

# Índice general

Índice general	XVII
Resumen	XXIX
Resum	XXXI
Abstract	XXXIII
Agradecimientos	XXXV
Prefacio	XXXIX
Nota al lector	XLI
Índice de figuras	XLIII
Índice de tablas	LXI
Lista de símbolos	LXXI

<b>I</b>	<b>Introducción</b>	<b>1</b>
<b>1</b>	<b>Introducción</b>	<b>3</b>
1.1	La crisis energética y el hidrógeno . . . . .	3
1.2	La economía del hidrógeno. . . . .	5
1.3	Breve historia de las pilas de combustible . . . . .	9
1.4	Aplicaciones de las pilas de combustible. . . . .	23
1.5	Tipos de pilas de combustible . . . . .	28
1.6	Principio de funcionamiento de una PEMFC . . . . .	35
1.7	Componentes de una monocelda PEM . . . . .	38
1.7.1	Placas bipolares . . . . .	39
1.7.2	Conjunto de electrodos de membrana . . . . .	43
1.7.3	Sellos y juntas . . . . .	61
1.8	Stack de monoceldas de combustible . . . . .	64
	Referencias. . . . .	70
<b>2</b>	<b>Objetivos, estructura y convenciones</b>	<b>77</b>
2.1	Objetivos . . . . .	77
2.1.1	Utilidad y tipo de modelo . . . . .	78
2.1.2	¿Porqué una monocelda individual de un stack? . . . . .	80
2.2	Estructura . . . . .	81
2.3	Convenciones. . . . .	83
2.3.1	Vectores y matrices . . . . .	83
2.3.2	Notación de resultados . . . . .	83
2.3.3	Nivel de confianza . . . . .	85
	Referencias. . . . .	85
<b>3</b>	<b>Descripción del sistema experimental</b>	<b>89</b>
3.1	Introducción . . . . .	89
3.2	La pila de combustible . . . . .	92
3.3	Sistema de alimentación de gases . . . . .	93
3.4	Sistema de humidificación de gases. . . . .	96
3.5	Sistema de refrigeración . . . . .	97
3.6	Sistema de adquisición de datos y control . . . . .	98

3.7 Variables del sistema . . . . .	104
3.8 Modo de operación . . . . .	106
3.9 Selección de la monocelda . . . . .	108
Referencias. . . . .	108
<b>4 Ensayos preliminares . . . . .</b>	<b>111</b>
4.1 Introducción . . . . .	111
4.2 Trabajo experimental . . . . .	112
4.2.1 Experimentos de presiones . . . . .	112
4.2.2 Experimentos de humedades . . . . .	116
4.3 Resultados experimentales . . . . .	121
4.3.1 Experimentos de presiones . . . . .	121
4.3.2 Experimentos de humedades . . . . .	131
4.4 Conclusiones . . . . .	140
Referencias. . . . .	140
<b>II Elaboración del modelo estacionario . . . . .</b>	<b>141</b>
<b>5 Modelo de pérdidas de circuito abierto . . . . .</b>	<b>143</b>
5.1 Introducción . . . . .	143
5.2 Selección de la metodología . . . . .	145
5.2.1 Métodos disponibles para la determinación de crossovers . . . . .	145
5.2.2 Selección del método. . . . .	146
5.3 Trabajo experimental . . . . .	147
5.3.1 Montaje experimental . . . . .	147
5.3.2 Procedimiento experimental. . . . .	150
5.4 Diseño experimental. . . . .	150
5.5 Metodología . . . . .	153
5.5.1 Fundamento de la metodología . . . . .	153
5.5.2 Metodología para el análisis de resultados . . . . .	166
5.6 Resultados experimentales . . . . .	180
5.6.1 Curvas de voltamperometría de barrido lineal . . . . .	180
5.6.2 Curvas de $I_{Cross}$ . . . . .	182

5.7 Crossovers de hidrógeno . . . . .	184
5.7.1 Elaboración de un modelo teórico . . . . .	184
5.7.2 Resultados experimentales de flux de crossovers. . . . .	191
5.7.3 Resultados experimentales para el coeficiente de permeabilidad . . . . .	192
5.7.4 Análisis estadístico del efecto de las presiones sobre el coeficiente de permeabilidad. . . . .	194
5.8 Corrientes de cortocircuito interno . . . . .	197
5.8.1 Resultados experimentales de $R_{CC}$ . . . . .	197
5.8.2 Análisis estadístico del efecto de las presiones sobre $R_{CC}$ . . . . .	198
5.8.3 Modelo empírico de $R_{CC}$ . . . . .	198
5.9 Modelo de pérdidas de circuito abierto . . . . .	202
5.10 Conclusiones . . . . .	209
Referencias. . . . .	210
<b>6 Modelo estacionario</b> . . . . .	<b>213</b>
6.1 Introducción . . . . .	213
6.2 Definiciones previas. . . . .	218
6.2.1 Nomenclatura . . . . .	218
6.2.2 Tipo de modelo . . . . .	220
6.3 Balance de materia. . . . .	220
6.3.1 Compartimento anódico . . . . .	221
6.3.2 Compartimento catódico. . . . .	223
6.3.3 Presiones en los compartimentos . . . . .	225
6.4 Balance de energía. . . . .	227
6.5 Termodinámica de la celda de combustible . . . . .	235
6.6 Electroquímica de la celda de combustible. . . . .	242
6.6.1 Sobretensión de activación . . . . .	243
6.6.2 Sobretensión óhmica . . . . .	248
6.6.3 Sobretensión de concentración . . . . .	249
6.7 Pérdidas de circuito abierto. . . . .	250
6.8 Modelo de transporte . . . . .	251
6.8.1 Transporte del oxígeno. . . . .	252
6.8.2 Transporte del hidrógeno . . . . .	268
6.9 Conclusiones . . . . .	269
Referencias. . . . .	271

<b>III Espectroscopía de impedancias electroquímicas: Desarrollo de métodos de validación y optimización</b>	<b>275</b>
<b>7 Introducción a las impedancias</b>	<b>277</b>
7.1 Introducción	277
7.2 Breve historia del EIS	280
7.3 Principios básicos de la técnica	290
7.4 Hipótesis fundamentales	298
7.5 Montaje experimental	300
7.6 Análisis de resultados de EIS	304
7.6.1 Representación gráfica	304
7.6.2 Tipos de análisis	310
7.7 Ajuste a circuitos eléctricos equivalentes	312
7.7.1 Elementos constituyentes de los circuitos equivalentes	312
7.7.2 Ajuste de datos	315
7.8 Resistencia de polarización	325
7.9 Figuras de Lissajous	335
7.9.1 Introducción histórica	335
7.9.2 Base matemática	340
7.9.3 Figuras de Lissajous en EIS	350
Referencias	359
<b>8 Método FFT</b>	<b>367</b>
8.1 Introducción	367
8.1.1 Necesidad de un método de evaluación de la linealidad	367
8.1.2 Métodos de evaluación de la linealidad	368
8.2 Transformada de Fourier y FFT	370
8.2.1 Introducción	370
8.2.2 Transformada de Fourier	370
8.2.3 Transformada de Fourier discreta y FFT	373
8.2.4 Implementación práctica	379
8.3 Indicadores de síntesis de información	383
8.3.1 Ratio señal-componente	383
8.3.2 Distorsión armónica total	389

8.4	Método de evaluación de la linealidad basado en el análisis FFT. . . . .	396
8.5	Montaje experimental para la validación del método. . . . .	399
8.5.1	Selección del sistema a emplear para la validación experimental . . . . .	399
8.5.2	Montaje y procedimiento experimental . . . . .	400
8.5.3	Diseño experimental . . . . .	402
8.6	Resultados experimentales . . . . .	405
8.6.1	Espectros . . . . .	405
8.6.2	Ajustes . . . . .	407
8.6.3	Señales AC y figuras de Lissajous . . . . .	412
8.6.4	Análisis FFT. . . . .	416
8.7	Análisis de resultados . . . . .	428
8.7.1	Definición del modelo . . . . .	428
8.7.2	Caso 1: Zona de comportamiento lineal . . . . .	430
8.7.3	Caso 2: Zona de comportamiento no lineal . . . . .	435
8.7.4	Transiciones . . . . .	459
8.7.5	Amplitud crítica. . . . .	464
8.7.6	Discusión. . . . .	465
8.8	Conclusiones . . . . .	468
	Referencias. . . . .	469
<b>9</b>	<b>Método KKT-Montecarlo</b>	<b>473</b>
9.1	Introducción . . . . .	473
9.1.1	Problemática. . . . .	473
9.1.2	Relaciones de Kramers-Kronig . . . . .	474
9.2	Métodos de aplicación de las relaciones de Kramers-Kronig . . . . .	478
9.2.1	Integración directa . . . . .	479
9.2.2	Evaluación experimental de la consistencia . . . . .	481
9.2.3	Ajuste a circuitos equivalentes . . . . .	482
9.2.4	Selección del método. . . . .	482
9.3	Metodología KKT-Montecarlo. . . . .	483
9.3.1	Ajuste al circuito equivalente . . . . .	483
9.3.2	Algoritmo de Montecarlo . . . . .	501
9.3.3	Resumen del método KKT-Montecarlo . . . . .	515
9.3.4	Implementación práctica. . . . .	518

9.4 Validación del método respecto a la linealidad . . . . .	519
9.4.1 Procedimiento experimental. . . . .	519
9.4.2 Resultados experimentales. . . . .	520
9.5 Validación del método respecto a la estabilidad. . . . .	527
9.5.1 Procedimiento experimental. . . . .	527
9.5.2 Resultados experimentales. . . . .	529
9.6 Conclusiones . . . . .	534
Referencias. . . . .	534
<b>10 Optimización de los parámetros de medida . . . . .</b>	<b>539</b>
10.1 Introducción. . . . .	539
10.1.1 Procedimiento de medida de un espectro EIS. . . . .	539
10.1.2 Problemática . . . . .	543
10.1.3 Metodología . . . . .	543
10.2 Espectro de referencia y circuito de referencia. . . . .	544
10.2.1 Espectro de referencia . . . . .	544
10.2.2 Circuito equivalente para la zona de frecuencias medias . . . . .	547
10.3 Diseño experimental . . . . .	554
10.3.1 Selección del tipo de diseño experimental . . . . .	554
10.3.2 Factores y niveles . . . . .	555
10.3.3 Tratamientos . . . . .	557
10.3.4 Orden de experimentos . . . . .	559
10.3.5 Variables output . . . . .	559
10.4 Metodología. . . . .	561
10.5 Resultados y discusión . . . . .	563
10.5.1 Resultados experimentales. . . . .	563
10.5.2 Estudio estadístico del efecto de los factores del diseño experimental. . . . .	566
10.5.3 Estudio estadístico del efecto de los factores día y orden . . . . .	568
10.5.4 Modelo de regresión . . . . .	569
10.6 Optimización de los parámetros de medida. . . . .	574
10.7 Selección de los parámetros de definición de la lista de frecuencias . . . . .	577
10.8 Comparación de los parámetros óptimos con los parámetros por defecto . . . . .	579
10.9 Conclusiones . . . . .	585
Referencias. . . . .	586

<b>11 Optimización de la amplitud de perturbación</b>	<b>589</b>
11.1 Introducción . . . . .	589
11.2 Metodología. . . . .	591
11.3 Análisis inicial . . . . .	593
11.3.1 Curvas $\phi U$ . . . . .	593
11.3.2 Curvas críticas . . . . .	598
11.4 Caracterización y minimización del ruido . . . . .	602
11.4.1 Caracterización del ruido. . . . .	602
11.4.2 Minimización del ruido. . . . .	605
11.4.3 Cuantificación de la mejora . . . . .	605
11.5 Estrategia de amplitud constante . . . . .	610
11.6 Estrategia de amplitud variable. . . . .	614
11.7 Conclusiones . . . . .	619
Referencias. . . . .	620
<b>IV Elaboración del modelo dinámico</b>	<b>621</b>
<b>12 Selección del circuito equivalente</b>	<b>623</b>
12.1 Introducción. . . . .	623
12.2 Metodología. . . . .	624
12.3 Identificación preliminar . . . . .	625
12.4 Circuitos eléctricos candidatos . . . . .	629
12.4.1 Suposiciones generales . . . . .	629
12.4.2 Circuito 1. . . . .	631
12.4.3 Circuito 2. . . . .	632
12.4.4 Circuito 3. . . . .	633
12.4.5 Circuito 4. . . . .	634
12.4.6 Circuito 5. . . . .	635
12.4.7 Circuito 6. . . . .	635
12.4.8 Circuito 7. . . . .	636
12.4.9 Circuito 8. . . . .	637
12.4.10 Circuito 9 . . . . .	638
12.4.11 Circuito 10 . . . . .	638
12.4.12 Circuito 11 . . . . .	639



12.4.13 Circuito 12 . . . . .	640
12.5 Selección del circuito equivalente . . . . .	640
12.5.1 Selección preliminar . . . . .	640
12.5.2 Refinado de la selección . . . . .	642
12.5.3 Circuito seleccionado . . . . .	645
12.6 Estudio de sensibilidad del espectro EIS a los parámetros del circuito . . . . .	647
12.7 Interpretación física de los parámetros del circuito . . . . .	662
12.8 Conclusiones . . . . .	672
Referencias. . . . .	673
<b>13 Modelado del efecto de la corriente de operación</b> . . . . .	<b>677</b>
13.1 Introducción. . . . .	677
13.2 Metodología. . . . .	678
13.3 Resultados experimentales . . . . .	679
13.4 Modelos auxiliares. . . . .	688
13.4.1 Constante dieléctrica del Nafion® . . . . .	688
13.4.2 Coeficiente de difusión del oxígeno en el agua líquida . . . . .	694
13.5 Análisis de los resultados experimentales. . . . .	697
13.5.1 Parámetro $\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-}$ . . . . .	697
13.5.2 Parámetro $L_{\text{cables}}$ . . . . .	698
13.5.3 Parámetro $R_{dr}$ . . . . .	699
13.5.4 Parámetro $\tau_{dr}$ . . . . .	701
13.5.5 Parámetro $\alpha_{dr}$ . . . . .	702
13.5.6 Parámetro $\delta_{dl}$ . . . . .	703
13.5.7 Parámetro $\delta_w$ . . . . .	704
13.5.8 Parámetro $C_{\text{O}_2}^*$ . . . . .	706
13.5.9 Parámetro $R_\infty$ . . . . .	708
13.5.10 Parámetro $L$ . . . . .	710
13.5.11 Parámetro $R_0$ . . . . .	711
13.6 Conclusiones . . . . .	712
Referencias. . . . .	713

<b>V</b>	<b>Análisis estadístico del efecto de las condiciones de operación sobre los parámetros de los modelos</b>	<b>717</b>
14	Análisis estadístico del efecto de las condiciones de operación	719
14.1	Introducción . . . . .	719
14.2	Diseño experimental . . . . .	720
14.2.1	Selección del tipo de diseño experimental . . . . .	720
14.2.2	Factores y niveles . . . . .	720
14.2.3	Tratamientos . . . . .	723
14.2.4	Orden de experimentos . . . . .	725
14.3	Metodología. . . . .	726
14.4	Resultados experimentales . . . . .	731
14.5	Análisis estadístico de los resultados . . . . .	736
14.5.1	Parámetros del modelo estacionario . . . . .	736
14.5.2	Parámetros del modelo dinámico . . . . .	744
14.6	Conclusiones . . . . .	781
	Referencias. . . . .	782
<b>VI</b>	<b>Conclusiones</b>	<b>785</b>
15	Conclusiones / Conclusions	787
15.1	Conclusiones . . . . .	787
15.1.1	Modelo estacionario-dinámico . . . . .	788
15.1.2	Métodos de validación y optimización de la medida EIS . . . . .	792
15.2	Conclusions . . . . .	796
15.2.1	Steady state-dynamic model . . . . .	797
15.2.2	Validation methods and optimization of EIS measurements . . . . .	801
16	Trabajo futuro	805
16.1	Mejora del modelo de pérdidas de circuito abierto . . . . .	805
16.2	Estudio del efecto de factores suplementarios . . . . .	807
16.3	Modelo de stack completo . . . . .	808
16.4	Ampliación del método FFT . . . . .	808

16.5 Aplicación del modelo a la optimización . . . . .	810
16.6 Aplicación del modelo al diagnóstico . . . . .	811
Referencias. . . . .	811

## Apéndices813

### A Resultados de los estudios estadísticos 815

A.1 Introducción . . . . .	815
A.2 Estudios estadísticos del capítulo 5. . . . .	816
A.2.1 Análisis estadístico del efecto de las presiones sobre $\psi_{H_2}^{PEM}$ . . . . .	816
A.2.2 Análisis estadístico del efecto de las presiones sobre $R_{CC}$ . . . . .	819
A.3 Estudios estadísticos del capítulo 10 . . . . .	821
A.3.1 Estudios estadísticos del efecto de los factores del diseño experimental . . . . .	821
A.3.2 Estudios estadísticos del efecto de los factores día y orden . . . . .	829
A.4 Estudios estadísticos del capítulo 14 . . . . .	834
A.4.1 Parámetro $\beta_1$ . . . . .	834
A.4.2 Parámetro $\beta_2$ . . . . .	839
A.4.3 Parámetro $\alpha_{cat}$ . . . . .	845
A.4.4 Parámetro $\eta_{mixed}$ . . . . .	849
A.4.5 Parámetro $\lambda_{H_2O/SO_3}^0$ . . . . .	855
A.4.6 Parámetro $\lambda_{H_2O/SO_3}^\infty$ . . . . .	862
A.4.7 Parámetro $\kappa_\lambda$ . . . . .	868
A.4.8 Parámetro $L_{cables}$ . . . . .	874
A.4.9 Parámetro $R_{dr}^0$ . . . . .	878
A.4.10 Parámetro $R_{dr}^\infty$ . . . . .	884
A.4.11 Parámetro $\kappa_{R_{dr}}$ . . . . .	891
A.4.12 Parámetro $\tau_{dr}^0$ . . . . .	895
A.4.13 Parámetro $\tau_{dr}^\infty$ . . . . .	902
A.4.14 Parámetro $\kappa_{\tau_{dr}}$ . . . . .	909
A.4.15 Parámetro $\alpha_{dr}$ . . . . .	913
A.4.16 Parámetro $\delta_{dl}^0$ . . . . .	917
A.4.17 Parámetro $\delta_{dl}^\infty$ . . . . .	924
A.4.18 Parámetro $\kappa_{\delta_{dl}}$ . . . . .	930
A.4.19 Parámetro $\delta_w^0$ . . . . .	937

A.4.20	Parámetro $\kappa_{\delta_v}$ . . . . .	942
A.4.21	Parámetro $I_{lim}$ . . . . .	946
A.4.22	Parámetro $R_{\infty}^{\ddagger}$ . . . . .	950
A.4.23	Parámetro $\kappa_{R_{\infty}}$ . . . . .	954
A.4.24	Parámetro $L^{\ddagger}$ . . . . .	958
A.4.25	Parámetro $\kappa_L$ . . . . .	962
A.4.26	Parámetro $R_0^{\ddagger}$ . . . . .	966
A.4.27	Parámetro $\kappa_{R_0}$ . . . . .	970
	Referencias. . . . .	974
<b>B</b>	<b>Protocolos experimentales</b> . . . . .	<b>975</b>
B.1	Introducción . . . . .	975
B.2	Protocolo de los experimentos preliminares. . . . .	976
B.3	Protocolo de caracterización de crossovers y cortocircuitos internos . . . . .	978
B.4	Protocolo de los experimentos con el electrolizador alcalino . . . . .	981
B.5	Protocolo de medida de la curva de polarización . . . . .	983
B.6	Protocolo de medida de espectros EIS . . . . .	986
	<b>Índices alfabéticos</b> . . . . .	<b>991</b>
	Índice de cuadros de biografías . . . . .	993
	Índice de cuadros de información básica . . . . .	995