 96** se grafican estos resultados.

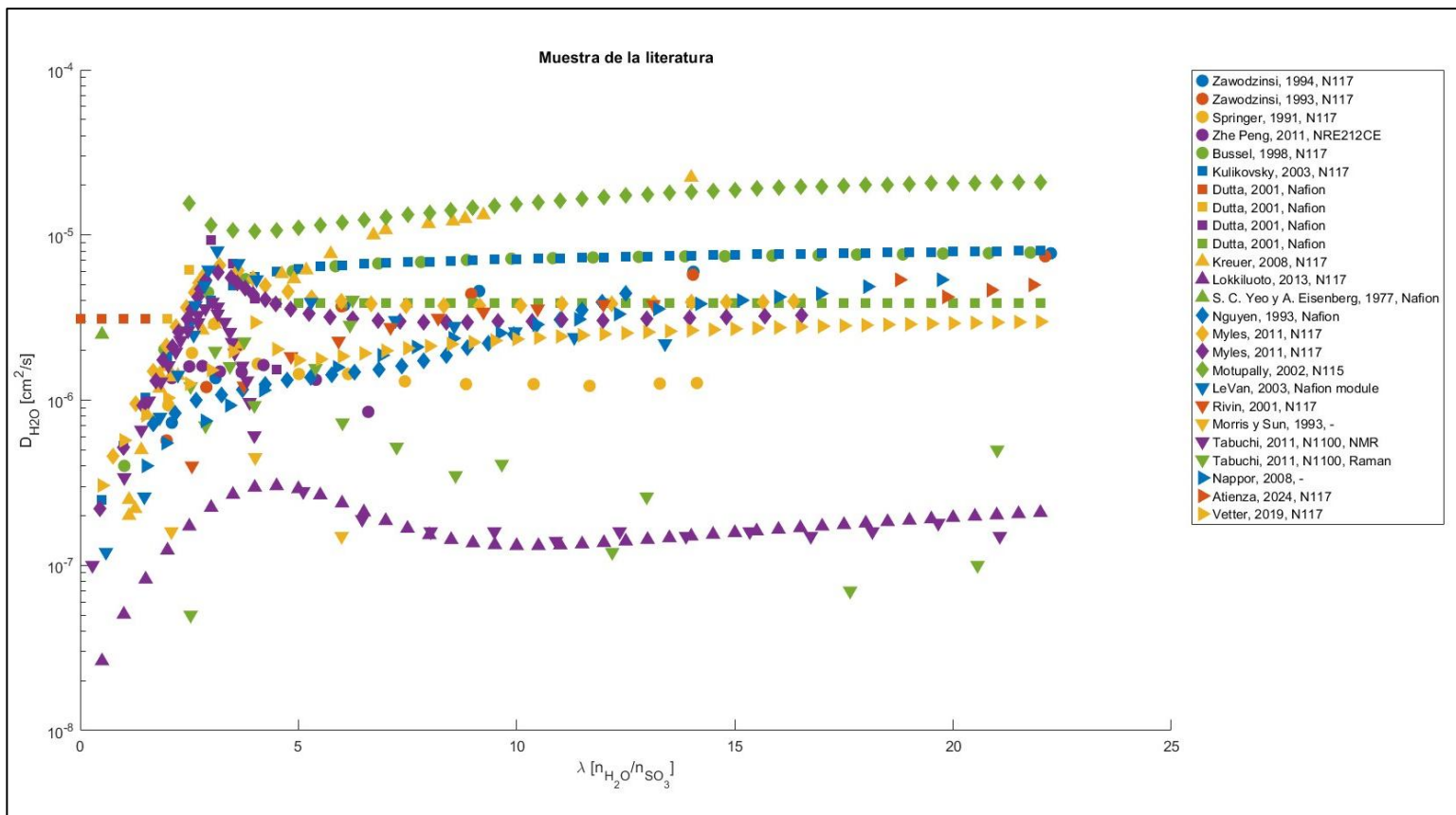


Figura 96. Resultados del coeficiente de difusión del agua.

5.4. Hinchamiento

El hinchamiento de la membrana es un fenómeno sencillo, es la variación del volumen de la membrana al variar su contenido de agua. Su medición se ha explicado en el **apartado Métodos de ensayo**, donde el principal método es la medición directa en diferentes estados de hidratación.

En la **Tabla 24** se recogen los resultados de la muestra.

Tabla 24. Resultados del hinchamiento.

Referencia	Cita	Año	Temp [°C]	Material	λ [n_{H_2O}/n_{SO_3}]	α
Springer	[78]	1991	-	N117	[0:0.5:22]	$1 + 0.0126x$

Motupally, Atienza, Myles	[63], [70], [86]		-	N117	[0:0.5:22]	0
Nanocats	[90]		23	N117	[0:0.5:22]	$\frac{183 + 1.0457x}{183}$
Nanocats	[90]		100	N117	[0:0.5:22]	$\frac{183 + 1.464x}{183}$
Schalenbach	[91]	2015	-	N117	[0:0.5:22]	$\frac{183 + 1.182x}{183}$
Luo X	[92]	2021	-	PFSA	[0:0.5:22]	$\frac{183 + 0.318x}{183}$
Kusoglu	Otra ref [46]	2017	25	PFSA	[0:0.5:22]	$1 + (0.02128 + 7.96512 \times 10^{-3} \cdot x)$
Yaliang	[93]	2006	25	PFSA	[0:0.5:22]	$1 + (-0.01409 + 8.44535 \times 10^{-3} \cdot x)$
Yongqiang	[94]	2011	80	PFSA	[0:0.5:22]	$1 + (-0.01324 + 9.85134 \times 10^{-3} \cdot x)$

A continuación, en la **Figura 97** se grafican estos resultados.

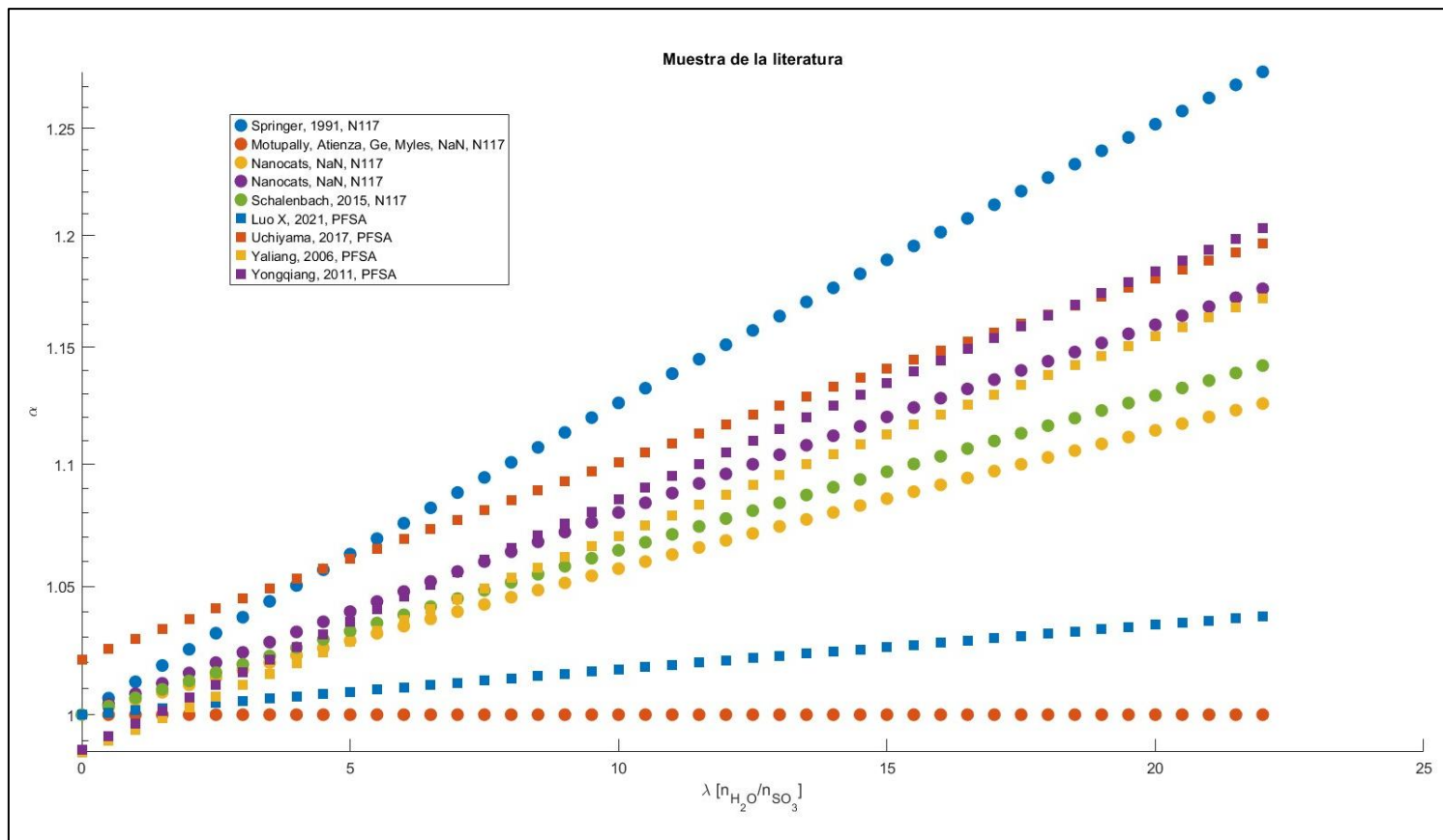


Figura 97. Resultados del hinchamiento

5.5. Peso específico

El peso específico en el caso de las membranas de intercambio de protones hacer referencia no a la propiedad física de la densidad de la membrana entre la densidad del agua, sino a su propiedad química.

La capacidad de intercambio iónico o peso específico en la literatura se expresa en miliequivalentes por gramo seco (meq/g) e indica la cantidad de grupos funcionales ácidos, es decir, SO_3^-H^+ disponibles para el intercambio por cada gramo de membrana seca.

En la literatura utilizada no se establecen métodos para medirlo ya que se asume como una propiedad del material, pero a continuación se indican los pasos generales a seguir para ello:

- Se transforma la membrana a su forma ácida.

- Se intercambian los protones por cationes, por ejemplo, de Na^+ .
- Se mide la cantidad de H^+ liberados mediante el proceso de titulación.

El valor típicamente establecido para las membranas de Nafion 117 es de 0,91 meq/g., pero se ha encontrado que puede variar ligeramente dependiendo del contenido de agua de la membrana. Para este parámetro solo se ha encontrado el artículo de Kusoglu en 2017 [46]. Los resultados se muestran en la **Tabla 25** para diferentes membranas.

Tabla 25. Resultados del peso específico.

Referencia	Cita	Año	Temp. [°C]	Material	λ [$\text{n}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{n}_{\text{SO}_3}$]	EW [g/mol]
Kusoglu	[46]	2017	-	Nafion, PFSA, Dow, M3	[19.038; 22.768; 22.080; 20.341; 18.366; 17.290; 15.491; 14.734; 13.927; 12.122; 9.948; 10.151; 12.382; 16.831; 17.735; 15.403; 16.405; 13.527; 13.635]	[698.759; 856.576; 943.921; 971.712; 1098.759; 1099.752; 1085.856; 1099.752; 1100.744; 1200.993; 1269.479; 1074.938; 909.181; 801.985; 823.821; 823.821; 868.486; 979.653; 900.248]

A continuación, en la **Figura 98** se grafican estos resultados.

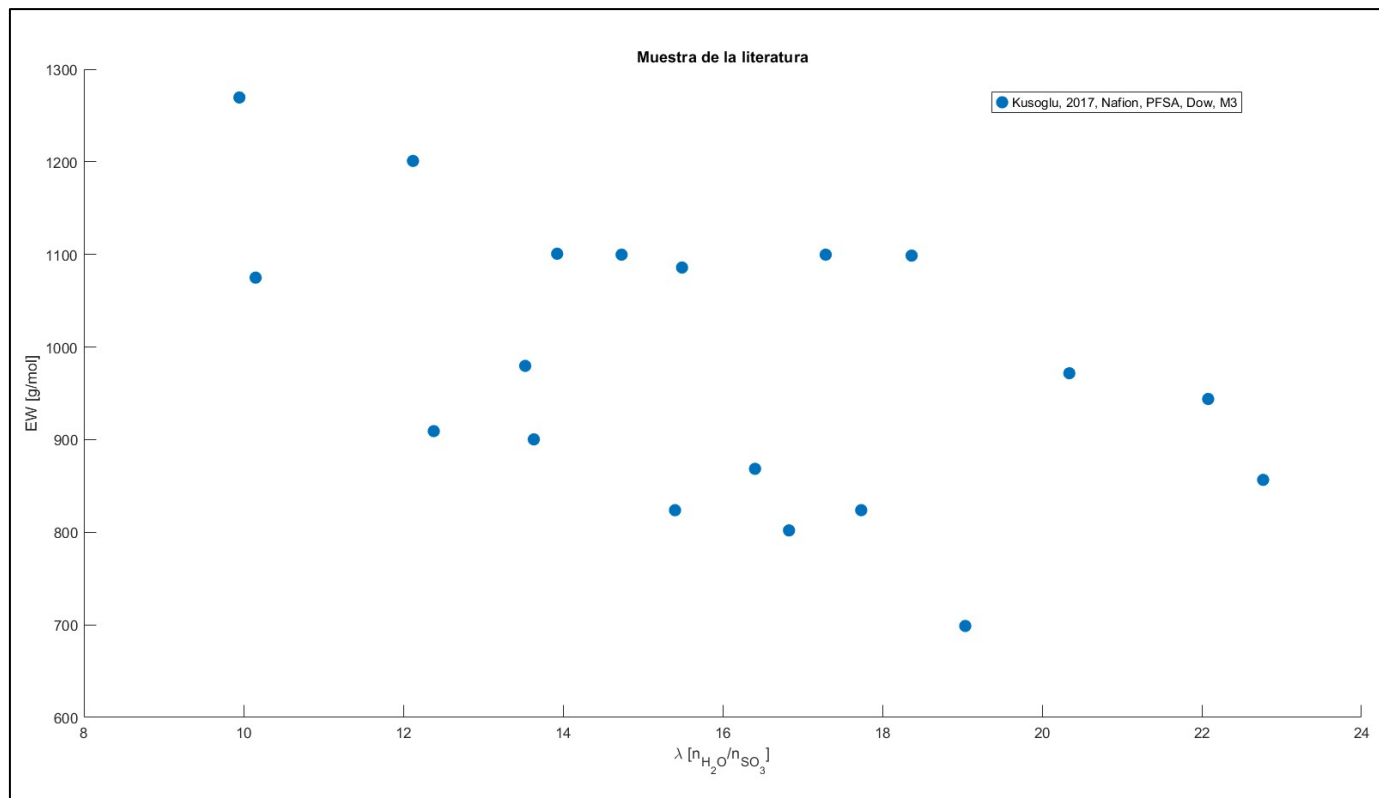


Figura 98. Resultados del peso específico.

5.6. Espesor de la membrana seca

El espesor en seco de la membrana a diferencia de los anteriores no tiene una falta de consenso para caracterizarla, sino que dependiendo de cada membrana por sus procesos de fabricación puede tener una tolerancia frente a sus dimensiones nominales.

Por ello esta muestra está conformada también por algunos fabricantes que aportan los rangos de tolerancia entre los que se comprende el espesor real. Para caracterizar este parámetro se utilizarán las muestras de la **Tabla 26** y se escogerá el rango más amplio de tolerancia posible para el modelo de forma que se estará del lado de la seguridad.

Tabla 26. Resultados de medidas y tolerancias del espesor de la membrana seca.

Recurso	Cita	Espesor (μm)	Tolerancia (μm)
---------	------	---------------------------	------------------------------



Ion Power	[95]	177.8	± 17.8
Fisher scientific	[96]	180	± 0
Merck	[97]	177.8	± 0
Avantor ScienceCentral	[98]	180	± 0
Gamry Instruments	[99]	183	± 0
Nanocats	[90]	183	± 7

De forma que se utilizará $177,8 \pm 17,8 \mu\text{m}$.

6. Modelos

Con el **apartado Parámetros con incertidumbre** queda evidente la falta de consenso respecto a los verdaderos valores de los parámetros necesarios para modelar el transporte de agua a través de la membrana. Además, también se ha observado que guardan una estrecha relación con el contenido de agua de la membrana.

Por lo tanto, para si se quiere modelar el transporte del agua de forma confiable, es necesario también tener en cuenta la incertidumbre que lo rodea, aunque por ello se reduzca la precisión. De esta forma este apartado se dividirá en tres partes, la primera explicando el modelo para el transporte en base a lo explicado en el **apartado Modelado del agua en la membrana**, la segunda en la que se ajusten los parámetros a curvas en función del contenido de agua cuantificando su incertidumbre y una tercera explicando como trabajar la propagación de la incertidumbre.

6.1. Modelo de transporte de agua

Para este caso se utilizará un modelo difusivo, en el que como anteriormente se explico depende del arrastre electrosmótico y de la difusión del agua. Para la totalidad del rango de contenido de agua se utilizará un modelo difusivo por lo que a altos contenidos de agua podría sufrir imprecisiones por no trabajar con un modelo hidráulico. Algunas de las consideraciones utilizadas son las siguientes:

- Sistema formado por una única fase, la membrana.
- Sistema estacionario, por lo que no existen términos en función del tiempo o estados iniciales.
- Electroneutralidad, cargas homogéneamente repartidas y solo se transmite un protón, lo que resulta en que los protones se transportan por un gradiente de potencial y no de concentración.
- Condición isoterma e isóbara, la membrana está a la misma temperatura debido a su pequeño espesor y no existe diferencia de presión entre sus extremos.
- Las únicas especies que se transportan serán los protones y las moléculas de agua. Como solo existen dos especies las interacciones serán binarias, por lo que se utilizará un modelo difusivo de solución diluida en la que las interacciones se modelan con la ecuación de Nernst-Planck.

- El modo de operación será como electrolizador, por lo que los flujos electrosmótico y difusivo tienen el mismo sentido.
- Para los contenidos de agua de los extremos se considerará la paradoja de Schroeder de forma que para el contacto con agua líquida se considerará un contenido de agua de 19-22 $n_{H_2O}/n_{SO_3^-}$, como se indica en la referencia [76] y para el contacto con vapor se utilizará el rango más amplio de la humedad relativa al 100% de la **Figura 99** que es una gráfica que resume varios estudios de contenido de agua frente a humedad relativa. De estos rangos se utilizarán los valores que maximicen la difusión.

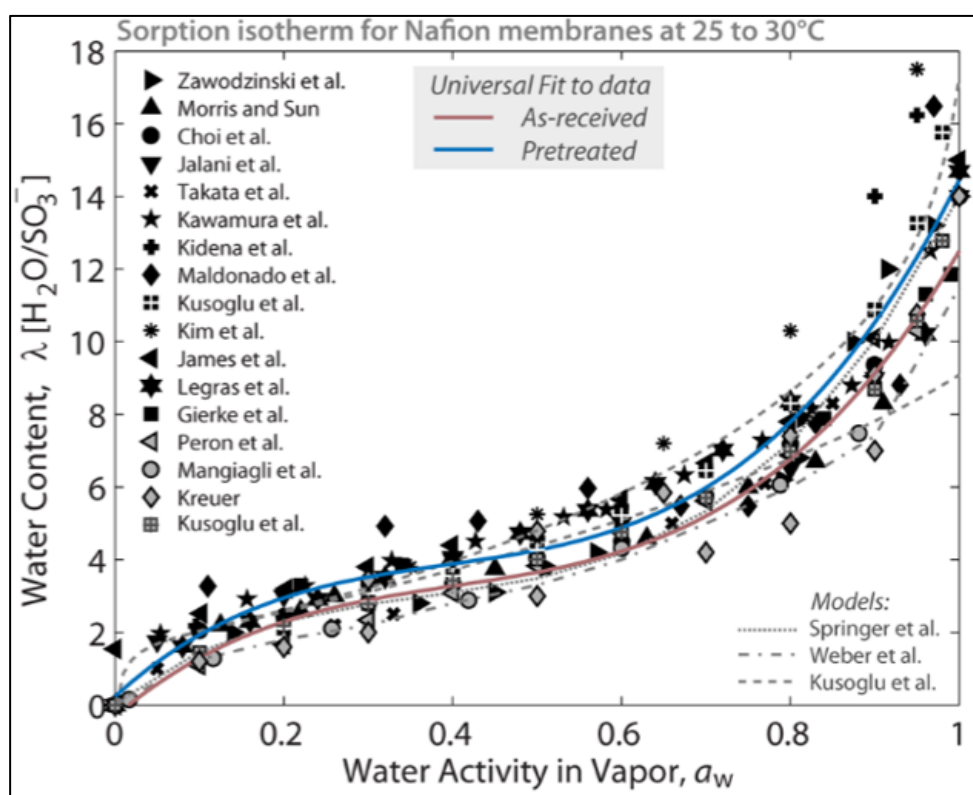


Figura 99. Contenido de agua frente a actividad en el vapor. Fuente: [46]

- La variación del contenido de agua en la membrana se asume lineal como se ha asumido en otros modelos como el de la referencia [63]. De forma que λ se considerará la media de los extremos.

Con estas consideraciones y basándonos en la expresión de Zawodzinski de 1991 [78], se llega a la **Ecuación 65** que modelará el transporte de agua en el modelo.

$$N_{H_2O}(\lambda) = n_{\text{drag}}(\lambda) \cdot \left(\frac{J \cdot \lambda}{22 \cdot F} \right) + \frac{\rho_{\text{sec}}}{EW(\lambda)} \cdot D_{H_2O}(\lambda) \cdot \frac{\lambda_a - \lambda_c(\lambda)}{z_{\text{sec}} \cdot \alpha(\lambda)} \quad \text{Ec. (65)}$$

- N_{H_2O} : Flujo de agua por la membrana, [$n_{H_2O}/\text{cm}^2\text{-s}$]
- n_{drag} : Coeficiente de arrastre electrosmótico, [n_{H_2O}/n_{H^+}]
- J : Densidad de corriente, [A/cm^2]
- F : Constante de Faraday, 96484 [C/mol]
- λ : Contenido de agua de la membrana, [$n_{H_2O}/n_{SO_3^-}$]
- ρ_{sec} : Densidad de la membrana seca, 0,002 [kg/cm^3]
- EW : Peso específico de la membrana, [$\text{kg}/n_{SO_3^-}$]
- D_{H_2O} : Coeficiente de difusión del agua, [cm^2/s]
- λ_a : Contenido de agua en el ánodo, [$n_{H_2O}/n_{SO_3^-}$]
- λ_c : Contenido de agua en el cátodo, [$n_{H_2O}/n_{SO_3^-}$]
- z_{sec} : Espesor de la membrana seca, $0,01788 \pm 0,00018$ [cm]
- α : Hinchamiento de la membrana, [%]

Los parámetros que vienen con (λ) , son los dependientes del contenido del agua por lo que tendrán un valor variable y una incertidumbre también variable y asimétrica. Solo se han considerado constantes la densidad de la membrana seca y el contenido de agua el ánodo. El espesor de la membrana seca también es constante, pero tiene una incertidumbre constante y simétrica. El contenido de agua del cátodo se calcula con la pendiente entre λ_a y λ . Finalmente, la densidad de corriente se ajustará a diferentes valores para estudiarla frente al flujo.

6.2. Modelo de los parámetros con incertidumbre

El objetivo de este apartado es de ajustar las muestras de la literatura a curvas frente al contenido de agua modelando además su incertidumbre para dar un intervalo de confianza fiable.

Debido a que se generarán incertidumbres no constantes y asimétricas frente a un parámetro, no es posible utilizar métodos convencionales de ajuste que aportarían desviaciones constantes y no respecto a un punto específico de la curva, sino frente al valor medio de la curva. Por lo tanto, se han utilizado tres métodos de ajuste del software UQLab. Estos tres son el método Kriging, la Expansión polinómica del caos y la Expansión polinómica del caos estocástica. A continuación, se desarrollan estos métodos resumidamente ya que son procesos matemáticos complejos.

6.2.1. Kriging

El Kriging o modelado con procesos Gaussianos es un método de interpolación o regresión, dependiendo del caso, basado en procesos estocásticos. La metodología seguida se desarrolla en el manual de usuario de la referencia [100].

Para su funcionamiento supone que la salida de un modelo es una realización de un proceso Gaussiano, es decir, que se modela la función ($M(x)$) como una combinación de una tendencia o función media determinista y un proceso Gaussiano con media cero y covarianza definida por una función correlación.

Sus componentes principales son los siguientes:

- Tendencia ($\beta^T f(x)$): Es la parte determinista del modelo.
- Función correlación ($\sigma^2 Z(x)$): Mide la similitud entre los puntos en el espacio
- Varianza del proceso (σ^2): La magnitud de la variación del proceso Gaussiano.
- Otros hiperparámetros (θ, β): Parámetros que definen la forma de la función correlación, como la escala de la correlación.

Existen dos casos posibles de observaciones, con ruido y sin ruido. Cuando las observaciones o datos no tienen ruido, es decir que son mediciones perfectas, el proceso interpola exactamente los puntos conocidos. En cambio, cuando las mediciones son imperfectas y por ello tienen ruido, que se modela como una varianza de la observación, se utiliza la regresión que suaviza los datos y se incorpora una matriz de covarianza del ruido en los cálculos.

Para la estimación de los hiperparámetros, es decir, θ, β y σ utiliza los procesos de máxima verosimilitud y validación cruzada. Esto lo hace de forma que el modelo se aproxime lo mejor posible a los datos disponibles.

Finalmente se obtiene una predicción en cualquier punto x , dada por $\mu(x)$ o la media del proceso posterior. Además, se consigue una incertidumbre asociada a esa predicción dada por la varianza, permitiendo de esta forma no solo obtener un valor determinista, sino su incertidumbre asociada.

Un ejemplo se observa en la **Figura 100** que es una extracción del manual de usuario, donde se ven los dos casos mencionados y como a partir de las observaciones se obtiene una predicción y un intervalo de confianza.

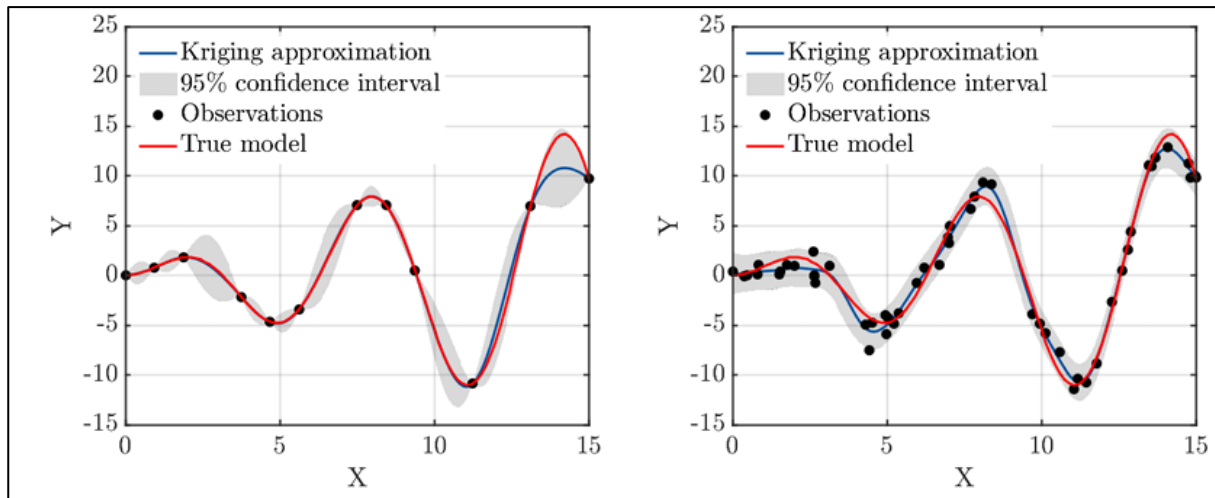


Figura 100. Aproximaciones con método Kriging, a la izquierda sin ruido y a la derecha con ruido. Fuente: [100]

Al aplicarlo a la muestra de datos con incertidumbre recogida no se obtuvieron resultados precisos respecto a la predicción. En las **Figuras 101 y 102** se exponen como ejemplo el arrastre electrosmótico y el coeficiente difusivo del agua.

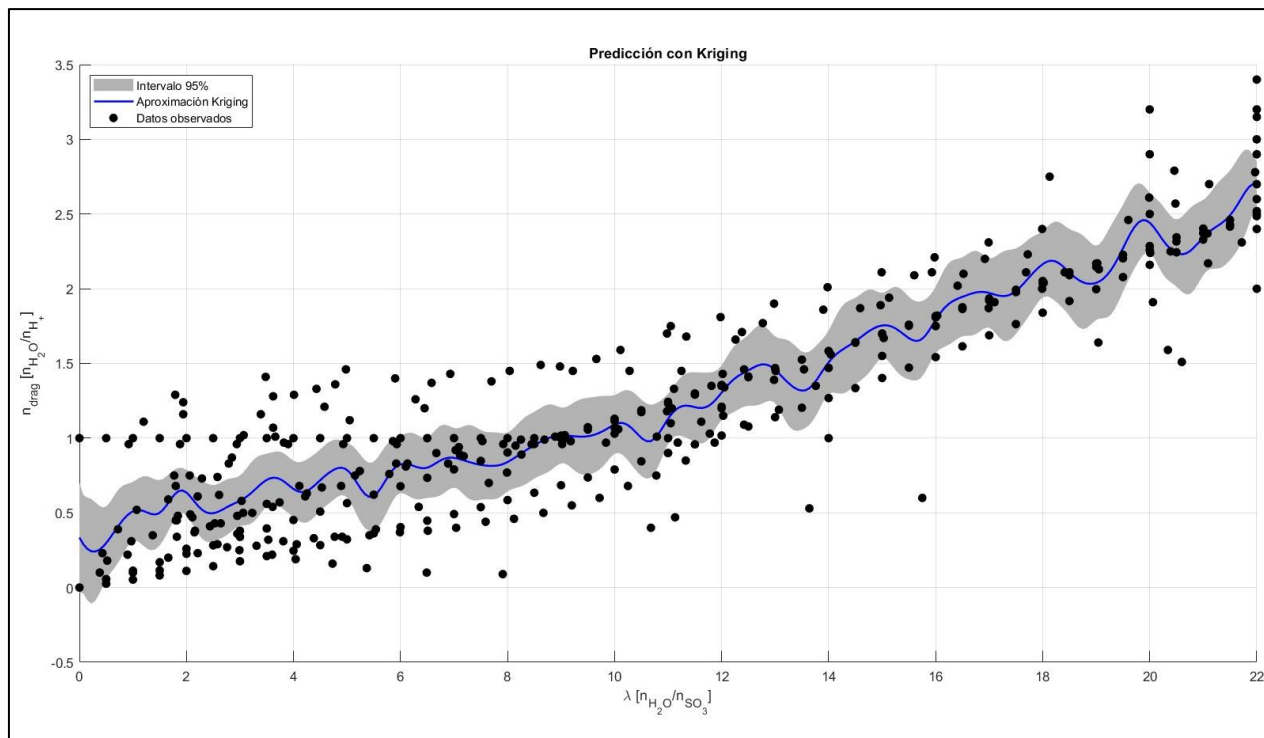


Figura 101. Aproximación con método Kriging a arrastre electrosmótico.

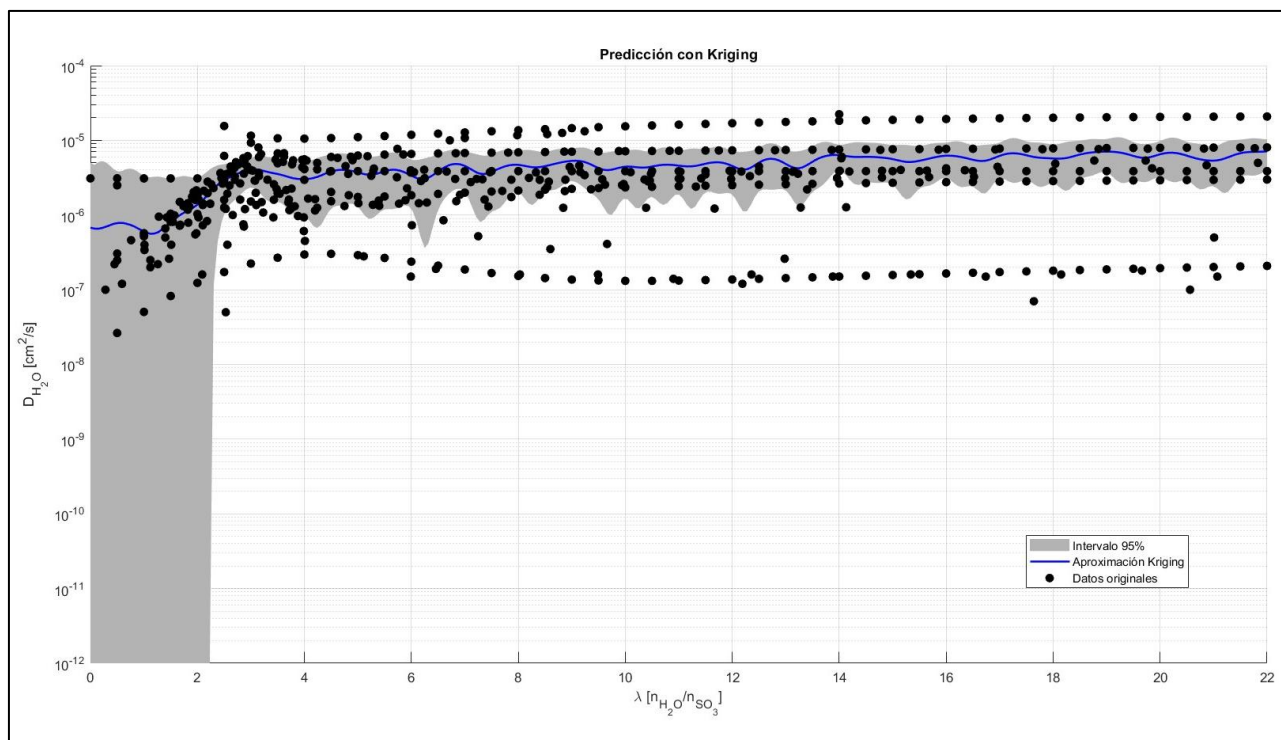


Figura 102. Aproximación con método Kriging a coeficiente difusivo del agua.

Se observa que no se ajusta correctamente a los datos esto se puede deber a que se está produciendo un sobreajuste por el ruido de la muestra. Este es un problema que puede ocurrir en procesos de aprendizaje automático, de forma que el modelo se ciñe mucho a los datos en lugar de capturar los patrones generales.

Por lo tanto, con este método no se obtiene una buena predicción, pero se puede obtener una estimación del ruido de las observaciones ya que no se conoce de antemano y los siguientes métodos la necesitan.

6.2.2. Expansión polinómica del caos

Es una técnica matemática utilizada para aproximar modelos computacionales costosos y cuantificar la incertidumbre en sistemas con entradas aleatorias. En el manual de usuario de UQLab en la referencia [101] se explica detalladamente este método.

La PCE genera un metamodelo o modelo sustitutivo que permite representar un modelo complejo mediante una serie de polinomios ortogonales multivariados. La fórmula genérica se detalla en la **Ecuación 66**.

$$Y = M(X) \approx \sum_{\alpha \in A} y_{\alpha} \psi_{\alpha}(X) \quad \text{Ec. (66)}$$

- Y : Variables salida
- M : Modelo complejo
- X : Variables con distribuciones aleatorias entrada
- y_{α} : Coeficientes de ajuste para aproximar el modelo original
- ψ_{α} : Polinomios ortonormales multivariados contruidos con la distribución de X
- A : Conjunto de índices α seleccionados

El proceso para seguir se resume en la siguiente secuencia de pasos:

1. Construcción de la base polinómica: se seleccionan los polinomios ortogonales univariados ajustados a cada variable y a continuación se ensamblan en polinomios multivariados mediante productos tensoriales.
2. Truncamiento de la serie: mediante estrategias de truncamiento como el grado total, el hiperbólico o la interacción máxima se pasa de un número infinito de términos a uno finito.

3. Estimación de los coeficientes y_α : Se eligen solo los términos polinómicos más importantes, para mejorar la eficiencia y evitar el sobreajuste, mediante las técnicas de proyección o regresión por mínimos cuadrados o técnicas dispersas (LAR *Least Angle Regression*, OMP *Orthogonal Matching Pursuit*, SP *Subspace Pursuit*, BCS *Bayesian Compressive Sensing*).
4. Evaluación del error: Se utiliza validación cruzada o estimaciones empíricas para verificar cuanto se aproxima el metamodelo al original.

Con este modelo se obtiene por lo tanto una solución determinista y su incertidumbre asociada. Además, se pueden hacer análisis de sensibilidad ya que las variables de entrada son aleatorias y este tipo de proceso es poco costoso computacionalmente. Este modelo trabaja sin un ruido asociado a las observaciones.

Al tratar de ajustar por ejemplo el arrastre electrosmótico y la difusión del agua se observa en la **Figuras 103 y 104** que la incertidumbre se subestima drásticamente. Esto puede tener varias causas como un truncamiento inadecuado o que las observaciones tienen una varianza que no se está teniendo en cuenta en el metamodelo. Por ello no se considera una buena solución, pero de este se puede extraer el polinomio que ha considerado mejor para el ajuste.

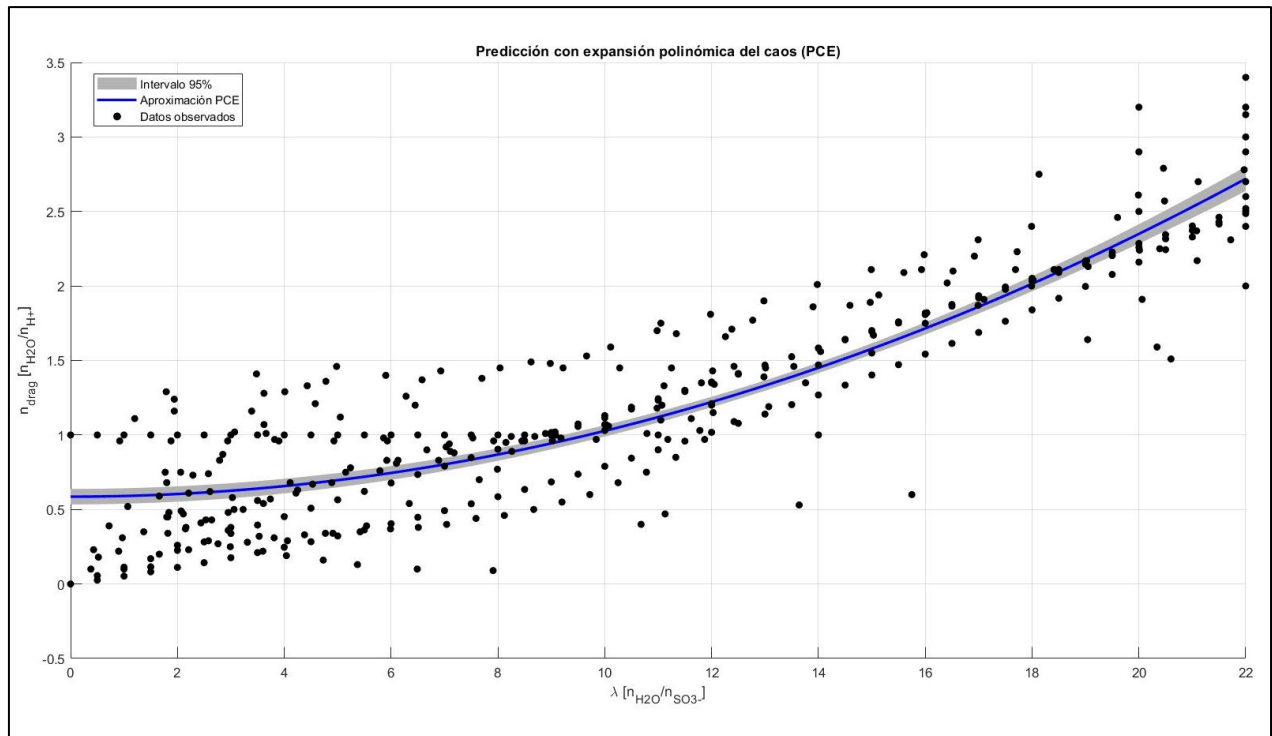


Figura 103. Aproximación con método PCE a arrastre electrosmótico.

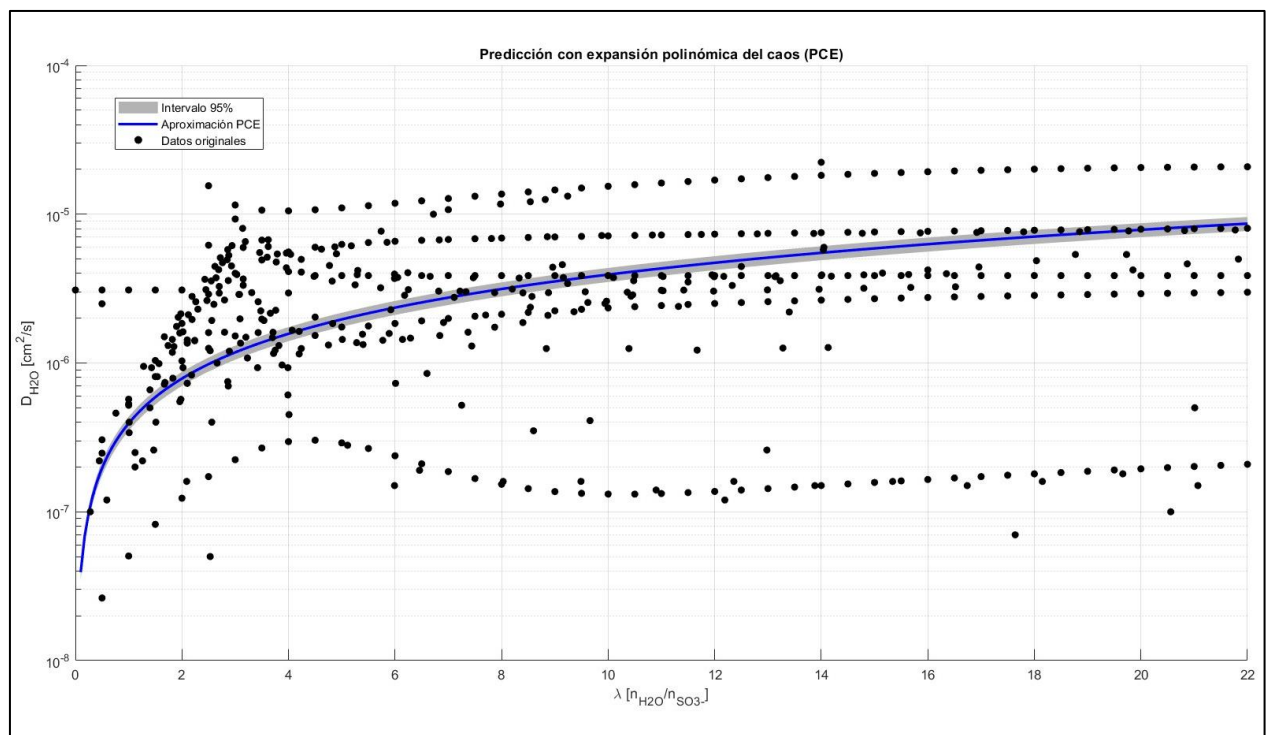


Figura 104. Aproximación con método PCE a coeficiente difusivo del agua.

6.2.3. Expansión polinómica del caos estocástica

Es una tipología del anterior. La principal diferencia es que el SPCE está diseñado para modelos estocásticos, modelos que para un mismo conjunto de entradas se pueden producir diferentes resultados. Este proceso al igual que los anteriores se desarrolla en el manual de usuario de UQLab de la referencia [102].

Los PCE suponen que el modelo es determinista, un vector de entrada siempre resuelve el mismo valor, pero en la práctica esto no es así, el vector resultado no es fijo por lo que es un problema estocástico. Por lo tanto, la idea principal del SPCE es modelar la distribución respuesta. La fórmula general se indica en la **Ecuación 67**.

$$Y(X) \approx \hat{Y}(X) = \sum c^{\alpha} \psi^{\alpha}(X, Z) + \varepsilon \quad \text{Ec. (67)}$$

- Y : Variables salida
- X : Variables entrada deterministas
- $\hat{Y}$: Aproximación estocástica del modelo original
- c^{α} : Coeficiente de expansión para el multi-índice α
- ψ^{α} : Función base multivariada ortonormal
- Z : Variable latente
- ε : Ruido aditivo gaussiano $\mathcal{N}(0, \sigma^2)$

Para obtener la distribución de la variable salida primero se introduce una variable latente con la que representar la aleatoriedad del modelo. A continuación, se construye una PCE con las variables deterministas de entrada y la latente. Finalmente, se añade un ruido aditivo para mejorar la estabilidad numérica que vendrá dado por la estimación del método Kriging en este caso.

Para estimar los coeficientes de expansión o de desviación estándar se utilizan métodos de máxima verosimilitud mediante un proceso iterativo.

Estas predicciones se ajustaron correctamente a los parámetros con incertidumbre por ello se utilizarán para el modelo, pero antes de ello se les va a someter a un proceso más. Para simplificar los cálculos al momento de tener que utilizarlos en la fórmula de transporte de agua es más asequible introducir expresiones polinómicas a estos modelos, por ello se ajustaran los resultados al polinomio que se haya considerado más acertado en el ajuste PCE, esto apenas afectará a la incertidumbre ya que se obtienen coeficientes de determinación muy próximos a la unidad.

6.3. Propagación de la incertidumbre

En este caso en lugar de calcular la desviación estándar clásica, que se realiza mediante las derivadas parciales de la función principal respecto de los parámetros con incertidumbre, se usará una aproximación por envolventes.

Para este método es necesario partir de las funciones superior e inferior, que se obtienen del con los métodos del **apartado Modelado de parámetros con incertidumbre**. A continuación, se evalúa la función determinista con las combinaciones de las funciones anteriores que maximicen o minimicen el resultado, lo que permite capturar la incertidumbre asimétrica.

Para trabajar la expresión de Zawodzinski se dividirá en dos términos el electrosmótico y el difusivo. El primero es más simple ya que solo tiene un parámetro, el coeficiente de arrastre electrosmótico de forma que los límites superiores e inferiores serán únicamente los dados por este parámetro. En la **Ecuaciones 68, 69 y 70** se indica como quedan.

$$T_{AEO}^{media}(\lambda) = n_{drag}^{media}(\lambda) \cdot \frac{J \cdot \lambda}{22 \cdot 96484} \quad \text{Ec. (68)}$$

$$T_{AEO}^{sup}(\lambda) = n_{drag}^{sup}(\lambda) \cdot \frac{J \cdot \lambda}{22 \cdot 96484} \quad \text{Ec. (69)}$$

$$T_{AEO}^{inf}(\lambda) = n_{drag}^{inf}(\lambda) \cdot \frac{J \cdot \lambda}{22 \cdot 96484} \quad \text{Ec. (70)}$$

El término difusivo es un poco más complejo, pero únicamente hay que tratar de maximizar el límite superior e inferior, por lo que quedarían como las **Ecuaciones 71, 72 y 73**.

$$T_{DW}^{media}(\lambda) = \left(\frac{\rho}{M_m^{media}(\lambda)} \right) \cdot D_{H_2O}^{media}(\lambda) \cdot \left(\frac{\lambda_a - \lambda_c}{z^{media}(\lambda) \cdot \alpha^{media}(\lambda)} \right) \quad \text{Ec. (71)}$$

$$T_{DW}^{sup}(\lambda) = \left(\frac{\rho}{M_m^{inf}(\lambda)} \right) \cdot D_{H_2O}^{sup}(\lambda) \cdot \left(\frac{\lambda_a - \lambda_c}{z^{inf}(\lambda) \cdot \alpha^{inf}(\lambda)} \right) \quad \text{Ec. (72)}$$

$$T_{DW}^{\text{inf}}(\lambda) = \left(\frac{\rho}{M_m^{\text{sup}}(\lambda)} \right) \cdot D_{H_2O}^{\text{inf}}(\lambda) \cdot \left(\frac{\lambda_a - \lambda_c}{z^{\text{sup}}(\lambda) \cdot \alpha^{\text{sup}}(\lambda)} \right) \quad \text{Ec. (73)}$$

De forma que la suma de estos términos representaría las funciones buscadas.

7. Resultados del modelo

En este apartado se presentan los resultados por una parte de los parámetros con incertidumbre y por otro los resultados del transporte de agua.

7.1. Arrastre electrosmótico

Los parámetros obtenidos de los modelos Kriging y expansión polinómica del caos (PCE) se explican en la **Tabla 27**.

Tabla 27. Parámetros del arrastre electrosmótico.

Parámetro	Valor
Estimación del ruido	0.2
Grado de polinomio a ajustar	2

Las **Ecuaciones 74, 75 y 76** indican el resultado determinista, el límite de intervalo de confianza 95% superior y el límite de intervalo de confianza inferior respectivamente.

$$n_{drag\ det} = 0.03209\lambda + 0.003077\lambda^2 + 0.4531 \quad (R^2 = 0.9998) \quad \text{Ec. (74)}$$

$$n_{drag\ sup\ 95\%} = 0.004524\lambda^2 - 0.00862\lambda + 1.328 \quad (R^2 = 0.9989) \quad \text{Ec. (75)}$$

$$n_{drag\ inf\ 95\%} = 0.07279\lambda + 0.00163\lambda^2 - 0.4221 \quad (R^2 = 0.9993) \quad \text{Ec. (76)}$$

En la **Figura 105** se grafica el resultado obtenido en el método de expansión polinómica del caos estocástica (SPCE) y en la **Figura 106** el ajuste final.

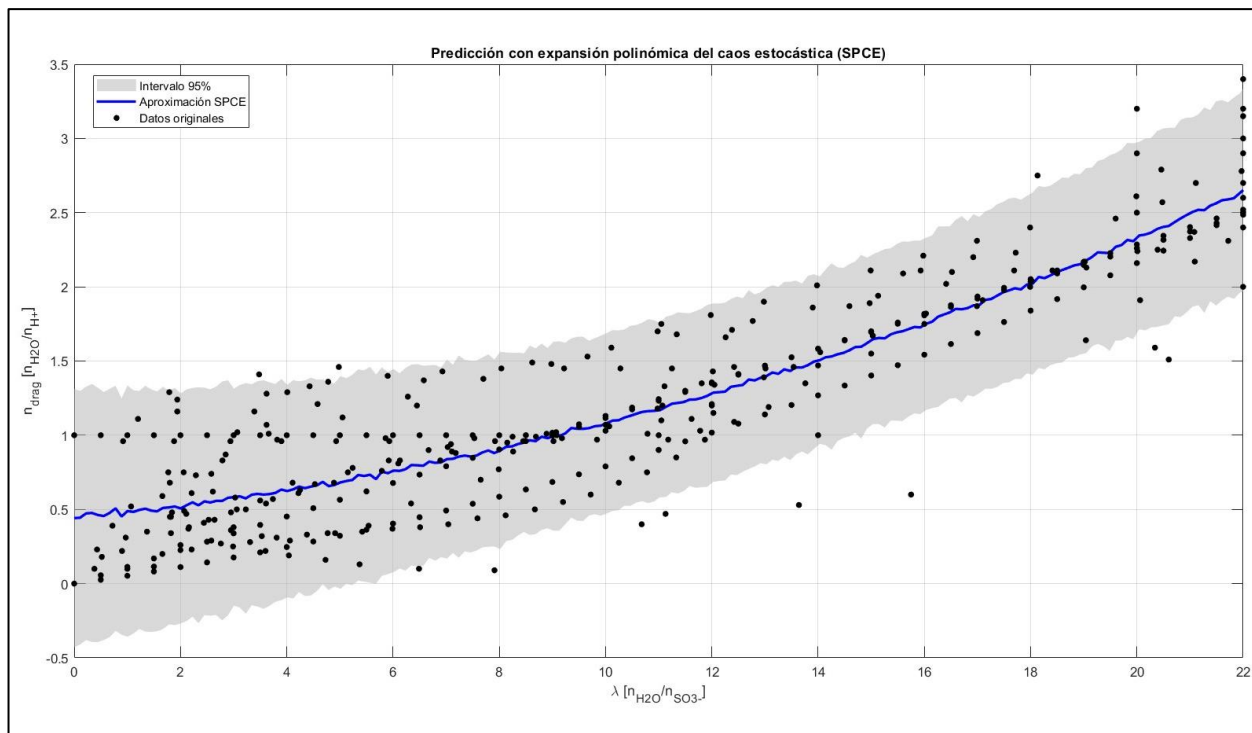


Figura 105. Arrastre electrosmótico frente al contenido de agua del método SPCE.

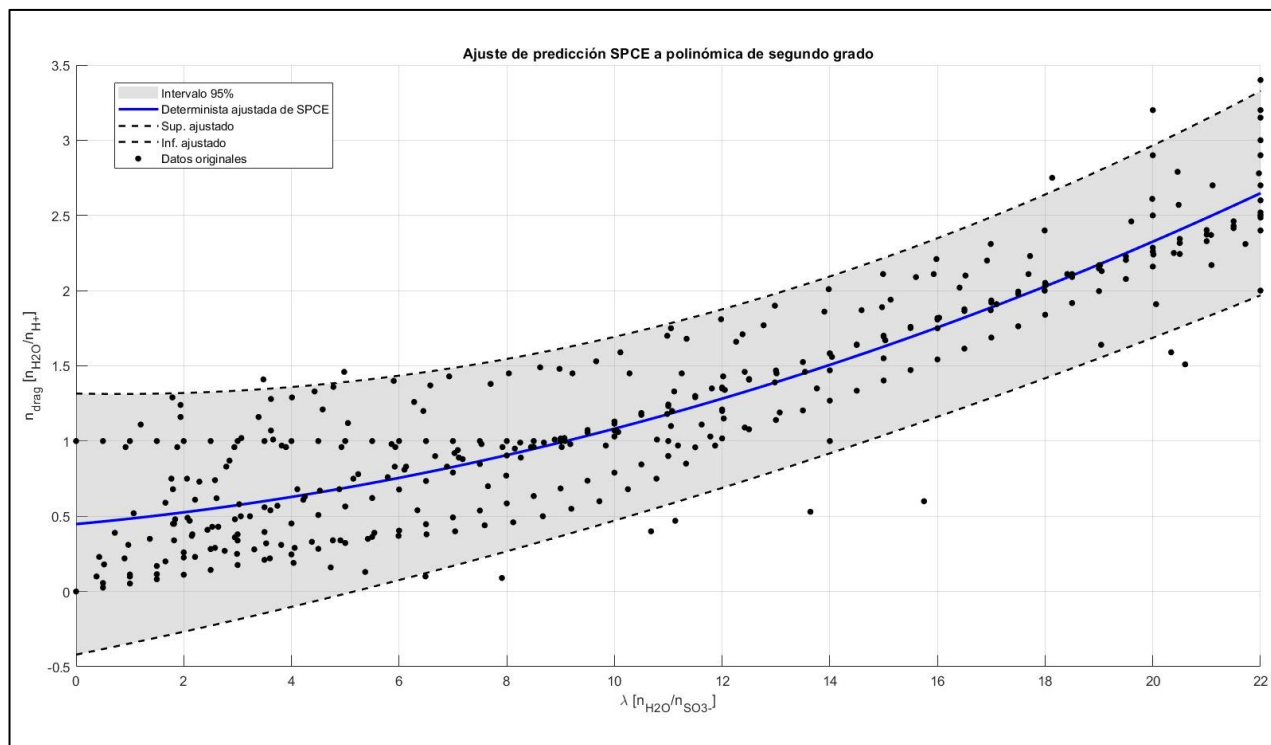


Figura 106. Arrastre electrosmótico frente al contenido de agua del ajuste final.

7.2. Difusión del agua

Los parámetros obtenidos de los modelos Kriging y expansión polinómica del caos (PCE) se explican en la **Tabla 28**.

Tabla 28. Parámetros de la difusión del agua.

Parámetro	Valor
Estimación del ruido	$\log_{10}(0.1)$
Grado de polinomio a ajustar	2

Las **Ecuaciones 77, 78 y 79** indican el resultado determinista, el límite de intervalo de confianza 95% superior y el límite de intervalo de confianza inferior respectivamente.

$$D_{H_2O \text{ det}} = 7.114 \times 10^{-7}\lambda - 2.107 \times 10^{-8}\lambda^2 + 8.341 \times 10^{-7} \quad (R^2 = 0.9874) \quad \text{Ec. (77)}$$

$$D_{H_2O \text{ sup } 95\%} = 1.742 \times 10^{-6}\lambda - 4.371 \times 10^{-8}\lambda^2 + 3.103 \times 10^{-6} \quad (R^2 = 0.9866) \quad \text{Ec. (78)}$$

$$D_{H_2O \text{ inf } 95\%} = 1.298 \times 10^{-24}\lambda - 2.23 \times 10^{-27}\lambda^2 + 4.44 \times 10^{-8} \quad (R^2 = -Inf) \quad \text{Ec. (79)}$$

En la **Figura 107** se grafica el resultado obtenido en el método de expansión polinómica del caos estocástica (SPCE) y en la **Figura 108** el ajuste final.

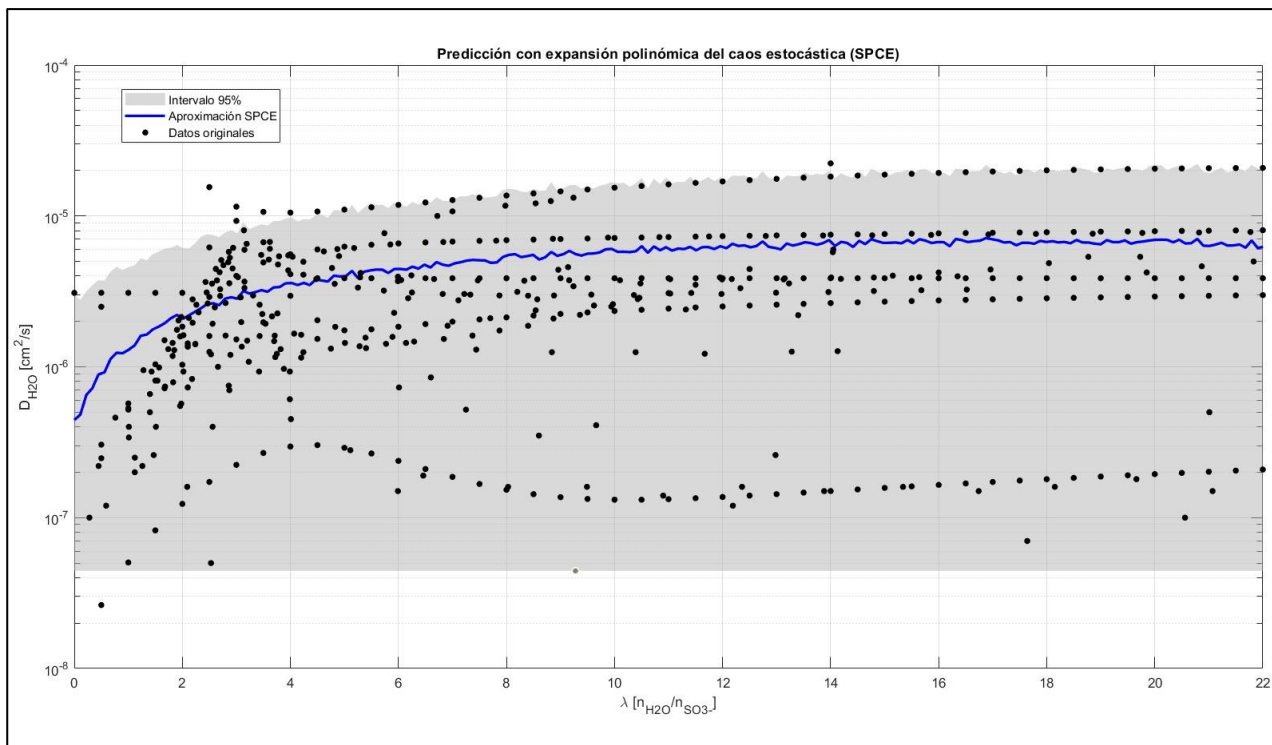


Figura 107. Difusión del agua frente al contenido de agua del método SPCE.

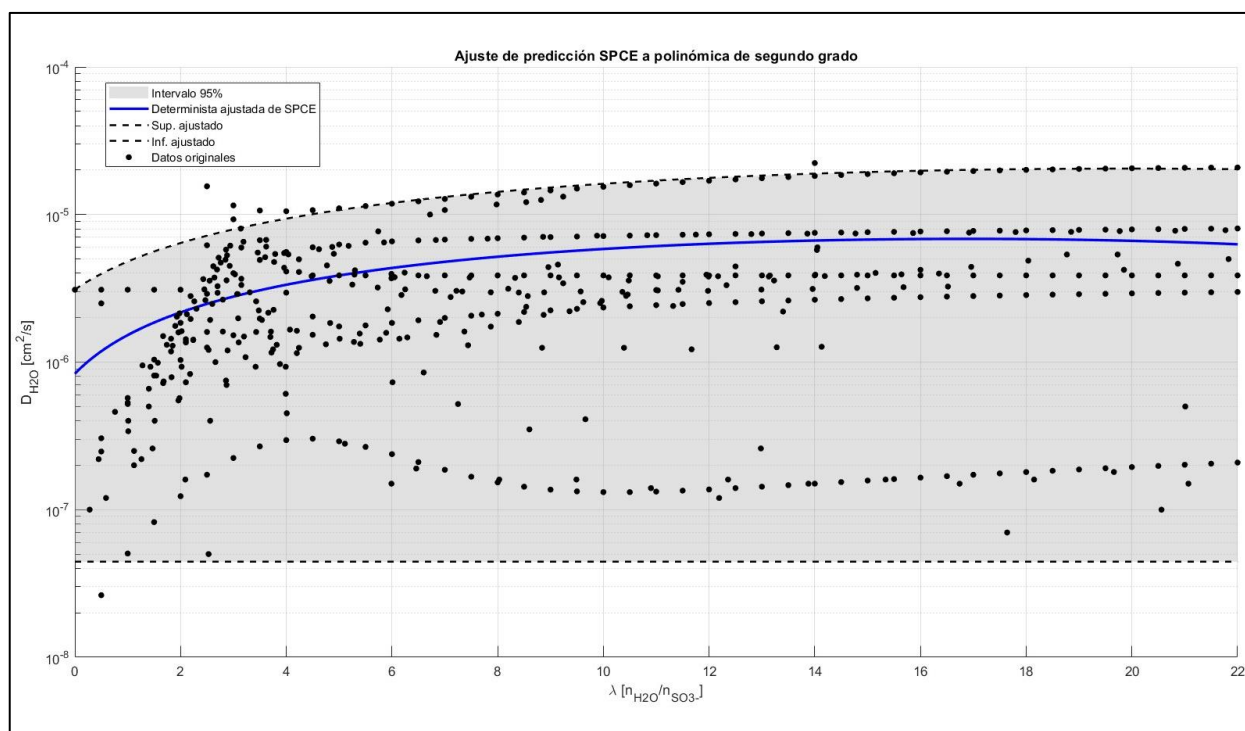


Figura 108. Difusión del agua frente al contenido de agua del ajuste final.

7.3. Hinchamiento

Los parámetros obtenidos de los modelos Kriging y expansión polinómica del caos (PCE) se explican en la **Tabla 29**.

Tabla 29. Parámetros del hinchamiento.

Parámetro	Valor
Estimación del ruido	0.002
Grado de polinomio a ajustar	2

Las **Ecuaciones 80, 81 y 82** indican el resultado determinista, el límite de intervalo de confianza 95% superior y el límite de intervalo de confianza inferior respectivamente.

$$\alpha_{det} = 0.0062\lambda - 6.491 \times 10^{-6}\lambda^2 + 1.001 \quad (R^2 = 0.9985) \quad \text{Ec. (80)}$$

$$\alpha_{sup\ 95\%} = 0.01302\lambda + 7.544 \times 10^{-6}\lambda^2 + 1.011 \quad (R^2 = 0.9993) \quad \text{Ec. (81)}$$

$$\alpha_{inf\ 95\%} = 0.9899 - 2.053 \times 10^{-5}\lambda^2 - 0.0006173 \quad (R^2 = 0.9225) \quad \text{Ec. (82)}$$

En la **Figura 109** se grafica el resultado obtenido en el método de expansión polinómica del caos estocástica (SPCE) y en la **Figura 110** el ajuste final.

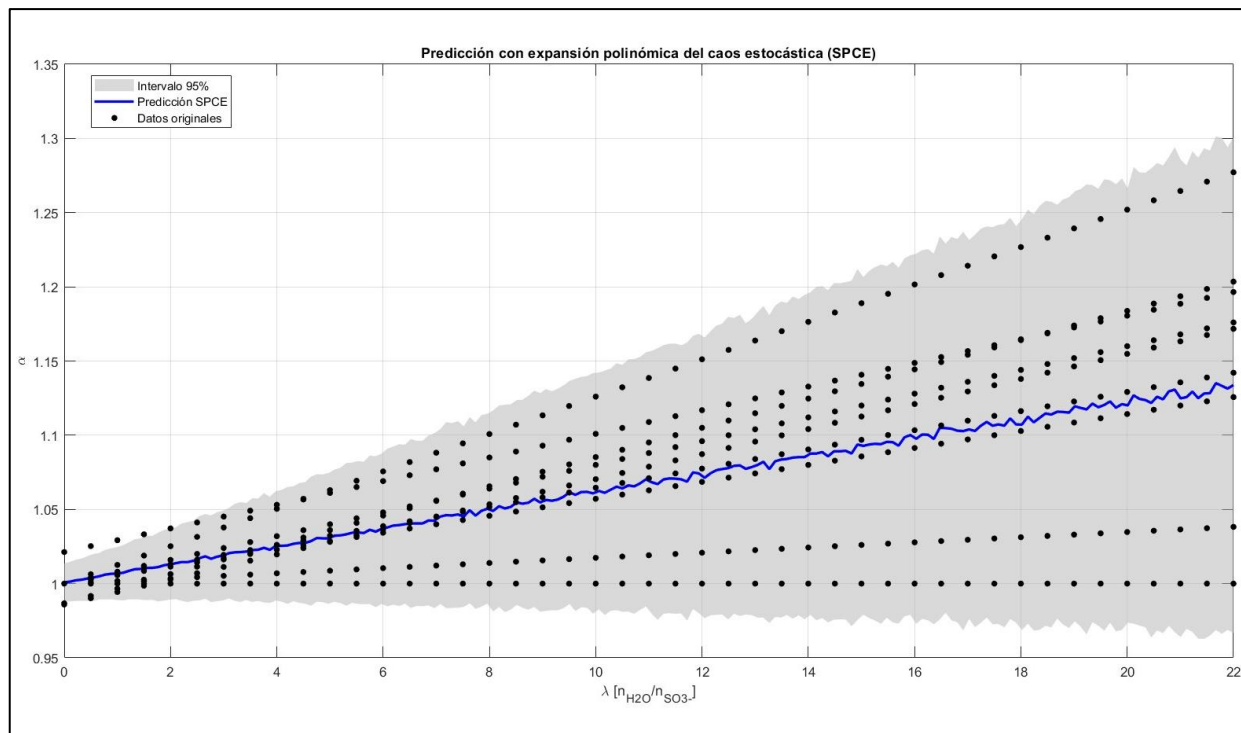


Figura 109. Hinchamiento frente al contenido de agua del método SPCE.

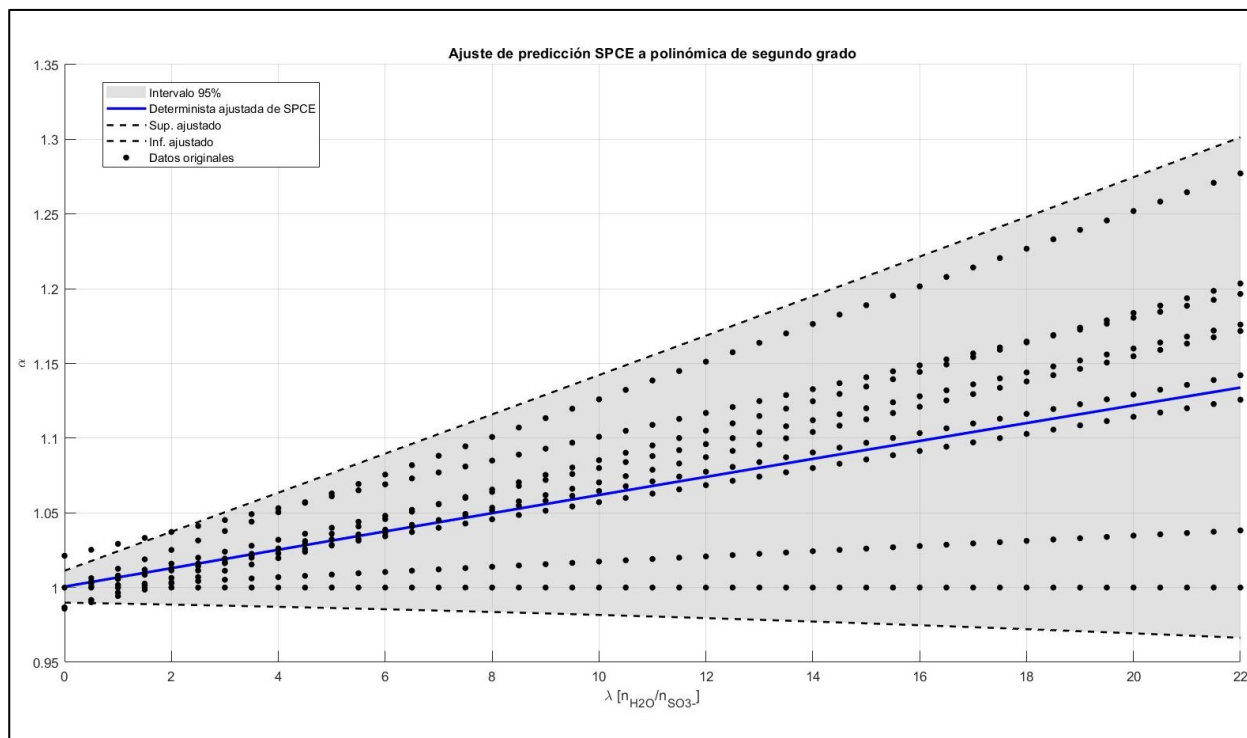


Figura 110. Hinchamiento frente al contenido de agua del ajuste final.

7.4. Peso específico

Los parámetros obtenidos de los modelos Kriging y expansión polinómica del caos (PCE) se explican en la **Tabla 30**.

Tabla 30. Parámetros del peso específico.

Parámetro	Valor
Estimación del ruido	0,00001
Grado de polinomio a ajustar	2

Las **Ecuaciones 83, 84 y 85** indican el resultado determinista, el límite de intervalo de confianza 95% superior y el límite de intervalo de confianza inferior respectivamente.

$$EW_{det} = 2.306\lambda^2 - 95.18\lambda + 1916.0 \quad (R^2 = 0.9978) \quad \text{Ec. (83)}$$

$$EW_{sup\ 95\%} = 2.31\lambda^2 - 84.46\lambda + 1962.0 \quad (R^2 = 0.9933) \quad \text{Ec. (84)}$$

$$EW_{inf\ 95\%} = 2.302\lambda^2 - 105.9\lambda + 1871.0 \quad (R^2 = 0.9972) \quad \text{Ec. (85)}$$

En la **Figura 111** se grafica el resultado obtenido en el método de expansión polinómica del caos estocástica (SPCE) y en la **Figura 112** el ajuste final.

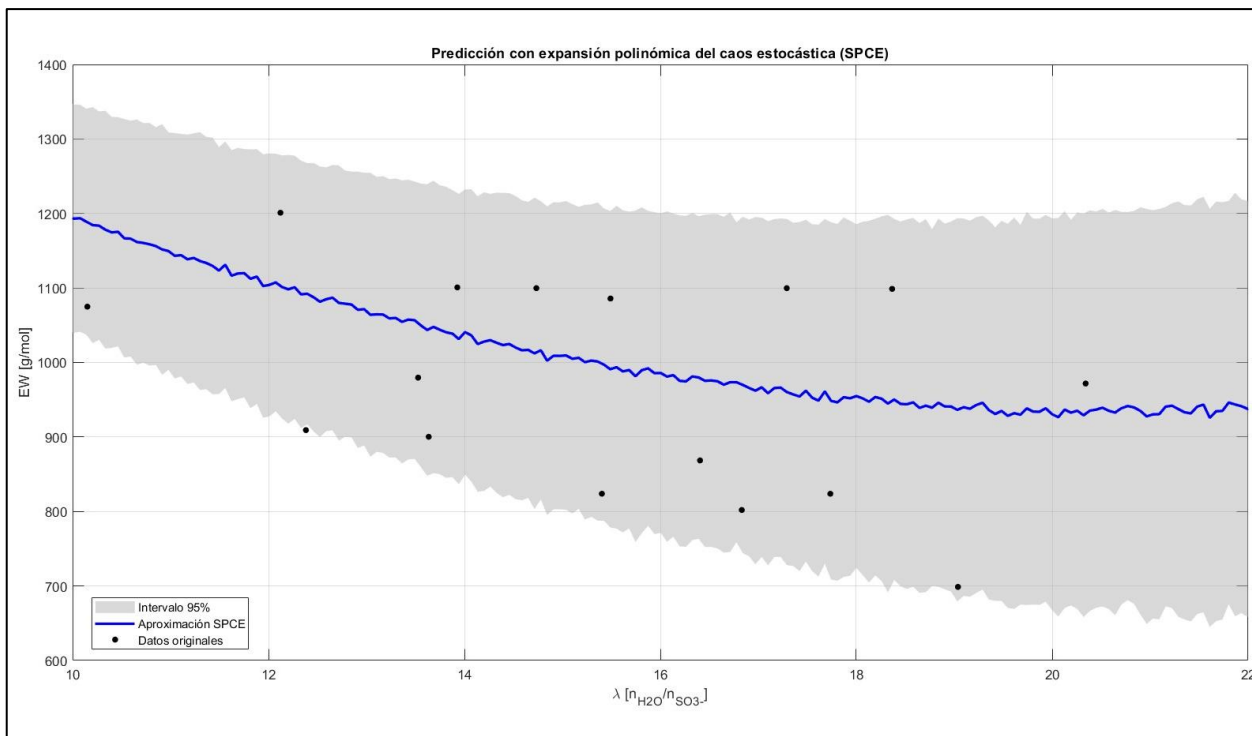


Figura 111. Peso específico frente al contenido de agua del método SPCE

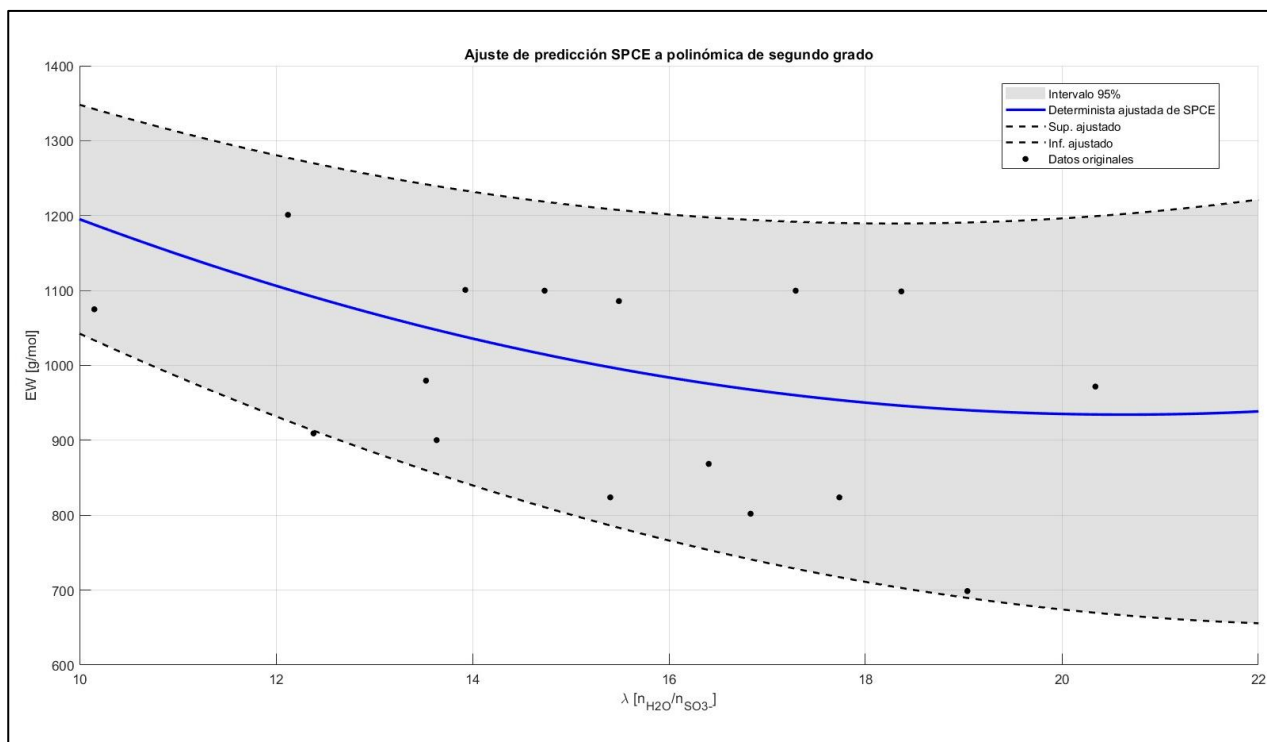


Figura 112. Peso específico frente al contenido de agua del ajuste final.

7.5. Flujo de agua

Las ecuaciones del flujo por lo tanto se muestran en las **Ecuaciones 86, 87 y 88**, en función de la densidad de corriente, el contenido de agua de los extremos y el contenido de agua de la membrana.

$$\begin{aligned}
 N_{\text{H}_2\text{O det}}(\lambda) &= (0.03209\lambda + 0.003077\lambda^2 + 0.4531) \cdot \frac{I\lambda}{2122648} \\
 &+ \left(\frac{2}{2.306\lambda^2 - 95.18\lambda + 1916} \right) \\
 &\cdot (7.114 \times 10^{-7}\lambda - 2.107 \times 10^{-8}\lambda^2 + 8.341 \times 10^{-7}) \\
 &\cdot \frac{\lambda_a - \lambda_c}{0.01778 \cdot (0.0062\lambda - 6.491 \times 10^{-6}\lambda^2 + 1.001)}
 \end{aligned}
 \tag{Ec. (86)}$$

$$\begin{aligned}
 N_{\text{H}_2\text{O sup 95\%}}(\lambda) &= (0.004524\lambda^2 - 0.00862\lambda + 1.328) \cdot \frac{I\lambda}{2122648} \\
 &+ \left(\frac{2}{2.302\lambda^2 - 105.9\lambda + 1871} \right) \\
 &\cdot (1.742 \times 10^{-6}\lambda - 4.371 \times 10^{-8}\lambda^2 + 3.103 \times 10^{-6}) \\
 &\cdot \frac{\lambda_a - \lambda_c}{(0.01778 - 0.00178) \cdot (0.01302\lambda + 7.544 \times 10^{-6}\lambda^2 + 1.011)}
 \end{aligned}
 \tag{Ec. (87)}$$

$$\begin{aligned}
 N_{\text{H}_2\text{O inf 95\%}}(\lambda) &= (0.07279\lambda + 0.00163\lambda^2 - 0.4221) \cdot \frac{I\lambda}{2122648} + \left(\frac{2}{2.31\lambda^2 - 84.46\lambda + 1962} \right) \\
 &\cdot (1.298 \times 10^{-24}\lambda - 2.23 \times 10^{-27}\lambda^2 + 4.44 \times 10^{-8}) \\
 &\cdot \frac{\lambda_a - \lambda_c}{(0.01778 + 0.00178) \cdot (0.9899 - 0.0006173\lambda - 2.053 \times 10^{-5}\lambda^2)}
 \end{aligned}
 \tag{Ec. (88)}$$

Los resultados graficados del flujo de agua en la membrana se observan en la **Figura 113**. En ella se observa que la incertidumbre aumenta con el flujo, sobre todo en su cota superior alcanzando valores de confianza al 95% del doble del resultado determinista. La cota inferior por el contrario presenta una menor incertidumbre y se mantiene constante.

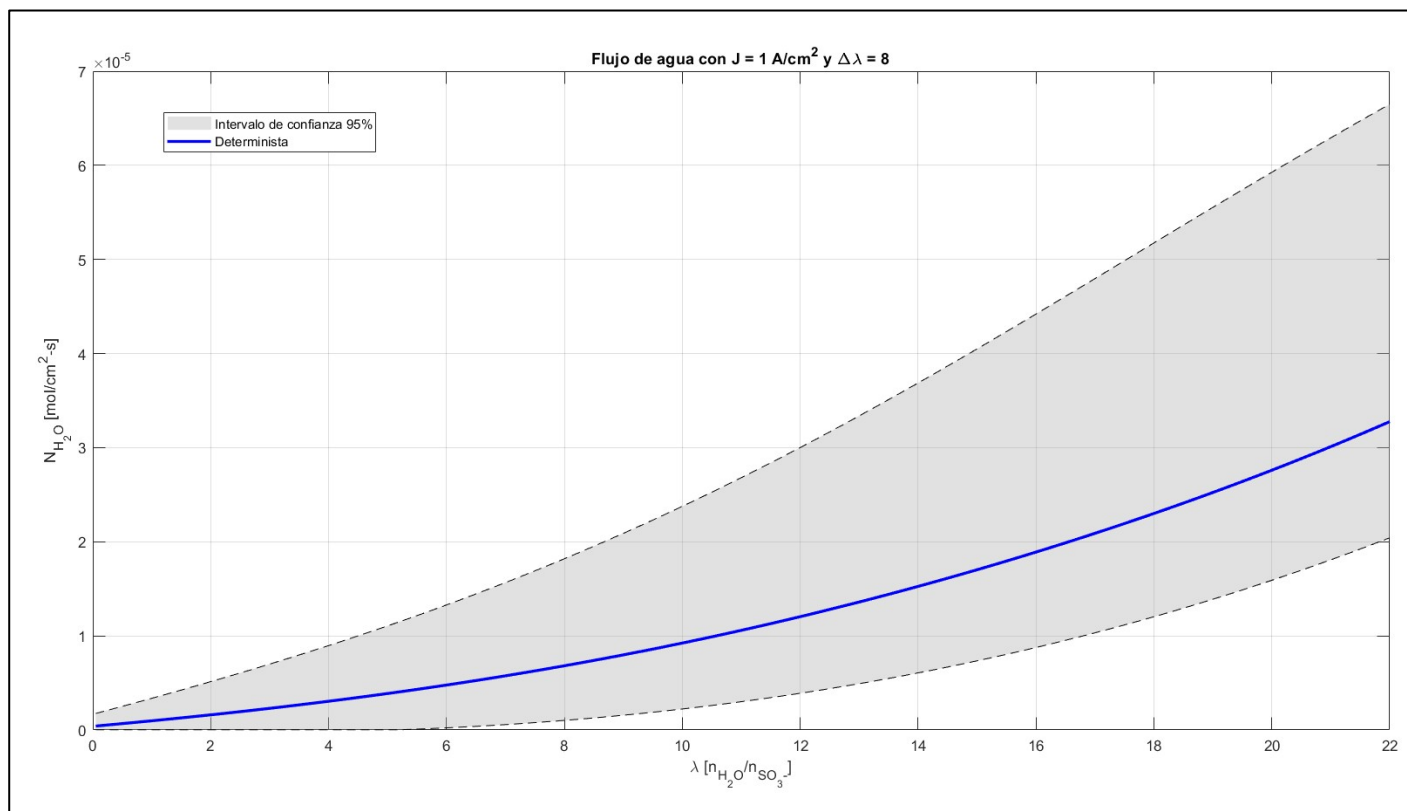


Figura 113. Flujo de agua frente al contenido de agua.

En la **Figura 114** se muestran por separado los flujos electrosmótico y difusivo. Las graficas permite observar que el término que mayor incertidumbre introduce es el difusivo, especialmente en la cota superior. Esto se debe a que el coeficiente de difusión en la muestra varía entre dos órdenes diferentes.

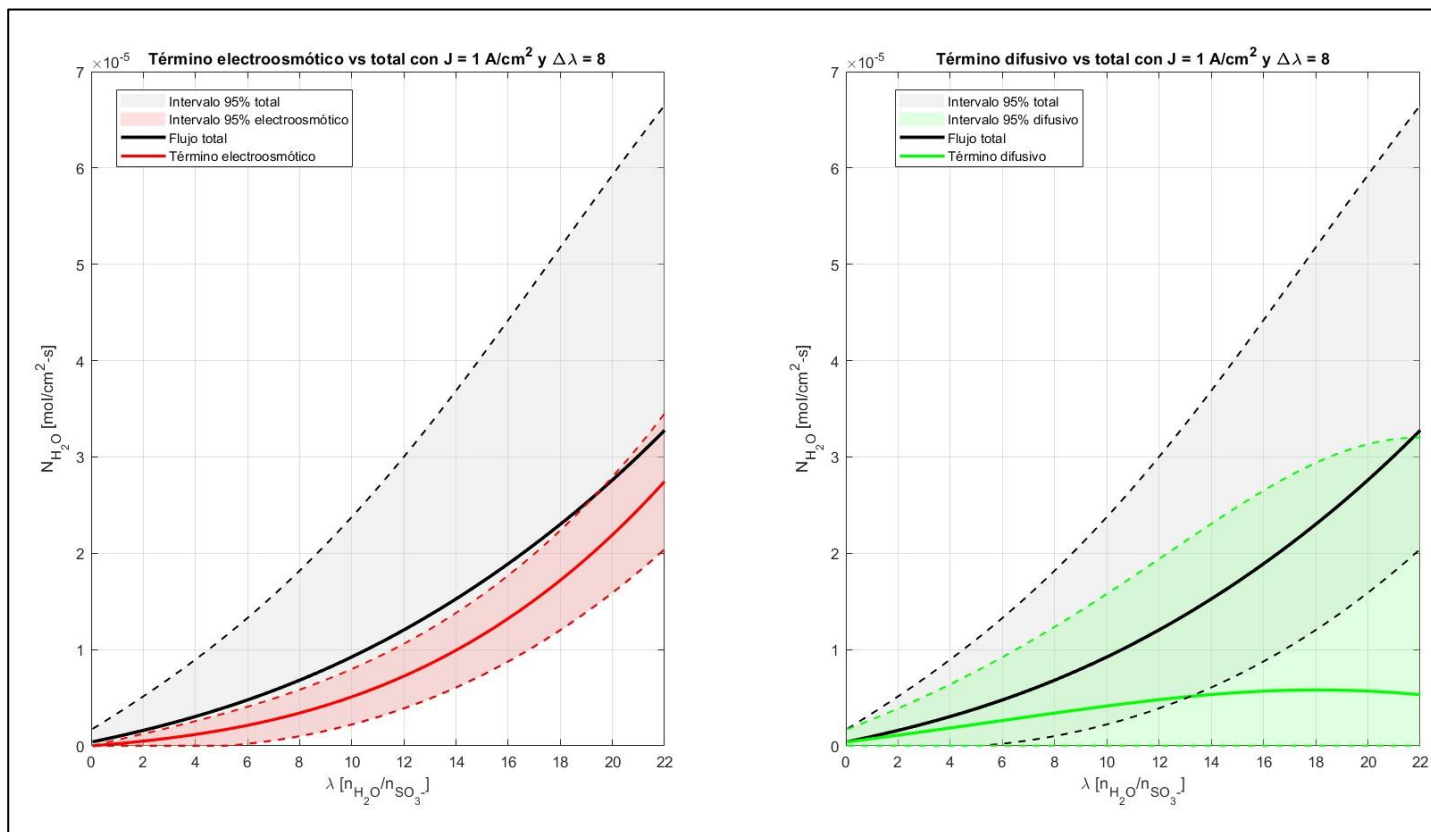


Figura 114. Flujo de agua frente al contenido de agua de los términos electrosmótico y difusivo.

En la **Figura 115** se varían las densidades de corriente. Con ello se distingue que la intensidad de entrada repercute en el flujo elevando rápidamente su valor, pero la incertidumbre apenas varía.

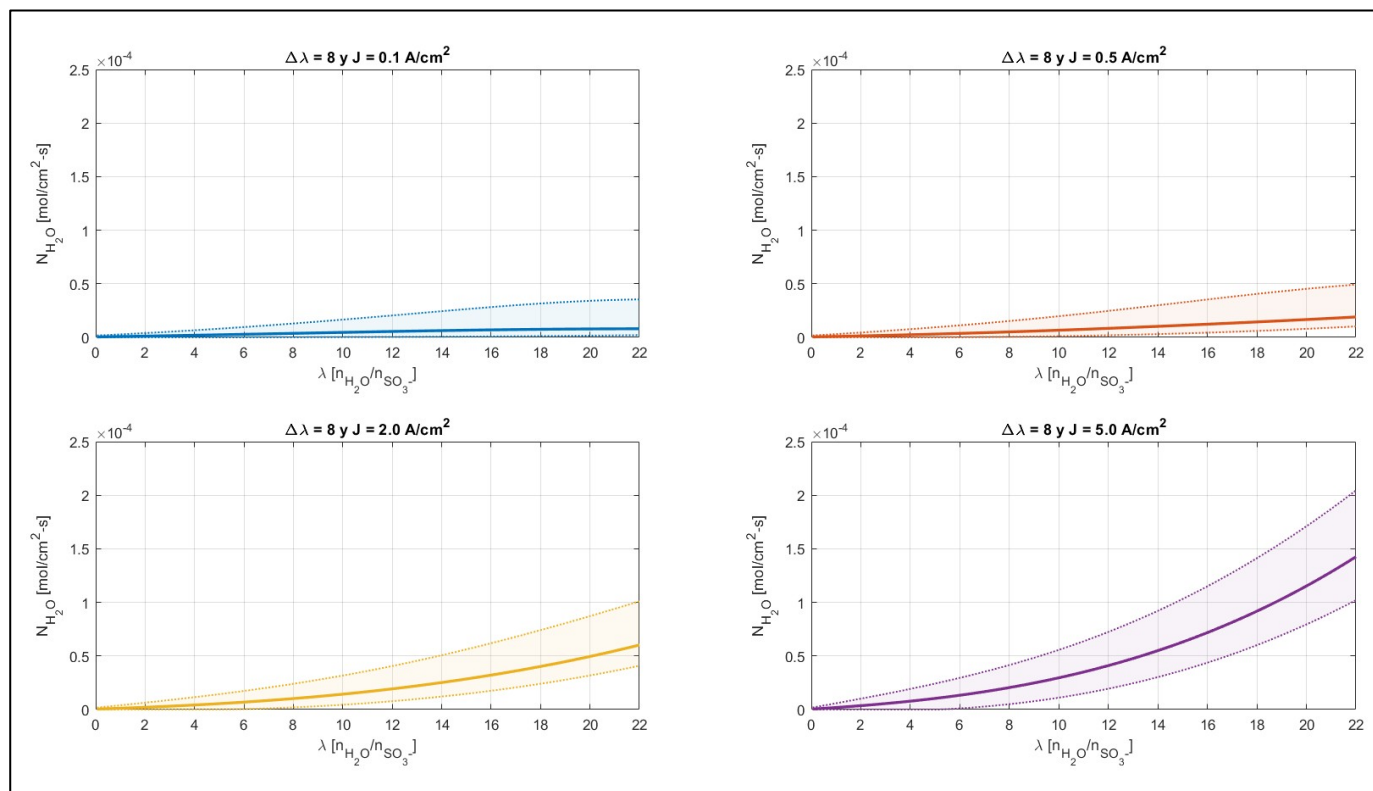


Figura 115. Flujo de agua frente al contenido de agua a diferentes densidades de corriente.

En la **Figura 116** se varían diferencias del contenido de agua de los extremos. A diferencia de la **Figura 115** se observa que el flujo apenas se ve afectado por la variación, pero la incertidumbre aumenta en gran medida.

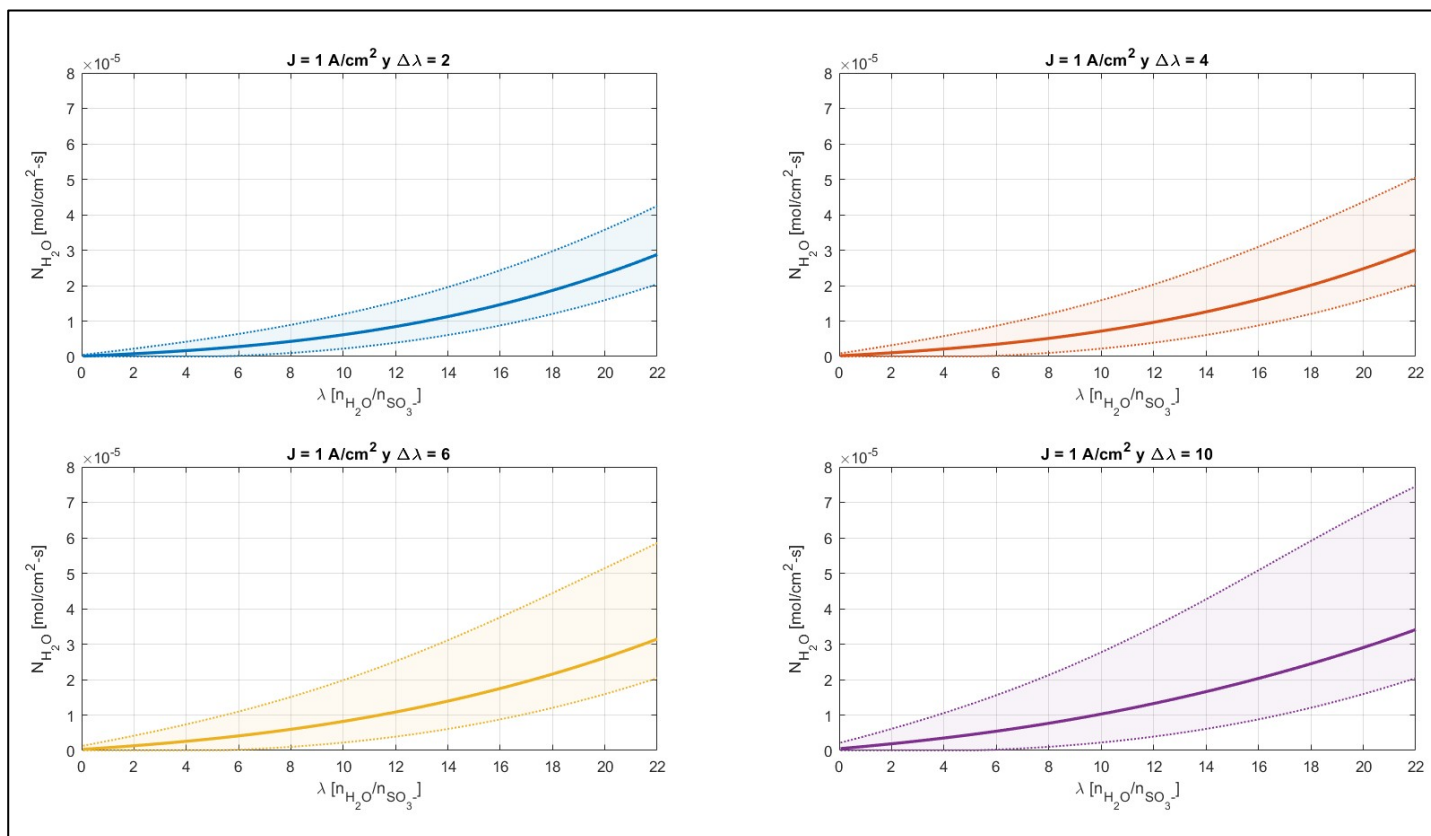


Figura 116. Flujo de agua frente al contenido de agua a diferentes contenidos de agua en los extremos

8. Conclusiones

En este Trabajo Fin de Grado se ha llevado a cabo un estudio del fenómeno de transporte de agua a través de la membrana polimérica de un electrolizador de tecnología PEM. Para ello, en primer lugar, se ha investigado el impacto de este fenómeno en el desarrollo y funcionamiento del propio electrolizador, analizando sus características operativas, su vida útil y las implicaciones ambientales asociadas a su operación, con el fin de valorar consumos y posibles incidencias.

Además, se ha realizado una exhaustiva revisión de la literatura existente, centrada tanto en la modelización de los parámetros que intervienen en el mecanismo de transporte como en el propio mecanismo en sí. A partir de dicha investigación y el modelado llevado a cabo, se han obtenido las siguientes conclusiones principales:

1. Impacto ambiental del consumo de agua: El consumo de agua de los electrolizadores presenta un impacto ambiental bajo en comparación con otras tecnologías, pero debe ser especialmente atendido en zonas con estrés hídrico. En el caso de la producción de energía, la combinación del hidrógeno con fuentes renovables como la solar fotovoltaica o la eólica resulta en un consumo significativamente menor al de cualquier otra tipología de central. Además, si se sustituyera la demanda local actual de hidrógeno producido mediante otros métodos por hidrógeno generado con tecnología PEM, se lograría una reducción adicional del consumo de agua. En cuanto a la operación, se ha identificado el contenido de agua como un parámetro clave, ya que su aumento incrementa la conductividad y reduce las pérdidas eléctricas. No obstante, debe mantenerse dentro de ciertos límites para evitar la inundación de la capa difusiva, lo que podría provocar caídas de voltaje. Además, el contenido de agua influye directamente en la durabilidad del sistema, afectando fenómenos como la corrosión del carbono, la disolución de los catalizadores de platino o las tensiones internas generadas por el hinchamiento de la membrana o el hielo.
2. Incertidumbre en los parámetros del modelo: A partir del análisis de 60 muestras de la literatura, se constata una falta de consenso en los valores reales de parámetros clave como el arrastre electrosmótico, la difusión del agua, el hinchamiento de la membrana y su peso específico en distintos estados de hidratación. Esto se refleja en los ajustes

realizados, siendo los más precisos aquellos obtenidos mediante el método de expansión polinómica del caos estocástico. Los intervalos de confianza al 95 % alcanzan magnitudes comparables, e incluso superiores en dos órdenes, a los propios valores analizados, como es el caso del coeficiente de difusión. Cabe destacar que ni la curva ni el intervalo se ajustan adecuadamente al pico inicial observado en algunos estudios para la difusión, lo que ha generado controversia entre investigadores y tiende a desaparecer al ajustar las muestras. Se han detectado también pequeñas zonas de valores no realistas en los intervalos de confianza, que indican arrastres electrosmóticos negativos o contracciones de la membrana ante un aumento de su contenido de agua que han sido corregidas para la generación del modelo.

3. Modelos empleados y comportamiento observado: La mayoría de los modelos encontrados en la literatura optan por una descripción difusiva del transporte de agua, en la que los flujos electrosmóticos y difusivos son predominantes. Sin embargo, para altos contenidos de agua, se observan mejores correlaciones con modelos de tipo hidráulico. En este trabajo, se ha desarrollado un modelo difusivo incorporando parámetros con incertidumbre para relacionar el flujo de agua con el contenido de agua en la membrana. Los resultados muestran un aumento claro tanto del flujo como de la incertidumbre asociada con el contenido de agua. De los dos términos, el difusivo es el que introduce mayor incertidumbre, especialmente en su cota superior. En cuanto a las variables de entrada, se observa que la densidad de corriente es la que más influye en el flujo de agua, aunque solo incrementa ligeramente la incertidumbre. Por el contrario, la diferencia de contenido de agua entre los extremos de la membrana tiene un efecto menor sobre el flujo, pero incrementa notablemente el intervalo de confianza.

Como líneas futuras de trabajo, se plantea utilizar las correlaciones obtenidas para alimentar modelos más complejos que representen el funcionamiento completo de un electrolizador, ya que en muchos casos se subestiman los efectos de la incertidumbre. Aunque en este Trabajo Fin de Grado se han seleccionado los parámetros necesarios para modelar el transporte por difusión, otros enfoques requerirán parámetros adicionales, como la tensión de hinchamiento, los grados de cristalización, la conductividad o la permeabilidad. Asimismo, se explorará la posibilidad de aplicar otros métodos de ajuste que permitan capturar de forma más precisa el pico inicial de la difusión. Finalmente, los resultados obtenidos servirán como base para la redacción



de un artículo científico que será enviado a la revista internacional indexada de primer cuartil "*The International Journal of Hydrogen Energy*", publicada por "*Elsevier*".

9. Bibliografía

- [1] Fraunhofer-Forschungsfokus, “Hydrogen Technologies,” 2022. Accessed: Apr. 22, 2025. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1007/978-3-031-22100-2>
- [2] L. A. Hillenbrand and L. W. Hartmann, “A PRELIMINARY STUDY OF THE ORION NEBULA CLUSTER STRUCTURE AND DYNAMICS,” 1998.
- [3] Uriel Antonio Hurtado Arias, “Velocidad de escape de las moléculas de los gases de las atmósferas planetarias,” cienciasplanetarias.com. Accessed: Apr. 21, 2025. [Online]. Available: <https://cienciasplanetarias.com/velocidad-de-escape-de-las-moleculas-de-los-gases-de-las-atmosferas-planetarias/>
- [4] Fundación hidrógeno, *Hidrógeno y pilas de combustible*. SEAS.
- [5] “Tabla de temperaturas de llama para diferentes combustibles,” www.greelane.com. Accessed: Apr. 21, 2025. [Online]. Available: <https://www.greelane.com/es/ciencia-tecnolog%C3%ADa-matem%C3%A1ticas/ciencia/flame-temperatures-table-607307/>
- [6] A. Boretti, “Hydrogen economy key to a sustainable Martian colony,” *Int J Hydrogen Energy*, vol. 109, pp. 1314–1320, Mar. 2025, doi: 10.1016/J.IJHYDENE.2025.02.122.
- [7] A. Medialdea and U.-J. Sánchez Sanz, “Fusión Nuclear, una opción energética para el futuro”.
- [8] “Fusion power may run out of fuel before it even gets started | Science | AAAS.” Accessed: Apr. 23, 2025. [Online]. Available: <https://www.science.org/content/article/fusion-power-may-run-fuel-even-gets-started>
- [9] “Heavy water nuclear reactor - Stock Image - T170/0510 - Science Photo Library.” Accessed: Apr. 23, 2025. [Online]. Available: <https://www.sciencephoto.com/media/342252/view/heavy-water-nuclear-reactor>
- [10] “Validity of the temperature reconstruction from water isotopes in ice cores.” Accessed: Apr. 23, 2025. [Online]. Available:

https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1029/97JC01283?getft_integrator=scopus&src=getftr&utm_source=scopus

- [11] “Una nueva era: la primera planta de fusión nuclear de la historia arrancará en China en 2030.” Accessed: Apr. 23, 2025. [Online]. Available: https://www.elconfidencial.com/tecnologia/novaceno/2025-03-30/primera-planta-de-fusion-nuclear-china-2030_4096876/
- [12] M. para la Transición and E. el Reto Demográfico, “Hoja de Ruta del Hidrógeno: Una apuesta por el Hidrógeno Renovable,” Madrid, Oct. 2020.
- [13] James. Larminie and Andrew. Dicks, *Fuel cell systems explained*. J. Wiley, 2006.
- [14] D. Borge-Diez, E. Rosales-Asensio, D. Icaza, and E. Açikkalp, “The green hydrogen-water-food nexus: Analysis for Spain,” *Int J Hydrogen Energy*, vol. 77, pp. 1026–1042, Aug. 2024, doi: 10.1016/j.ijhydene.2024.06.237.
- [15] J. Ramón, M. Teresa, A. Gotzon, G. J. Guilera, A. Tarancón, and M. Torrell, “35 Hidrógeno Vector energético de una economía descarbonizada.”
- [16] “Cómo funcionan los diferentes tipos de compresores de hidrógeno - China Fabricante - AZS Compressor.” Accessed: Apr. 27, 2025. [Online]. Available: <https://es.azscompressor.com/news/industry-news/C%C3%B3mo-funcionan-los-diferentes-tipos-de-compresores-de-hidr%C3%B3geno.html>
- [17] Y. Huang, F. Zheng, B. Chen, and M. Mehana, “Capacity and cost analysis of underground hydrogen storage in salt caverns in the United States,” *Int J Hydrogen Energy*, vol. 109, pp. 1286–1296, Mar. 2025, doi: 10.1016/J.IJHYDENE.2025.02.063.
- [18] “La Moncloa. 09/12/2022. España, Portugal y Francia ponen en marcha el H2Med para abastecer de hidrógeno verde a Europa [Presidente/Actividad].” Accessed: Apr. 29, 2025. [Online]. Available: https://www.lamoncloa.gob.es/presidente/actividades/Paginas/2022/091222-sanchez-encuentro-macron-costa-vonderleyen.aspx?utm_source=chatgpt.com
- [19] “- Statistics Explained - Eurostat.” Accessed: May 05, 2025. [Online]. Available: https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php?action=statexp-seat&lang=es&title=Energy_consumption_in_households&utm_source=chatgpt.com

- [20] wwwreees, “Informe del Sistema Eléctrico: Informe resumen de energías renovables 2023,” 2023.
- [21] E. Kötter, L. Schneider, F. Sehnke, K. Ohnmeiss, and R. Schröer, “The future electric power system: Impact of Power-to-Gas by interacting with other renewable energy components,” *J Energy Storage*, vol. 5, pp. 113–119, Feb. 2016, doi: 10.1016/j.est.2015.11.012.
- [22] “Estreno mundial: 14 Coradia iLint iniciarán el servicio de pasajeros en la primera ruta operada al 100% con hidrógeno | Alstom.” Accessed: Apr. 29, 2025. [Online]. Available: <https://www.alstom.com/es/press-releases-news/2022/8/estreno-mundial-14-coradia-ilint-iniciaran-el-servicio-de-pasajeros-en>
- [23] “Alfa Laval suministrará sistemas de combustible de amoniaco a siete buques de la naviera china TSM.” Accessed: Apr. 29, 2025. [Online]. Available: <https://elperiodicodelaenergia.com/alfa-laval-suministrara-sistemas-de-combustible-de-amoniaco-a-siete-buques-de-la-naviera-china-tsm/>
- [24] “European demonstration of hydrogen powered fuel cell materials handling vehicles | FP7 | CORDIS | European Commission.” Accessed: May 05, 2025. [Online]. Available: <https://cordis.europa.eu/project/id/256862/reporting>
- [25] “Un submarino español revoluciona la autonomía bajo el agua utilizando tecnología basada en biocombustible que tuvo su origen en Argentina - BioEconomia.info.” Accessed: May 05, 2025. [Online]. Available: <https://www.bioeconomia.info/2024/11/14/un-submarino-espanol-revoluciona-la-autonomia-bajo-el-agua-utilizando-tecnologia-basada-en-biocombustible-que-tuvo-su-origen-en-argentina/>
- [26] “The Future of Hydrogen,” Jun. 2019. Accessed: Apr. 20, 2025. [Online]. Available: <https://www.iea.org/reports/the-future-of-hydrogen>
- [27] A. Elgowainy, “Hydrogen Demand Analysis for H2@Scale,” 2019.
- [28] I. Energy Agency, “Global Hydrogen Review 2024,” 2024, Accessed: May 05, 2025. [Online]. Available: www.iea.org
- [29] T. Oki and S. Kanae, “Global Hydrological Cycles and World Water Resources,” Aug. 2006. [Online]. Available: <https://www.science.org>

- [30] M. S. Islam, T. Oki, S. Kanae, N. Hanasaki, Y. Agata, and K. Yoshimura, "A grid-based assessment of global water scarcity including virtual water trading," in *Water Resources Management*, Springer Science + Business Media B.V, Jan. 2007, pp. 19–33. doi: 10.1007/s11269-006-9038-y.
- [31] Emanuele. Bianco, Tianyi. Luo, and Divyam. Nagpal, *Water for hydrogen production*. International Renewable Energy Agency, 2023.
- [32] "Hidrografía de España - Wikipedia, la enciclopedia libre." Accessed: May 09, 2025. [Online]. Available: https://es.wikipedia.org/wiki/Hidrograf%C3%ADa_de_Espa%C3%B1a?utm_source=chatgpt.com
- [33] C. Santamaria and T. A. Sancho, "USOS DEL AGUA EN ESPAÑA 2021/22," Nov. 2023.
- [34] "La desertificación en España." Accessed: May 08, 2025. [Online]. Available: https://www.miteco.gob.es/es/biodiversidad/temas/desertificacion-restauracion/lucha-contra-la-desertificacion/lch_espana.html
- [35] "Aqueduct Water Risk Atlas." Accessed: May 09, 2025. [Online]. Available: https://www.wri.org/applications/aqueduct/water-risk-atlas/#/?advanced=false&basemap=hydro&indicator=1b4f2592-09fd-4ac4-afcd-5a0a9a63617b&lat=39.64968977097095&lng=-0.3735338151454926&mapMode=view&month=1&opacity=0.5&ponderation=DEF&predefined=false&projection=absolute&scenario=business_as_usual&scope=future&threshold&timeScale=annual&year=2030&zoom=6
- [36] "La Fiscalía de la Audiencia Nacional identifica 250 responsables de pozos ilegales en Doñana." Accessed: May 08, 2025. [Online]. Available: https://www.malagahoy.es/andalucia/fiscalia-audiencia-nacional-identifica-250-responsables-pozos-ilegales-donana_0_2003383755.html
- [37] "El problema de la intrusión salina en acuíferos costeros | Aquist." Accessed: May 08, 2025. [Online]. Available: https://www.aquist.cl/2022/06/28/el-problema-de-la-intrusion-salina/?utm_source=chatgpt.com
- [38] "Panorámica del Censo Agrario 2020." Accessed: May 09, 2025. [Online]. Available: <https://storymaps.arcgis.com/stories/6fa8c26ecbde4fd99a0446e874c64898>

- [39] “Global Solar Atlas.” Accessed: May 09, 2025. [Online]. Available: <https://globalsolaratlas.info/map?c=51.329658,13.693353,4>
- [40] “Necesidades de agua asociadas a la producción de hidrógeno.” Accessed: May 09, 2025. [Online]. Available: <https://jhuesa.com/necesidades-de-agua-asociadas-a-la-produccion-de-hidrogeno>
- [41] “NO al monstruo de celulosa que amenaza el corazón de Galicia - ES | Greenpeace España.” Accessed: May 11, 2025. [Online]. Available: <https://es.greenpeace.org/es/noticias/no-al-gigantesco-monstruo-de-celulosa-que-amenaza-el-corazon-de-galicia/>
- [42] J. E. Tibaquirá, K. D. Hristovski, P. Westerhoff, and J. D. Posner, “Recovery and quality of water produced by commercial fuel cells,” *Int J Hydrogen Energy*, vol. 36, no. 6, pp. 4022–4028, Mar. 2011, doi: 10.1016/J.IJHYDENE.2010.12.072.
- [43] J. Macknick, R. Newmark, G. Heath, and K. C. Hallett, “Operational water consumption and withdrawal factors for electricity generating technologies: A review of existing literature,” *Environmental Research Letters*, vol. 7, no. 4, p. 11, 2012, doi: 10.1088/1748-9326/7/4/045802.
- [44] H. Koch and S. Vögele, “Dynamic modelling of water demand, water availability and adaptation strategies for power plants to global change,” *Ecological Economics*, vol. 68, no. 7, pp. 2031–2039, May 2009, doi: 10.1016/J.ECOLECON.2009.02.015.
- [45] *GREEN HYDROGEN COST REDUCTION SCALING UP ELECTROLYSERS TO MEET THE 1.5°C CLIMATE GOAL H₂O 2*. IRENA, 2020. [Online]. Available: www.irena.org/publications
- [46] A. Kusoglu and A. Z. Weber, “New Insights into Perfluorinated Sulfonic-Acid Ionomers,” *Chem Rev*, vol. 117, no. 3, pp. 987–1104, Feb. 2017, doi: 10.1021/acs.chemrev.6b00159.
- [47] C. Spiegel, *PEM Fuel Cell Modeling and Simulation Using MATLAB*®. ELSEVIER, 2008.
- [48] S. Zhang *et al.*, “Application of high-frequency pulsed electrolysis technology in enhancing hydrogen production efficiency and energy saving potential analysis,”

- Int J Hydrogen Energy*, vol. 109, pp. 684–693, Mar. 2025, doi: 10.1016/J.IJHYDENE.2025.02.158.
- [49] Thomas A. Zawodzinski *et al.*, “Water Uptake by and Transport Through Nafion® 117 Membranes,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 140, pp. 1041–1047, 1993, Accessed: Feb. 20, 2025. [Online]. Available: <https://iopscience.iop.org/article/10.1149/1.2056194/meta>
- [50] B. R. Breslau and I. F. Miller, “A Hydrodynamic Model for Electroosmosis,” *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, vol. 10, no. 4, pp. 554–565, 1971, [Online]. Available: <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>
- [51] P. von Schroeder, “Über Erstarrungs- und Quellungserscheinungen von Gelatine,” *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, vol. 45U, no. 1, pp. 75–117, Sep. 1903, doi: 10.1515/ZPCH-1903-4503.
- [52] S. Jeck, P. Scharfer, and M. Kind, “Absence of Schroeder’s paradox: Experimental evidence for water-swollen Nafion® membranes,” *J Memb Sci*, vol. 373, no. 1–2, pp. 74–79, May 2011, doi: 10.1016/J.MEMSCI.2011.02.036.
- [53] V. Freger, “Hydration of ionomers and Schroeder’s paradox in Nafion,” *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 113, no. 1, pp. 24–36, Jan. 2009, doi: 10.1021/JP806326A/ASSET/IMAGES/JP-2008-06326A_M044.GIF.
- [54] M. H. Eikerling and P. Berg, “Poroelectroelastic theory of water sorption and swelling in polymer electrolyte membranes,” *Soft Matter*, vol. 7, no. 13, pp. 5976–5990, Jun. 2011, doi: 10.1039/C1SM05273J.
- [55] Y. H. Park and J. A. Caton, “An experimental investigation of electro-osmotic drag coefficients in a polymer electrolyte membrane fuel cell,” *Int J Hydrogen Energy*, vol. 33, no. 24, pp. 7513–7520, 2008, doi: 10.1016/j.ijhydene.2008.09.077.
- [56] Daisuke Sunakawa, Shogo Oyama, Takuto Araki, and Kazuo Onda, “Measurement of Diffusion Coefficient and Electro-osmotic Coefficient of Water at PEFC,” May 2006.
- [57] S. Dutta, S. Shimpalee, and J. W. Van Zee, “Numerical prediction of mass-exchange between cathode and anode channels in a PEM fuel cell,” *Int J Heat Mass Transf*, vol. 44, 2001, [Online]. Available: www.elsevier.com/locate/ijhmt

- [58] A. A. Kulikovsky, "Quasi-3D Modeling of Water Transport in Polymer Electrolyte Fuel Cells," *J Electrochem Soc*, vol. 150, no. 11, p. A1432, 2003, doi: 10.1149/1.1611489.
- [59] H. P. L. H. Van Bussel, F. G. H. Koene, and R. K. A. M. Mallant, "Dynamic model of solid polymer fuel cell water management," 1998.
- [60] Z. Peng, A. Morin, P. Huguet, P. Schott, and J. Pauchet, "In-situ measurement of electroosmotic drag coefficient in nafion membrane for the PEMFC," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 115, no. 44, pp. 12835–12844, Nov. 2011, doi: 10.1021/jp205291f.
- [61] Xiaoming Ren, Thomas E. Springer, Thomas A. Zawodzinski, and Shimshon Gottesfeld, "Methanol Transport Through Nafion Membranes. Electro-osmotic Drag Effects on Potential Step Measurements," *J Electrochem Soc*, vol. 147, no. 2, pp. 466–474, 2000.
- [62] Trung V. Nguyen and Ralph E. White, "A Water and Heat Management Model for Proton-Exchange-Membrane Fuel Cells," *J Electrochem Soc*, pp. 2178–2186, 1993.
- [63] A. Atienza-Márquez, S. Oi, T. Araki, and S. Mitsushima, "Water transport across the membrane of a direct toluene electro-hydrogenation electrolyzer: Experiments and modelling," *Energy*, vol. 304, Sep. 2024, doi: 10.1016/j.energy.2024.132186.
- [64] Dawn M. Bernardi and Mark W. Verbrugge, "A Mathematical Model of the Solid-Polymer-Electrolyte Fuel Cell You may also like Astrophysics in 2005," *J. Electrochem. Soc*, vol. 139, p. 2477, 1992.
- [65] M. Eikerling, Y. I. Kharkats, A. A. Kornyshev, and Y. M. Volfkovich, "Phenomenological Theory of Electro-osmotic Effect and Water Management in Polymer Electrolyte Proton-Conducting Membranes," *J. Electrochem*, vol. 145, no. 8, 1998.
- [66] F. Meier and G. Eigenberger, "Transport parameters for the modelling of water transport in ionomer membranes for PEM-fuel cells," *Electrochim Acta*, vol. 49, no. 11, pp. 1731–1742, Apr. 2004, doi: 10.1016/j.electacta.2003.12.004.

- [67] U. Pasaogullari *et al.*, “Electro-osmotic Drag Coefficient of Water and Methanol in Polymer Electrolytes at Elevated Temperatures,” 1996.
- [68] F. D. Coms, T. J. Fuller, and C. P. Schaffer, “Transport Phenomena in Perfluorosulfonic Acid Membranes during the Passage of Current,” *J Electrochem Soc*, vol. 137, no. 4, 1990.
- [69] T. Ous and C. Arcoumanis, “Degradation aspects of water formation and transport in Proton Exchange Membrane Fuel Cell: A review,” *J Power Sources*, vol. 240, pp. 558–582, Oct. 2013, doi: 10.1016/J.JPOWSOUR.2013.04.044.
- [70] T. D. Myles, A. M. Kiss, K. N. Grew, A. A. Peracchio, G. J. Nelson, and W. K. S. Chiu, “Calculation of Water Diffusion Coefficients in an Anion Exchange Membrane Using a Water Permeation Technique,” *J Electrochem Soc*, vol. 158, no. 7, p. B790, 2011, doi: 10.1149/1.3585834.
- [71] T. A. Zawodzinski, M. Neeman, L. O. Sillerud, and S. Gottesfeld, “Determination of water diffusion coefficients in perfluorosulfonate ionomeric membranes,” *Journal of Physical Chemistry*, vol. 95, no. 15, pp. 6040–6044, 1991, doi: 10.1021/J100168A060.
- [72] G. Xie and T. Okada, “Water Transport Behavior in Nafion 117 Membranes,” *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem. Ed*, vol. 142, no. 9, p. 1989, 1995.
- [73] * M Ise, K. D. Kreuer, J. Maier^{***}, and M. Maier^{***}, “Electroosmotic drag in polymer electrolyte membranes: an electrophoretic NMR study,” 1999. [Online]. Available: www.elsevier.com/locate/ssi
- [74] Xiaoming Ren and Shimshon Gottesfeld, “Electro-osmotic Drag of Water in Poly(perfluorosulfonic acid) Membranes,” *J Electrochem Soc*, vol. 148, no. 1, pp. 87–93, Aug. 2001.
- [75] “Bing Videos.” Accessed: Jun. 11, 2025. [Online]. Available: https://www.bing.com/videos/riverview/relatedvideo?q=%c2%bfC%c3%b3mo+f unciona+la+Resonancia+Magn%c3%a9tica+Nuclear+registrada+en+pozos%3f+_+Charla+Ulises+Bustos&mid=06E2F30D2FBA069915A406E2F30D2FBA069915A4&FORM=VIRE
- [76] T. A. Zawodzinski, J. Davey, J. Valerio, and S. Gottesfeld, “THE WATER CONTENT DEPENDENCE OF ELECTRO-OSMOTIC DRAG IN PROTON-

- CONDUCTING POLYMER ELECTROLYTES," *Electrochim Acta*, vol. 40, p. 6, Jun. 1994, Accessed: Feb. 20, 2025. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0013468694002778>
- [77] M. Park, I. Shin, N. J. Singh, and K. S. Kim, "Eigen and Zundel forms of small protonated water clusters: Structures and infrared spectra," *Journal of Physical Chemistry A*, vol. 111, no. 42, pp. 10692–10702, Oct. 2007, doi: 10.1021/JP073912X/SUPPL_FILE/JP073912XSI20070801_112734.PDF.
- [78] T. E. Springer, Springer Gottesfeld, and T. A. Zawodzinski, "Polymer Electrolyte Fuel Cell Model," *J Electrochem Soc*, vol. 138, pp. 2334–2342, 1991.
- [79] Thomas F. Fuller and John Newman, "Experimental Determination of the Transport Number of Water in Nafion 117 Membrane," *J. Electrochem. Soc*, vol. 139, no. 5, pp. 1332–1337, 1992.
- [80] X. Ren, W. Henderson, and S. Gottesfeld, "Electro-osmotic Drag of Water in Ionomeric Membranes: New Measurements Employing a Direct Methanol Fuel Cell," *J. Electrochem. Soc*, vol. 144, p. 267, 1997.
- [81] Z. Luo, Z. Chang, Y. Zhang, Z. Liu, and J. Li, "Electro-osmotic drag coefficient and proton conductivity in Nafion® membrane for PEMFC," *Int J Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 7, pp. 3120–3124, Apr. 2010, doi: 10.1016/j.ijhydene.2009.09.013.
- [82] K. D. Kreuer *et al.*, "Short-side-chain proton conducting perfluorosulfonic acid ionomers: Why they perform better in PEM fuel cells," *J Power Sources*, vol. 178, no. 2, pp. 499–509, Apr. 2008, doi: 10.1016/j.jpowsour.2007.11.011.
- [83] A. Lokkiluoto and M. M. Gasik, "Modeling and experimental assessment of Nafion membrane properties used in SO₂ depolarized water electrolysis for hydrogen production," *Int J Hydrogen Energy*, vol. 38, no. 1, pp. 10–19, Jan. 2013, doi: 10.1016/j.ijhydene.2012.09.168.
- [84] Y. Wang, C. Si, X. Zhang, X. Wang, and W. He, "Electro-osmotic drag coefficient of Nafion membrane with low water Content for Proton exchange membrane fuel cells," *Energy Reports*, vol. 8, pp. 598–612, Dec. 2022, doi: 10.1016/j.egyr.2022.10.233.

- [85] Swee Chye Yeo and A. Eisenberg, "Physical properties and supermolecular structure of perfluorinated ion-containing (nafion) polymers," *Applied Polymer*, vol. 21, no. 4, pp. 875–898, Apr. 1997, Accessed: Mar. 28, 2025. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1002/app.1977.070210401>
- [86] S. Motupally, A. J. Becker, and J. W. Weidner, "Water Transport in Polymer Electrolyte Membrane Electrolyzers Used to Recycle Anhydrous HCl," *J Electrochem Soc*, vol. 149, no. 5, p. D63, 2002, doi: 10.1149/1.1464135.
- [87] X. Ye and M. D. LeVan, "Water transport properties of Nafion membranes: Part I. Single-tube membrane module for air drying," *J Memb Sci*, vol. 221, no. 1–2, pp. 147–161, Aug. 2003, doi: 10.1016/S0376-7388(03)00255-2.
- [88] Y. Tabuchi, R. Ito, S. Tsushima, and S. Hirai, "Analysis of in situ water transport in Nafion® by confocal micro-Raman spectroscopy," *J Power Sources*, vol. 196, no. 2, pp. 652–658, Jan. 2011, doi: 10.1016/j.jpowsour.2010.07.078.
- [89] R. Vetter and J. O. Schumacher, "Experimental parameter uncertainty in proton exchange membrane fuel cell modeling. Part I: Scatter in material parameterization," *J Power Sources*, vol. 438, Oct. 2019, doi: 10.1016/j.jpowsour.2019.227018.
- [90] "Nanocats, Nafion Membranes," Nanocats. Accessed: Apr. 13, 2025. [Online]. Available: <https://www.nano-cats.com/products/nafion-nr212-membrane?variant=49463319527772>
- [91] M. Schalenbach, T. Hoefner, P. Paciok, M. Carmo, W. Lueke, and D. Stolten, "Gas Permeation through Nafion. Part 1: Measurements," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 119, no. 45, pp. 25145–25155, Nov. 2015, doi: 10.1021/acs.jpcc.5b04155.
- [92] X. Luo *et al.*, "Thickness Dependence of Proton-Exchange-Membrane Properties," *J Electrochem Soc*, vol. 168, no. 10, pp. 104–517, Oct. 2021, doi: 10.1149/1945-7111/ac2973.
- [93] Y. Tang, A. M. Karlsson, M. H. Santare, M. Gilbert, S. Cleghorn, and W. B. Johnson, "An experimental investigation of humidity and temperature effects on the mechanical properties of perfluorosulfonic acid membrane," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 425, no. 1–2, pp. 297–304, Jun. 2006, doi: 10.1016/j.msea.2006.03.055.

- [94] Y. Li *et al.*, “Experimental Measurement of Stress and Strain in Nafion Membrane during Hydration Cycles,” *J Electrochem Soc*, vol. 159, no. 2, pp. B173–B184, 2011, doi: 10.1149/2.065202jes.
- [95] “Ion power,” Ion power. Accessed: Apr. 13, 2025. [Online]. Available: <https://ion-power.com/membranes/>
- [96] “fisher scientific,” fisher scientific. Accessed: Apr. 13, 2025. [Online]. Available: <https://www.fishersci.es/shop/products/nafion-r-n-117-membrane-0-180mm-thick-0-90-meq-g-exchange-capacity-thermo-scientific/11399827#?keyword=Nafion>
- [97] “Merck,” Merck. Accessed: Apr. 13, 2025. [Online]. Available: <https://www.sigmaaldrich.com/ES/es/product/aldrich/292567?srsId=AfmBOocil8TFg8s4ADe-9FkB3-EwoirSKSAddadLMe4lvSvChtDOIMa>
- [98] “avantor ScienceCentral,” avantor ScienceCentral. Accessed: Apr. 13, 2025. [Online]. Available: <https://www.avantorsciences.com/pr/en/product/9880650/nafion-membrane-nafion-n-117-thickness-0-180-mm-0-90-meq-g-exchange-capacity>
- [99] “Gamry Instruments,” Gamry Instruments. Accessed: Apr. 13, 2025. [Online]. Available: <https://orders.gamry.com/nafion-membrane-5-pack.html>
- [100] “UQLab - Kriging (Gaussian process modeling) user manual.” Accessed: Jun. 18, 2025. [Online]. Available: <https://www.uqlab.com/kriging-user-manual>
- [101] “UQLab - Polynomial chaos expansions (PCE) user manuals.” Accessed: Jun. 19, 2025. [Online]. Available: <https://www.uqlab.com/pce-user-manual>
- [102] “UQLab - Stochastic polynomial chaos expansions user manual.” Accessed: Jun. 18, 2025. [Online]. Available: <https://www.uqlab.com/spce-user-manual>