



**Departamento de Ingeniería Energética – Grupo de Termotecnia
Escuela Superior de Ingenieros**

UNIVERSIDAD DE SEVILLA

TESIS DOCTORAL

**DESARROLLO Y VALIDACIÓN EXPERIMENTAL
DE UN MODELO COMPUTACIONAL
DE PILAS DE COMBUSTIBLE TIPO PEM Y SU
APLICACIÓN AL ANÁLISIS DE MONOCELDAS**

Director: Dr. Manuel Felipe Rosa Iglesias
Doctorando: José Alfredo Iranzo Paricio

Sevilla, Diciembre 2010

CONTENIDO

CONTENIDO	5
LISTA DE FIGURAS	9
LISTA DE TABLAS	15
AGRADECIMIENTOS	17
NOMENCLATURA	19
1 ANTECEDENTES Y OBJETIVOS DE LA TESIS DOCTORAL	23
1.1 Antecedentes	23
1.2 Necesidades de investigación en pilas de combustible tipo PEM	25
1.3 Objetivos de la tesis doctoral	29
2 DESCRIPCIÓN DE LA METODOLOGÍA	31
3 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA Y ESTADO EL ARTE	35
3.1 Procesos asociados al funcionamiento de pilas de combustible tipo PEM	36
3.1.1 Electrodos y membrana (MEA)	38
3.1.2 Placas bipolares	42
3.1.2.1 Diseño de flujo	42
3.1.2.2 Propiedades materiales	45
3.1.3 Prestaciones: curvas de polarización	45
3.2 Fenómenos y ecuaciones que gobiernan el funcionamiento de las pilas de combustible tipo PEM	47
3.2.1 Ley de Faraday	49
3.2.2 Ecuación de Butler-Volmer y aproximación de Tafel	49
3.2.3 Ecuaciones de Navier-Stokes	51
3.2.4 Ley de Darcy	52
3.2.5 Ecuación de Stefan-Maxwell para difusión multicomponente	52
3.2.6 Ley de Ohm	52
3.2.7 Ley de Fourier	53
3.2.8 Formación de agua líquida y propiedades de la membrana	53
3.3 Modelado computacional de pilas de combustible tipo PEM	54
3.3.1 Metodologías de modelado de pilas de combustible	55
3.3.2 Modelado de monoceldas mediante Fluidodinámica Computacional	56
3.3.3 Revisión de modelos CFD para monoceldas	56
3.3.3.1 Modelos 2D	57
3.3.3.2 Modelos 3D	57
3.3.4 Limitaciones del modelado CFD de monoceldas	62
3.4 Métodos experimentales de caracterización de pilas de combustible tipo PEM	63
3.4.1 Curvas de polarización	63
3.4.2 Impedancia de Espectroscopía Electroquímica (EIS) y diagramas de Nyquist	63
3.4.4 Resistencia de contacto	66
3.4.5 Conclusiones	66
Anexo: cálculo de propiedades de la membrana Nafion-117	67
4 DESARROLLO DEL MODELO COMPUTACIONAL DE LAS MONOCELAS	69
4.1 Selección del código CFD	70

4.2	<i>Modelado de las monoceldas</i>	70
4.2.1	Descripción de las monoceldas: geometría y características	70
4.2.1.1	Descripción del modelo geométrico: placa paralelo	74
4.2.1.2	Descripción del modelo geométrico: placa serpentín.....	75
4.2.2	Mallado computacional.....	77
4.2.2.1	Mallado placa paralelo.....	78
4.2.2.1.1	Estudio de sensibilidad de malla (placa paralelo)	80
4.2.2.2	<i>Mallado placa serpentín</i>	83
4.2.2.3	<i>Consideraciones particulares para el mallado de las monoceldas</i>	86
4.2.2.3	Guía de buenas prácticas para la generación del mallado	88
4.3	Metodología de generación del modelo físico	88
4.3.1	Modelos implementados en ANSYS FLUENT.....	89
4.3.2	Determinación de los parámetros y constantes de los modelos.....	90
4.3.3	Definición de condiciones de operación (condiciones de contorno)	97
4.4	Resolución de los modelos.....	101
5	VALIDACIÓN EXPERIMENTAL DEL MODELO DE LA MONOCELDA	103
5.1	<i>Descripción del banco de ensayos para monoceldas</i>	104
5.2	<i>Plan de ensayos</i>	111
5.3	<i>Preparación de las monoceldas</i>	112
5.4	<i>Procedimientos de ensayo</i>	117
5.5	<i>Análisis y evaluación de los resultados obtenidos</i>	120
5.5.1	Curvas IV de las monoceldas.....	121
5.5.2	Medida de la resistencia de contacto BP-GDL.....	124
5.5.3	Voltaje a circuito abierto	130
5.5.4	Determinación del coeficiente de transferencia de carga (charge transfer coefficient).....	131
5.5.4.1	Medidas de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS o AC impedance).....	133
5.5.4.2	Cálculo del coeficiente de transferencia (charge transfer coefficient)	140
5.5.5	Densidad de intercambio de corriente de referencia	143
5.6	<i>Validación de las curvas IV de la monocelda</i>	143
6	APLICACIÓN DEL MODELO COMPUTACIONAL AL ANÁLISIS DE MONOCELDA	151
6.1	Análisis de los resultados de las monoceldas.....	152
6.1.1	Monocelda placa bipolar paralelo.....	152
6.1.2	Monocelda placa bipolar serpentín	160
6.1.3	Comparación resultados placas bipolares paralelo/serpentín	165
6.2	Aplicación al desarrollo de placas bipolares de mejores prestaciones	169
7	APORTACIÓN DE LA TESIS DOCTORAL AL ESTADO DEL CONOCIMIENTO	175
7.1	<i>Resumen de publicaciones y proyectos de investigación</i>	177
8	CONTRIBUCIÓN DE LA TESIS DOCTORAL AL ESTABLECIMIENTO DE LÍNEAS DE TRABAJO ACTUALES	181
8.1	<i>Aplicación a optimización de diseños de placas bipolares</i>	181
8.2	<i>Análisis de materiales para placas bipolares</i>	182
8.2.1	Introducción	183
8.2.2	Selección de materiales.....	188

8.2.3	Análisis de recubrimientos para materiales metálicos	194
8.2.4	Caracterización de ángulos de contacto.....	196
8.2.5	Análisis de prestaciones finales de monoceldas con diferentes materiales.....	197
8.3	<i>Aplicación de los modelos desarrollados para la investigación de procesos de transporte en pilas de combustible tipo PEM</i>	<i>203</i>
8.4	<i>Análisis adimensional de procesos de transporte en pilas de combustible tipo PEM</i> <i>205</i>	
9	CONCLUSIONES	208
10	REFERENCIAS.....	212

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Hidrógeno: fuentes de energía primaria, conversiones de energía, y aplicaciones. Adaptado de [2].	24
Figura 2. El triángulo energético. Evolución histórica y previsiones [11].	25
Figura 3. Diagrama de Gantt del desarrollo y metodología de la tesis doctoral.	34
Figura 4. Esquema de stack de pila de combustible.	37
Figura 5. Transporte de reactantes y productos, y de protones y electrones, en el cátodo de una pila de combustible tipo PEM, según Djilali [28].	39
Figura 6. Generación y transporte de agua en una pila de combustible tipo PEM, adaptado de Larminie y Dicks [47].	41
Figura 7. Diseños de flujo utilizados en placas bipolares.	43
Figura 8. Curva de polarización de una pila de combustible.	47
Figura 9. Geometría y mallado del modelo de Baca et al. [99].	58
Figura 10. Resultados y validación experimental del modelo de Sievertsen y Djilali [110].	59
Figura 11. Curvas de polarización obtenidas por Akbari y Rismanchi [132, 133] con y sin resistencia de contacto.	61
Figura 12. Placa bipolar comercial (ElectroChem Inc.) de flujo paralelo.	71
Figura 13. Placa bipolar comercial (ElectroChem Inc.) de flujo serpentín quintuple.	72
Figura 14. Modelo geométrico de la monocelda ElectroChem flujo paralelo. Costillas en color verde.	74
Figura 15. Modelo geométrico de la monocelda ElectroChem flujo paralelo. La interfaz canales/GDL se representa en verde oscuro.	75
Figura 16. Modelo geométrico de la monocelda ElectroChem flujo serpentín.	76
Figura 17. Modelo geométrico de la monocelda ElectroChem flujo serpentín. Detalle de los canales distribuidores y colectores de flujo para los canales quintuples. La alimentación de gases se representa mediante flechas.	77
Figura 18. Mallado inicial de la monocelda ElectroChem flujo paralelo.	78
Figura 19. Mallado inicial de la monocelda ElectroChem flujo paralelo, detalle placas bipolares.	79
Figura 20. Resultados sensibilidad de malla para la monocelda ElectroChem flujo paralelo (antes de validación)	81
Figura 21. Imagen general mallado definitivo ElectroChem flujo paralelo.	82
Figura 22. Mallado definitivo ElectroChem flujo paralelo, detalle MEA.	83
Figura 23. Vista general del mallado definitivo para ElectroChem flujo serpentín.	85
Figura 24. Vista general del mallado definitivo para ElectroChem flujo serpentín.	85
Figura 25. Resultados curvas IV para ElectroChem flujo paralelo: solver de simple precisión (Val01) vs. solver doble precisión (Val01-dp).	87
Figura 26. Esquema de la definición de las condiciones de contorno en la simulación.	98
Figura 27. Elementos principales del banco de ensayos FuelCon	104
Figura 28. Sistema de control utilizado en la operación del banco de ensayos.	105
Figura 29. Vista general del banco de ensayos de monoceldas de FuelCon.	107
Figura 30. Vista general del banco de ensayos de monoceldas de FuelCon.	108

Figura 31. Monocelda montada en el banco de ensayos. Resistencia eléctrica (naranja) para mantener la consigan de temperatura en monocelda.	109
Figura 32. Vista del puesto de control del banco de ensayos.	110
Figura 33. Puesto de control con la aplicación de adquisición de datos y control de la operación de la monocelda.	110
Figura 34. Vista general de la monocelda montada preparada para ensayo.	113
Figura 35. Placas bipolares con diseño flujo paraleol. Izquierda) placa bipolar. Derecha) Placa bipolar con GDL y sellos.	113
Figura 36. Componentes de la monocelda: GDLs (arriba) y membrana tipo CCM (catalyst Coated Membrane), donde los electrodos se encuentran directamente recubriendo la membrana.	114
Figura 37. Desmontaje monocelda: vista de placa bipolar, sello y GDL.	115
Figura 38. Desmontaje monocelda: vista de placas bipolares, GDL y membrana, sellos.	115
Figura 39. Desmontaje monocelda: separación GDL y membrana.	116
Figura 40. Desmontaje monocelda: vista de placa bipolar, GDL, y sello.	116
Figura 41. Procedimiento general de toma de datos en el ensayo de monocelda.	118
Figura 42. Procedimiento de medida para cada punto de la curva de polarización. ...	118
Figura 43. Curvas de polarización obtenidas para la misma monocelda y condiciones de operación a) sin procedimientos estandarizados, b) con procedimientos FCTESTNET.	120
Figura 44. Curvas de polarización obtenidas para la placa bipolar tipo paralelo, para diferentes condiciones de operación.	122
Figura 45. Curvas de polarización obtenidas para la placa bipolar tipo paralelo y serpentín, para diferentes condiciones de operación.	123
Figura 46. Disposición esquemática de la muestra para la medida de resistencia de contacto, según F. Barbir [40].	125
Figura 47. Esquema de resistencias eléctricas en serie en la media experimental.	125
Figura 48. Vista general del montaje experimental para la determinación de la resistencia de contacto BP-GDL. Abajo: fuente de alimentación. Arriba izquierda: voltímetro. Arriba derecha: monocelda montada según procedimiento detallado [40].	127
Figura 49. Medida de voltaje para la determinación de la resistencia de contacto BP-GDL.	127
Figura 50. Resistencias de contacto placa bipolar/GDL, obtenidas para las placas bipolares de diseño en paralelo y en serpentín, con un par de apriete de 4.5 Nm.	128
Figura 51. Resistividades y conductividades eléctricas de los diferentes componentes de la monocelda (excluyendo MEA). A (ánodo), b (cátodo).	130
Figura 52. Diagrama de Nyquist para placa bipolar serpentín, a diferentes intensidades de corriente, para H ₂ /O ₂ con humidificación 100%, y factores estequiométricos $\lambda_a=2.0$, $\lambda_c=10.0$	134
Figura 53. Diagrama de Nyquist para placa bipolar serpentín, a diferentes condiciones de operación, para factores estequiométricos $\lambda_a=2.0$, $\lambda_c=10.0$, y densidad de corriente 160 mA/cm ²	134
Figura 54. Diagrama de Bode para los resultados presentados en la Figura 52.	137

Figura 55. Resistencia total de la celda (High Frequency Resistance), para las placas bipolares paralelo y serpentín, para factores estequiométricos $\lambda_a=2.0$, $\lambda_c=10.0$ y 100% de humidificación.	138
Figura 56. Resistividad de la MEA en función de la densidad de corriente para placas bipolares de flujo paralelo y serpentín. Alimentación de H ₂ /O ₂ con humidificación 100%.	139
Figura 57. Valores de HFR para placa bipolar de flujo en serpentín bajo diferentes condiciones de humidificación.	140
Figura 58. Diagrama de Tafel para placa bipolar serpentín, a diferentes condiciones de operación, para factores estequiométricos $\lambda_a=2.0$, $\lambda_c=10.0$	141
Figura 59. Comparación curva IV experimental vs. CFD para placa bipolar de flujo paralelo, factores estequiométricos $\lambda_a=2.0$, $\lambda_c=10.0$, humedad relativa 100%.	144
Figura 60. Comparación curva IV experimental vs. CFD para placa bipolar de flujo serpentín, factores estequiométricos $\lambda_a=1.5$, $\lambda_c=5.0$, humedad relativa 0%.	145
Figura 61. Comparación curva IV experimental vs. CFD para placa bipolar de flujo serpentín, factores estequiométricos $\lambda_a=1.5$, $\lambda_c=3.5$, humedad relativa 60%.	146
Figura 62. Comparación curva IV experimental vs. CFD para placa bipolar de flujo serpentín, factores estequiométricos $\lambda_a=2.0$, $\lambda_c=10.0$, humedad relativa 100%.	147
Figura 63. Curvas de polarización experimentales y resultado del modelo CFD para la placa bipolar serpentín.	149
Figura 64. Distribución de velocidades en los canales de placa bipolar (ánodo) a 100 mA/cm ² y 600 mA/cm ²	153
Figura 65. Distribución de presiones en los canales de placa bipolar (ánodo) a 100 mA/cm ² y 600 mA/cm ²	153
Figura 66. Distribución de velocidades en los canales de placa bipolar (cátodo) a 100 mA/cm ² y 600 mA/cm ²	153
Figura 67. Distribución de presiones en los canales de placa bipolar (cátodo) a 100 mA/cm ² y 600 mA/cm ²	154
Figura 68. Distribución de H ₂ sobre el electrodo (ánodo) a 100 mA/cm ² y 600 mA/cm ²	154
Figura 69. Distribución de O ₂ sobre el electrodo (cátodo) a 100 mA/cm ² y 600 mA/cm ²	154
Figura 70. Distribución de temperaturas en el plano medio de la membrana a 100 mA/cm ² y 600 mA/cm ²	155
Figura 71. Distribución de contenido de agua (λ) en la interfase capa catalítica – GDL del cátodo, a 100 mA/cm ² y 600 mA/cm ²	155
Figura 72. Distribución de contenido de agua (λ) en el plano medio de la membrana, a 100 mA/cm ² y 600 mA/cm ²	155
Figura 73. Distribución de conductividad protónica en el plano medio de la membrana, a 100 mA/cm ² y 600 mA/cm ²	156
Figura 74. Distribución de agua (fracción másica de fase líquida) en la interfase capa catalítica – GDL del cátodo, a 100 mA/cm ² y 600 mA/cm ²	156
Figura 75. Distribución de agua (fracción másica de fase líquida) en los canales del cátodo, a 100 mA/cm ² y 600 mA/cm ²	156
Figura 76. Distribución de densidad de corriente en el plano medio de la membrana, a 100 mA/cm ² y 600 mA/cm ²	157

Figura 77. Distribución de H ₂ sobre el electrodo (ánodo) a 100 mA/cm ² y 1000 mA/cm ²	160
Figura 78. Distribución de O ₂ sobre el electrodo (cátodo) a 100 mA/cm ² y 1000 mA/cm ²	160
Figura 79. Distribución de temperaturas en el plano medio de la membrana a 100 mA/cm ² y 1000 mA/cm ²	161
Figura 80. Distribución de contenido de humedad en la interfase capa catalítica – GDL del cátodo, a 100 mA/cm ² y 1000 mA/cm ²	161
Figura 81. Distribución de contenido de humedad en el plano medio de la membrana, a 100 mA/cm ² y 1000 mA/cm ²	162
Figura 82. Distribución de conductividad protónica en el plano medio de la membrana, a 100 mA/cm ² y 1000 mA/cm ²	162
Figura 83. Distribución de densidad de corriente en el plano medio de la membrana, a 100 mA/cm ² y 1000 mA/cm ²	163
Figura 84. Distribución de temperaturas en el plano medio de la membrana a 600 mA/cm ² :	165
Figura 85. Distribución de contenido en humedad en el plano medio de la membrana a 600 mA/cm ² :	166
Figura 86. Distribución de densidad de corriente en el plano medio de la membrana a 600 mA/cm ² :	167
Figura 87. Distribución de fracción másica de agua condensada en la interfaz electrodo-GDL del cátodo a 600 mA/cm ² :	168
Figura 88. Placa bipolar diseño de flujo serpentin triple.	170
Figura 89. Curvas de polarización numéricas (CFD) y experimentales.	172
Figura 90. Interrelación de las diferentes disciplinas implicadas en el modelado CFD de pilas de combustible.	177
Figura 91. Listado de revistas del Journal Citation Report, 2009, sección Energy&Fuels.	180
Figura 92. Clasificación de los tipos de materiales comúnmente utilizados en placas bipolares [15, 211].	184
Figura 93. Resumen de propiedades relevantes en placas bipolares para diferentes materiales [194].	187
Figura 94. Vista en planta de la placa bipolar comercial de ElectroChem Inc., lado ánodo.	190
Figura 95. Vista en planta de la placa bipolar comercial de ElectroChem Inc., lado cátodo.	190
Figura 96. Vista lateral de la placa bipolar.	191
Figura 97. Placas bipolares mecanizadas en aluminio 5083.	193
Figura 98. Muestras de placas de Al-1050 con diferentes recubrimientos basados en nitruros.	195
Figura 99. Muestras de placas de Al-1050 con diferentes recubrimientos basados en AlCrN, CrN, TiN, y NiP.	195
Figura 100. Imagen de gotas depositadas sobre Al-1050	196
Figura 101. Imagen de gotas depositadas sobre Al-5083	196
Figura 102. Imagen de gotas depositadas sobre E-Phen 1105	196
Figura 103. Imagen de gotas depositadas sobre grafito comercial	196

Figura 104. Imagen de gotas depositadas sobre Ti-G1	196
Figura 105. Curvas de polarización para los materiales y condiciones de operación ensayados.....	199
Figura 106. Curvas de potencia para los materiales y condiciones de operación ensayados.....	200
Figura 107. Diferencias de voltaje entre monocelda con placas de grafito y composite para las condiciones de operación de la Tabla 2 y a diferentes densidades de corriente.	202
Figura 108. Vista 2D de la geometría del modelo dos canales. Se incluye la MPL (azúl) y el electrodo del cátodo (rojo).	205
Figura 109. Mallado general (vista 2D) y detalle.	205
Figura 110. Diagrama de Bode para las condiciones de operación con H ₂ /O ₂ y HR=100%. Placa bipolar flujo serpentín. Rango de frecuencias 20 Hz – 20 kHz.	206

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Características geométricas de las monoceldas ElectroChem: flujo paralelo y flujo serpentín.	73
Tabla 2. Características de los mallados para ElectroChem flujo paralelo.	79
Tabla 3. Resultados sensibilidad de malla para la monocelda ElectroChem flujo paralelo (antes de validación).....	81
Tabla 4. Características del mallado para ElectroChem flujo serpentín.	84
Tabla 5. Datos y propiedades modelo de monocelda.	93
Tabla 6. Propiedades de los gases utilizados como combustible y oxidante.	99
Tabla 7. Flujos volumétricos de los reactantes.....	99
Tabla 8. Cuadro resumen de las condiciones de operación de la monocelda implementadas en la simulación.	100
Tabla 9. Resistividades y conductividades eléctricas de los diferentes componentes de la monocelda (excluyendo MEA). A (ánodo), b (cátodo).	129
Tabla 10. Valores de voltaje a circuito abierto obtenidos experimentalmente.	130
Tabla 11. Comparación resultados IV modelo CFD vs. ensayos experimentales.	148
Tabla 12. Principales resultados obtenidos para la monocelda paralelo, a 100 mA/cm ² y 1000 mA/cm ²	159
Tabla 13. Principales resultados obtenidos para la monocelda serpentín, a 100 mA/cm ² , 600 mA/cm ² y 1000 mA/cm ²	164
Tabla 14. Dimensiones y características de las placas bipolares analizadas.	171
Tabla 15. Pérdidas de presión en cátodo de la monocelda para los diseños analizados y operación con oxígeno	173
Tabla 16. Propiedades del grafito de las placas bipolares originales de ElectroChem Inc.	188
Tabla 17. Propiedades composite EP-1105.....	188
Tabla 18. Propiedades de los materiales para las placas bipolares analizadas.	197
Tabla 19. Condiciones de operación definidas para los ensayos realizados.	198
Tabla 20. Pérdidas de voltaje en la operación de la monocelda con placa bipolar de composite.	201
Tabla 21. Pérdidas de voltaje en la operación de la monocelda con placa bipolar de grafito.	201
Tabla 22. Pérdidas de voltaje en la monocelda con placa bipolar de composite con respecto a placa bipolar de grafito. Operación con O ₂	202

AGRADECIMIENTOS

Son muchas las personas a las que debo mi agradecimiento en el desarrollo de esta tesis doctoral. En primer lugar al director de la tesis doctoral Felipe Rosa por su apoyo, trabajo y total confianza depositada, además de al resto del grupo de investigación: Pepe Guerra, Javier Pino, Luis Valverde, Juan Rafael López, Elvira Tapia y Antonio Salva. A los compañeros del laboratorio de Termotecnia Alvaro Ruiz, Christian Suárez, Rafael Salmerón, Pilar Monsalvete, José Sánchez, Adoración Cerezuela, Francisco Cabello y Manuel Ortiz también debo agradecer el excelente ambiente personal y de trabajo.

Estaré también siempre en deuda con el personal del INTA-CEDEA, especialmente Miguel Muñoz quien me ayudó enormemente con el trabajo experimental. También quería agradecer a Eduardo López, Fernando Isorna, Manuel Borrero, Rafael Ortiz, Marina Gutiérrez y Manuel Díaz sus valiosos comentarios y sincero y excelente recibimiento en el laboratorio. Ana Gómez Bey de INTA Madrid me ayudó también con sus indicaciones y comentarios acerca de la simulación CFD de pilas PEM.

Quería agradecer al Centro Politécnico Superior de Zaragoza la formación recibida, y especialmente a los profesores de los departamentos de Ingeniería Química y de Mecánica de Fluidos con los que más relación mantuve, en especial Norberto Fueyo (quien primero me instruyó en el campo de la Fluidodinámica Computacional), Javier Ballester y César Dopazo. También agradecer al LITEC-CSIC (Laboratorio de Investigación en Tecnologías de la Combustión), con Javier Ballester, Ramón Ichaso, José Luis Lázaro, Luis Ojeda, Santiago (Yago) Jiménez, Antonio Pina y Damon Horrocks, que me permitieran iniciarme en el campo de la investigación durante mis estudios en la Universidad de Zaragoza.

La inmensa mayoría de lo que he aplicado en la presente tesis doctoral en relación a métodos y simulaciones CFD los aprendí en ANSYS Germany (antes AEA Technology), por lo que debo un sincero agradecimiento y admiración por su excelente profesionalidad, conocimientos y trabajo a todos mis antiguos compañeros: Georg Scheuerer, Jorge Carregal-Ferreira, Henning Eickenbusch, Thorsten Hansen, John Stokes, Holger Grotjans, André Braune, Robert Meier-Staude, Patrick Müller, Guido Döbbener, Wolfgang Bauer, Michael Hortmann, Wolfgang Haslinger, Florian Menter, Hendrick Forkel, Yury Egorov, Friedemann Unger, Thomas Frank, Thomas Esch, Martin Kuntz, Richard Lechner, Robin Langtry, Ulrich Steinhausen, Marco Schneider, Lars Lammers, Heinz Niehues, Achim Holzwarth, Helge Tielbörger, Uschi Gringmuth y Ralf Cos. También al personal de ANSYS UK (antes AEA Technology) que no dudó en formarme y acogerme en mis vistas, así como en atender todas mis preguntas: Nigel Wilkes, Ian Hamill, Ian Jones, Campbell Hope, Alan Burns, Paul Guilbert, Paul Everitt, Christiane Montavon, Diane Clark, Doreen Newman, Chris Riley y Alan Rafique. Paul Galpin y Dan Williams de ANSYS Canada también han contribuido con su extraordinaria sabiduría a mi experiencia y conocimientos en CFD.

Mis compañeros en ANALISIS-DSC en Madrid han sido también una fuente continua de aprendizaje con nuevas y diversas aplicaciones de técnicas CFD en la ingeniería y en la industria, y ejemplo de buen hacer: Juan Enríquez, Rubén Barbero, Jerónimo Domingo, Daniel Cuadra y Laura Torres.

Quería mostrar también mi agradecimiento al personal de la biblioteca de la ESI, que adquirieron absolutamente todos los libros que necesité para el desarrollo de la investigación. A José Antonio Vega por el mecanizado de las placas bipolares, a Francisco González y Jorge Rivera del CAM (Centro Andaluz de Metrología) por sus mediciones y excelente disposición, así como a Agustín Rodríguez del CSIC, Francesc Montalá de TTC, Igor Larrañaga de OERLIKON BALZERS, María Ángeles Arenas de CENIM, y Rafael Vila de CIEMAT. También al personal de Bac2 y QuinTech por su colaboración, así como a los revisores anónimos de los artículos enviados a revistas internacionales, por sus valiosos y sabios comentarios para la mejora de la calidad del trabajo realizado.

La Junta de Andalucía, a través de la Consejería de Economía, Innovación y Ciencia, ha financiado mi contratación por parte del Vicerrectorado de Investigación de la Universidad de Sevilla. Del mismo la Asociación de Investigación y Cooperación Industrial de Andalucía ha posibilitado también mi contratación por parte del Grupo de Termotecnia.

En el plano personal, quiero dar un profundísimo agradecimiento a mis padres por todo lo que han significado en mi educación y desarrollo como persona en todo momento, así como a mis hermanas. Siendo padre de familia comprendo mejor que nunca todo el significado de su esfuerzo, dedicación y entrega durante tantos años.

Por ocupar el lugar fundamental, el más sincero agradecimiento a Paloma y Pablo por ser esposa e hijo maravillosos. Paloma es la única persona que siente la ciencia como yo la siento y nos ayudamos enormemente a seguir el camino. Juntos vivimos y compartimos infinidad de momentos y los tres constituimos la familia sobre la que fundamentamos nuestras actividades y proyectos de futuro. A vosotros dedico este trabajo de todo corazón.

NOMENCLATURA

A	área	(m ²)
a _c	relación superficie-volumen catalizador	(m ² /m ³)
a	actividad	(-)
a	constante ecuación de Tafel	(V)
b	pendiente ecuación de Tafel	(V)
C ₂	factor de resistencia inercial	(m ⁻¹)
C _r	concentración de reactante	(mol/m ³)
C _r ^{ref}	concentración de reactante de referencia	(mol/m ³)
Da	número de Damkhöler	(-)
D _{ij}	difusividad binaria componentes ij	(m ² /s)
D	profundidad del canal	(m)
E	potencial de Nernst	(V)
E ⁰	potencial de Nernst reversible	(V)
E _a	energía de activación	(J/mol)
F	constant de Faraday	(A s/equiv)
f	frecuencia	(Hz)
f	fugacidad	(Pa)
HR	humedad relativa	(-)
HFR	resistencia a alta frecuencia	(ohm)
h	entalpía	(J/mol)
h	coeficiente de transferencia materia	(kg/m ² s)
h _{reac}	entalpía de reacción	(J/mol)
I	corriente eléctrica	(A)
i	densidad de corriente	(A/m ²)
i _o	densidad de corriente de intercambio	(A/m ²)
i _o ^{ref}	densidad de corriente de intercambio de referencia	(A/m ²)
i _{eff}	densidad de corriente efectiva	(A/m ²)
i _{cross}	densidad de corriente equivalente al cross-over	(A/m ²)
[i]	concentración molar de la especie i	(mol/m ³)
j ^{ref}	corriente volumétrica de transferencia de referencia	(A/m ³)
K	permeabilidad absoluta	(m ⁻²)
k	permeabilidad	(m ⁻²)
k	conductividad térmica	(W/mK)
M _w	peso molecular	(kg/kmol)
m	masa	(kg)

m	flujo másico	(kg/s)
m_{pt}	carga de platino	(kg/m ²)
N	número de celdas en stack	(-)
N_A	número de Avogadro	(iones/mol)
n	número de electrones	(-)
n_d	coeficiente de arrastre electro-osmótico	(-)
P	potencia	(W)
p	presión	(Pa)
p_c	presión capilaridad	(Pa)
p_{sat}	presión de saturación	(Pa)
p_v	presión vapor	(Pa)
Q	carga	(C)
Q	calor	(J)
$Q_{v,\lambda}$	flujo volumétrico	(ml _N /min)
q	carga del electrón	(C/e ⁻)
R	constante universal de los gases	(J/molK)
R	resistencia	(ohm)
$R_{an,cat}$	corriente volumétrica de transferencia	(A/m ³)
R_{bulk}	resistencia eléctrica material	(ohm-m ²)
R_c	resistencia de contacto	(ohm-m ²)
R_{mem}	resistencia eléctrica membrana	(ohm-m ²)
r	radio particular catalizador	(m)
r_w	tasa de condensación	(kg/m ³ s)
S_ϕ	fuelle de variable ϕ	
Sh	número de Sherwood	(-)
s	fracción volumétrica de agua líquida	(-)
T	temperatura	(K)
t	tiempo	(s)
u,v,w	componentes velocidad	(m/s)
u_{pt}	factor de utilización del catalizador	(-)
V	voltaje	(V)
V	volumen	(m ³)
V_m	volumen molar	(m ³ /mol)
V_{OCV}	voltaje circuito abierto	(V)
v	vector velocidad	(m/s)
x,y,z	coordenadas espaciales	(m)
y_i	fracción másica especie i	(-)

Z	impedancia	(ohm)
Z _{Re}	impedancia componente real	(ohm)
Z _{Im}	impedancia componente imaginaria	(ohm)

Letras griegas

α	coeficiente de transferencia de carga	(-)
α	flujo neto de moléculas de agua por protón	(-)
Δx	resolución espacial mallado	(m)
Δh_{fase}	entalpía cambio de fase	(J/mol)
ΔG	cambio en energía libre de Gibbs	(J/mol)
ε	porosidad	(-)
δ	espesor	(m)
ϕ	variable genérica en ecuación de Navier-Stokes	
γ	exponente de concentración	(-)
η	sobrepotencial	(V)
λ	contenido en agua de la membrana	(-)
λ	factor estequiométrico	(-)
μ	viscosidad dinámica	(Pa s)
ρ	densidad	(kg/m ³)
ρ	resistividad eléctrica específica	(ohm-m)
ρ_t	resistividad eléctrica	(ohm-m ²)
σ	conductividad eléctrica específica	(ohm-m) ⁻¹
σ	tensión superficial	(N/m ²)
σ_t	conductividad eléctrica	(ohm-m ²) ⁻¹
τ	tiempo característico	(s)
Φ	potencial eléctrico	(V)
Γ_ϕ	difusividad de variable ϕ	
θ_c	ángulo de contacto	(°)

Subíndices y superíndices

a	ánodo
act	activación
c	cátodo
EC	electroquímico
l	fase líquida
mag	magnitud
mem	membrana
ref	referencia
sol	fase sólida
TM	transferencia de materia

The Stone Age didn't end because they ran out of stones – but as a result of competition from the bronze tools, which better met people's needs.

Jeroen van der Veer, Chairman of Royal Dutch/Shell Group, 2000.

1 ANTECEDENTES Y OBJETIVOS DE LA TESIS DOCTORAL

1.1 Antecedentes

El sector energético debe sufrir una profunda transformación en los próximos años para eliminar o minimizar los impactos negativos derivados, entre otros, del aumento creciente de la demanda energética y de las emisiones contaminantes, los problemas de suministro de combustibles fósiles y su creciente coste. Según el World Energy Outlook (2008) *“las tendencias actuales del suministro y consumo de energía son claramente insostenibles, tanto desde el punto de vista ambiental como del económico y social. Estas tendencias pueden – y deben- ser modificadas”* [1]. Para ello, el sector debe desarrollar unos medios de producción, transporte y utilización de energía más racionales y sostenibles. En este contexto, la política económica de la Unión Europea aboga por dos objetivos concretos: la seguridad en el suministro energético y la reducción de emisiones [2].

Las pilas de combustible pueden representar un importante papel en el panorama energético mundial a medio y largo plazo. Sus altos rendimientos de conversión y sus

bajas emisiones las presentan como una atractiva opción alternativa a los sistemas tradicionales de producción de energía eléctrica [3, 4]. En la Figura 1 se presenta un esquema de las fuentes de energía primaria a partir de las cuales producir hidrógeno, así como sus aplicaciones finales. El hidrógeno, producido a partir de fuentes de energía renovables, contribuye adicionalmente a una descarbonización del sistema energético, lo que resulta fundamental en un sistema energético sostenible [4-8]. El World Energy Outlook (2008) expresa explícitamente que “se requiere en última instancia una importante descarbonización de las fuentes de energía” [1].

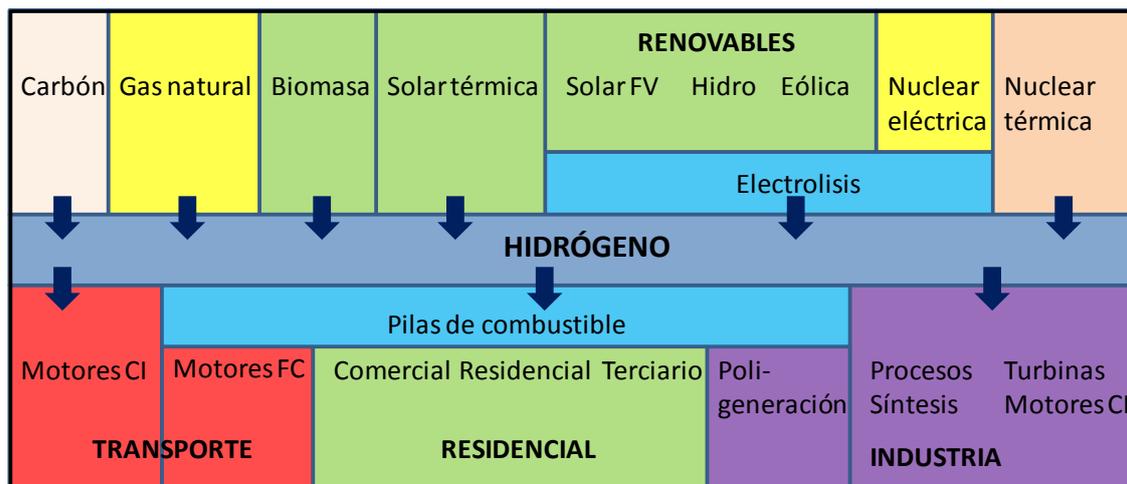


Figura 1. Hidrógeno: fuentes de energía primaria, conversiones de energía, y aplicaciones. Adaptado de [2].

La progresiva descarbonización y consecuente transición a un sistema energético basado en combustibles gaseosos de alta relación H/C se está observando ya en la actualidad con el aumento a nivel mundial del consumo de gas natural como fuente de energía primaria, lo que conlleva menores emisiones de CO₂ por unidad de energía consumida [4], [9]. Por lo tanto se prevé que los combustibles de un futuro sistema energético más sostenible estén basados en componentes gaseosos [10] entre los que se encuentra el hidrógeno. Adicionalmente, el continuo aumento en la implantación de las fuentes de energía de origen renovable contribuye también de una forma decisiva en la transición hacia un sistema energético sostenible. El fenómeno de descarbonización, así como la transición de combustibles sólidos a líquidos y la aparición y proyección de combustibles gaseosos se puede representar en el llamado triángulo energético representado en la Figura 2. [11], donde cada vértice de este triángulo representa la utilización completa de un tipo de combustible: carbón, combustibles líquidos y gaseosos, y fuentes energéticas sin carbono. Cualquier punto del interior del triángulo representa la utilización combinada de estos tres tipos de combustible, en la relación correspondiente a la distancia del punto a cada vértice. En el triángulo publicado en el trabajo de Barreto et al. [11] se representa la evolución histórica de la utilización de combustibles en el sistema energético, comenzando con

fuentes de energía libres de carbono (solar, energía muscular animal), pasando por la utilización masiva de carbón a partir de la revolución industrial y derivando hacia la utilización combinada de carbón y petróleo/gas natural de nuestros días. En el triángulo aparecen también las previsiones hasta el año 2100, donde se observa una progresiva transición hacia combustibles y fuentes de energía sin carbono (hidrógeno y renovables).

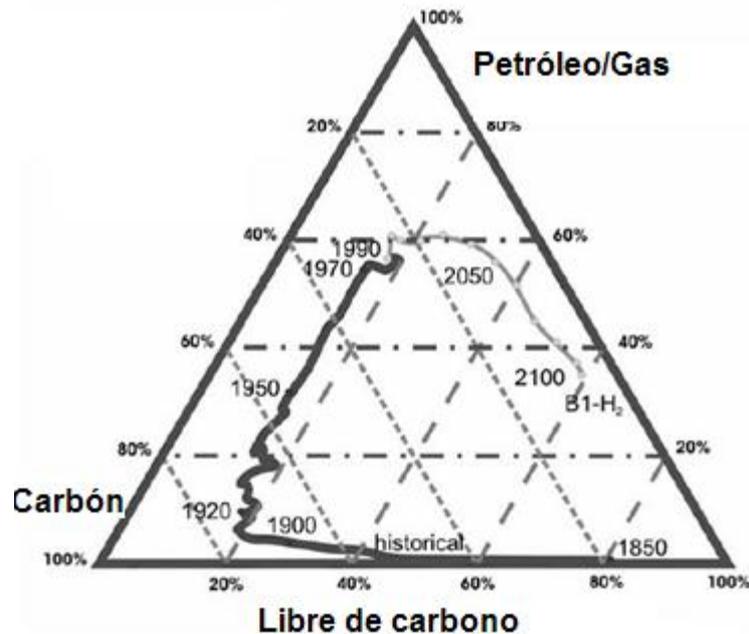


Figura 2. El triángulo energético. Evolución histórica y previsiones [11].

A pesar de las ventajas de las pilas de combustible y sus buenas expectativas de implementación, las pilas de combustible presentan una serie de barreras técnicas y económicas que dificultan la masiva introducción de esta tecnología, siendo necesario un gran esfuerzo en I+D. Entre estas barreras cabe citar los elevados costes actuales de las pilas de combustible y los problemas de durabilidad de componentes como membrana y electrodos.

1.2 Necesidades de investigación en pilas de combustible tipo PEM

De acuerdo con los antecedentes descritos, existe una clara necesidad de desarrollar la tecnología de pilas de combustible y otras tecnologías asociadas al uso del hidrógeno como fuente de energía alternativa a los combustibles fósiles.

Tanto en los planes de I+D de la Unión Europea como nacionales y autonómicos, las pilas de combustible constituyen un área de especial relevancia en el marco de la búsqueda de nuevos sistemas energéticos más eficientes y respetuosos con el medio ambiente. En Andalucía, el Plan Andaluz de Investigación, Desarrollo e Innovación incluye las actividades de I+D en Energía y Medioambiente como prioritarias para la región, y el Plan Andaluz de Sostenibilidad Energética 2007-2013 menciona expresamente al hidrógeno y las pilas de combustible como tecnologías claves a desarrollar. En España, el Plan Nacional de Investigación Científica, Desarrollo e Innovación Tecnológica 2008 – 2011 recoge dentro de las prioridades temáticas de la Acción estratégica de Energía y cambio climático el fomento de tecnologías emergentes en el sector energético, como son el hidrógeno y las pilas de combustible.

Existen varios frentes y barreras tecnológicas en el estado actual de desarrollo de las pilas de combustible que se deben superar antes de poder introducirse plenamente en el sistema energético de una forma significativa, por lo que buena parte de la investigación actual se vincula al desarrollo de estas cuestiones fundamentales, como son la reducción de costes y el aumento de la durabilidad. Los frentes de actuación más importantes [12] son:

- **Reducción de costes.**

El coste de las pilas de combustible se sitúa actualmente por encima de otras tecnologías equivalentes de producción de potencia, por lo que no resulta una tecnología competitiva económicamente. Ahluwalia [13] expone los objetivos en términos de rendimiento y coste para 2010 y 2011 del programa de EE.UU. para el desarrollo de pilas de combustible para automoción. Entre estos objetivos se incluyen rendimientos medios del 50 %, potencias específicas de 650 W/kg y densidades de potencia de 650 W/l, así como costes de \$45 y \$30/kW en 2010 y 2015 respectivamente. Se debe destacar que en automoción, el coste actual de motores de combustión interna es del orden de \$25-\$35/kW.

- **Tamaño y peso de los sistemas.**

El peso y tamaño de las pilas de combustible junto con sus sistemas auxiliares es una cuestión que necesita ser mejorada, particularmente en aplicaciones relacionadas con el sector transporte.

Las placas bipolares representan la fracción más importante en el peso y volumen de un stack. [14, 15]. Li y Sabir [16] asignan un 80-90% del total del peso del stack a las placas bipolares, siendo el peso total función del material seleccionado. Por ello las placas bipolares constituyen uno de los factores determinantes a considerar en aplicaciones móviles o de automoción donde la potencia por unidad de peso y de volumen es fundamental.

- **Aumento de durabilidad.**

La durabilidad requerida para las pilas de combustible depende del tipo de aplicación. Para automoción, es del mismo orden que la de los motores de

combustión interna actuales, es decir, 5 000 horas para automóviles y 20-40 000 horas para autobuses y vehículos pesados. Para aplicaciones estacionarias, se exigen 40 000 horas de operación estable. Actualmente la durabilidad comprobada de las pilas de combustible no alcanza estos valores.

Para aumentar la durabilidad se propone trabajar en una serie campos [17-19], entre ellos el estudio de la contaminación de los catalizadores por trazas de CO y otros contaminantes que desactivan el catalizador, de la corrosión de placas bipolares de materiales metálicos [19, 20] que degradan el material y las características de conductividad iónica de la membrana polimérica, de los efectos de la mala distribución de reactantes sobre el electrodo [17], y de los efectos de la corrosión del soporte de carbón del catalizador [17, 21, 22]. En particular en este último fenómeno tiene una importancia fundamental la cantidad y distribución de agua en la celda, por lo que todos los aspectos de gestión del transporte de agua y energía térmica influyen directamente sobre la durabilidad de la pila [18], [23-25] además de sobre el funcionamiento de la misma [26]. La distribución de reactantes sobre los electrodos depende del diseño de la placa bipolar y de la capa de difusión de gases. Estos fenómenos se desarrollan en profundidad en la presente tesis doctoral.

- **Integración térmica y gestión del transporte de agua.**

Ambas cuestiones están relacionadas entre sí y requieren un tratamiento conjunto. La correcta gestión de la humidificación, agua y energía térmica generada por la pila es fundamental para asegurar un funcionamiento óptimo de la pila de combustible así como para mejorar su durabilidad, como se ha expuesto anteriormente y se desarrollará en la presente tesis doctoral.

Las limitaciones tecnológicas expuestas junto con la necesidad de desarrollar pilas de combustible competitivas han impulsado las actividades de I+D de una forma importante. De hecho, según ScienceWatch.com (Top Topics Research Front Map – October 2008) [27] las pilas de combustible tipo PEM es uno de los cinco campos de investigación más activos y con un mayor incremento en la actividad investigadora en ingeniería.

Al margen de la investigación fundamental (catálisis, reacciones electroquímicas heterogéneas, desarrollo de membranas más conductoras) la investigación aplicada se lleva a cabo fundamentalmente mediante dos disciplinas: el desarrollo y caracterización experimental de prototipos, y el desarrollo de modelos numéricos que permitan conocer el funcionamiento de las pilas de combustible y predecir las prestaciones de nuevos diseños [28, 29]. Una combinación de ambas técnicas conduce a resultados óptimos.

La simulación numérica de pilas de combustible tiene dos objetivos fundamentales [29]:

- Desarrollar el conocimiento de los efectos de la interrelación de los fenómenos que tienen lugar en las pilas de combustible. Las pilas de combustible son reactores electroquímicos que presentan elevados gradientes de especies químicas, temperatura, potencial, etc. en las tres dimensiones espaciales y en escalas desde los nanómetros hasta los metros, por lo que son sistemas complejos. El cambio en un solo parámetro (por ejemplo la humidificación en la alimentación de reactantes) puede resultar en cambios fundamentales en la escala de las reacciones electroquímicas, distribución de temperaturas en el stack y otras variables. La multitud de efectos físico-químicos presentes, su elevado grado de acoplamiento, y los efectos sobre parámetros fundamentales como rendimiento o densidad de potencia, son complicados de analizar sin el apoyo de la simulación numérica.
- Diseño de componentes para nuevas pilas de combustible. Entre todos los fenómenos físico-químicos acoplados, normalmente uno de ellos limita el proceso global y requeriría ser cuantificado. Sin embargo, a pequeñas escalas ciertas variables como la distribución de densidad de corriente en el electrodo son complicadas de medir, por lo que la simulación numérica es una alternativa adecuada a los ensayos experimentales. Por otra parte, el diseño de placas bipolares o conductos de gases en stacks siguiendo una metodología estrictamente experimental, en muchos casos de construcción y ensayo de prototipos siguiendo una metodología de prueba y error, es un proceso complicado y de elevados costes, por lo que se requiere el apoyo de herramientas de simulación numérica.

En particular, las llamadas herramientas CFCE (Computational Fuel Cell Engineering) basadas en modelos CFD (Computational Fluid Dynamics) permiten la simulación sistemática, diseño y optimización de pilas de combustible [30-32], reduciendo la necesidad del desarrollo de prototipos experimentales y los ciclos de diseño [28]. La CFCE requiere la integración de diferentes modelos representando una gran variedad de complejos fenómenos de transporte actuando en escalas espaciales y temporales muy dispares. Estos procesos incluyen transporte de fluidos, iones, electrones y calor, junto con reacciones electroquímicas.

El desarrollo de estas herramientas de simulación ha sido elevado en la última década, especialmente en Estados Unidos, Canadá y Japón, aunque mucho menor en países de la Unión Europea. Sin embargo, el modelado de pilas de combustible sigue siendo una actividad compleja debido a diferentes limitaciones o carencias de los modelos [28], entre las que pueden citarse:

- Limitaciones en el modelado de transporte iónico y agua en membranas poliméricas. Las membranas de Nafion han sido las más desarrolladas en cuanto a su modelado, por ejemplo por Springer et al. [33].
- Deficiencias en los modelos multifásicos de transporte de agua en electrodos, capa de difusión de gases, y canales de placas bipolares.
- Modelado macroscópico y resolución de las capas catalíticas (electrodos).
- Desconocimiento de datos cinéticos de electrodos que permitan incorporar las cinéticas reales en los modelos.
- Limitaciones de los datos existentes sobre propiedades de materiales.
- Escasez de datos experimentales para la validación de modelos, proceso fundamental en un modelado riguroso.
- Existencia de rangos muy grandes de escalas espacio-temporales.
- Escasa implementación de procedimientos de modelado que aseguren la calidad y veracidad de los resultados numéricos obtenidos.

A fin de contribuir al avance en el conocimiento de estos procesos y desarrollo de modelos más rigurosos se redacta la memoria de la presente tesis doctoral, cuyos objetivos se presentan a continuación.

1.3 Objetivos de la tesis doctoral

La presente tesis doctoral tiene como objetivo fundamental el **desarrollo de un modelo computacional para pilas de combustible tipo PEM**, que suponga un avance con respecto al estado actual del modelado de pilas de combustible.

A partir de este objetivo fundamental se plantean adicionalmente una serie de objetivos vinculados a las características y aplicaciones de los modelos desarrollados. En base a estas consideraciones, se exponen continuación los objetivos de la tesis doctoral:

- Desarrollo de un modelo computacional para pilas de combustible tipo PEM, que contenga nuevas aportaciones al estado actual del modelado de pilas de combustible.
 - Validación experimental, de forma que se tenga seguridad en los resultados del modelo en su rango de aplicación.
 - Analizar la influencia de los parámetros de diseño y operación en las prestaciones finales de la pila de combustible, tanto a partir de los resultados numéricos como de las actividades llevadas a cabo a nivel experimental.
 - Aplicación de los modelos desarrollados para el diseño y análisis de componentes de pilas de combustible tipo PEM, en especial de placas bipolares, por ser elementos fundamentales dentro de las pilas de combustible y susceptibles de ser desarrolladas y fabricadas a nivel nacional.
 - Diseminación y publicación de los resultados de la investigación en revistas científicas de alto factor de impacto.
-

- Establecer a nivel nacional una línea de investigación en modelado de pilas de combustible tipo PEM, y servir de base para el establecimiento de actividades de investigación y desarrollo conjuntamente con otros grupos de investigación.

Lo mismo en la manufactura que en la ciencia, el volver a diseñar herramientas es una extravagancia reservada para las ocasiones en que sea absolutamente necesario hacerlo. El significado de las crisis es la indicación que proporcionan de que ha llegado la ocasión para rediseñar las herramientas.

Thomas S. Kuhn, en “La estructura de las revoluciones científicas”

2 DESCRIPCIÓN DE LA METODOLOGÍA

La metodología utilizada para el desarrollo de la presente tesis doctoral se basa en el modelado y simulación de monoceldas de pilas de combustible mediante herramientas de Fluidodinámica Computacional (CFD). La validación experimental de los resultados obtenidos se realiza en bancos de ensayos de pilas de combustible. Los ensayos se han realizado en las instalaciones del Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial (INTA) en la base del Arenosillo (Huelva).

Para la consecución de los objetivos planteados en la tesis doctoral, se han estructurado las diversas actividades conforme a la siguiente metodología:

1. Revisión bibliográfica y análisis del estado del arte en pilas de combustible tipo PEM y de su modelado computacional, así como de técnicas de diagnóstico experimental.
 2. Desarrollo de un modelo informático basado en herramientas CFD (software comercial ANSYS-FLUENT) para la simulación de monoceldas de pilas de combustible de polímero sólido (PEMFC).
-

3. En base a este modelo, resolución numérica de monoceldas comerciales con diferentes placas bipolares y condiciones de operación. Caracterización de los resultados en base a las curvas de polarización (intensidad-voltaje) de las monoceldas.

4. Campaña de ensayos experimentales de las monoceldas comerciales anteriormente simuladas. Validación de los resultados numéricos obtenidos mediante comparación de las curvas de polarización. Calibración y ajuste de los modelos numéricos y desarrollo de la metodología de diseño y análisis de placas bipolares.

5. Aplicación de la metodología desarrollada al diseño de placas bipolares de mejores prestaciones, tanto a nivel de diseño geométrico como a nivel de materiales utilizados (trabajo futuro).

Por lo tanto, la metodología y plan de trabajo desarrollado en la tesis doctoral se resume como:

FASE 1 – REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA Y ANÁLISIS DEL ESTADO DEL ARTE

Revisión bibliográfica del estado del arte en:

- tecnología de pilas de combustible tipo PEM.
- fenómenos físico-químicos implicados.
- modelado computacional de pilas de combustible tipo PEM.
- diagnóstico experimental de pilas de combustible tipo PEM.

FASE 2 – PUESTA A PUNTO DE LAS HERRAMIENTAS DE DISEÑO Y DESARROLLO DEL MODELO COMPUTACIONAL

Desarrollo de un modelo computacional en tres dimensiones de las monoceldas a analizar. Se utilizarán herramientas comerciales de Fluidodinámica Computacional (CFD) con módulos especiales para el modelado de los fenómenos físico-químicos particulares de pilas de combustible tipo PEM (reacciones electroquímicas, transporte de agua y efectos en el funcionamiento, entre otros).

La herramienta utilizada es el software comercial ANSYS-FLUENT y su módulo de Pilas de Combustible tipo PEM.

Para el desarrollo del modelo computacional se han ejecutado las siguientes fases o tareas:

- modelado de la geometría de las monoceldas.
 - generación de un mallado computacional de las monoceldas.
 - modelado de las monoceldas: propiedades de los materiales y fluidos implicados, fenómenos físico-químicos, y condiciones de operación.
-

- Finalmente, resolución de las monoceldas y post-procesado de resultados.

FASE 3 – RESOLUCIÓN DE MONOCELDAS COMERCIALES

Con objeto de facilitar la validación de los resultados numéricos, se han obtenido curvas de polarización intensidad-voltaje para diferentes configuraciones de monoceldas comerciales y condiciones de operación. Se calcularán curvas de polarización para dos diseños de placas bipolares diferentes y varias condiciones de operación.

Las monoceldas corresponden a stacks comerciales de ElectroChem Inc. de 50 cm² de área activa.

FASE 4- ENSAYOS Y VALIDACIÓN EXPERIMENTAL

Campaña de ensayos experimentales encaminada a determinar las curvas de polarización de las diferentes monoceldas calculadas anteriormente. Estos resultados se utilizan para validar los modelos computacionales desarrollados y establecer la metodología de diseño de placas bipolares.

Como se detallará en las secciones siguientes, el desarrollo de la metodología de diseño de placas bipolares basada en modelos computacionales está íntimamente entrelazado y acoplado con la parte experimental, por lo que en parte estas fases se han realizado en paralelo.

FASE 5- APLICACIÓN DE LA METODOLOGÍA DESARROLLADA AL ANÁLISIS DE MONOCELDAS

En esta fase se aplicará el modelo desarrollado al análisis pormenorizado de los fenómenos que tienen lugar en las monoceldas, así como al diseño de una placa bipolar real de mejores prestaciones utilizando la metodología desarrollada. Para ello se trabajará sobre un nuevo diseño geométrico.

La Figura 3 representa el diagrama de Gantt para el desarrollo de la tesis doctoral. Como se detallará en las siguientes secciones, los pilares fundamentales de la investigación han sido el desarrollo de los modelos y el trabajo experimental, cuya combinación da lugar a la validación de los modelos. Adicionalmente se presentará la forma en la que ambas vertientes del trabajo están íntimamente acopladas, ya que ciertos parámetros del modelo deben ser determinados experimentalmente para obtener un grado de incertidumbre mínimo en la exactitud de los resultados.

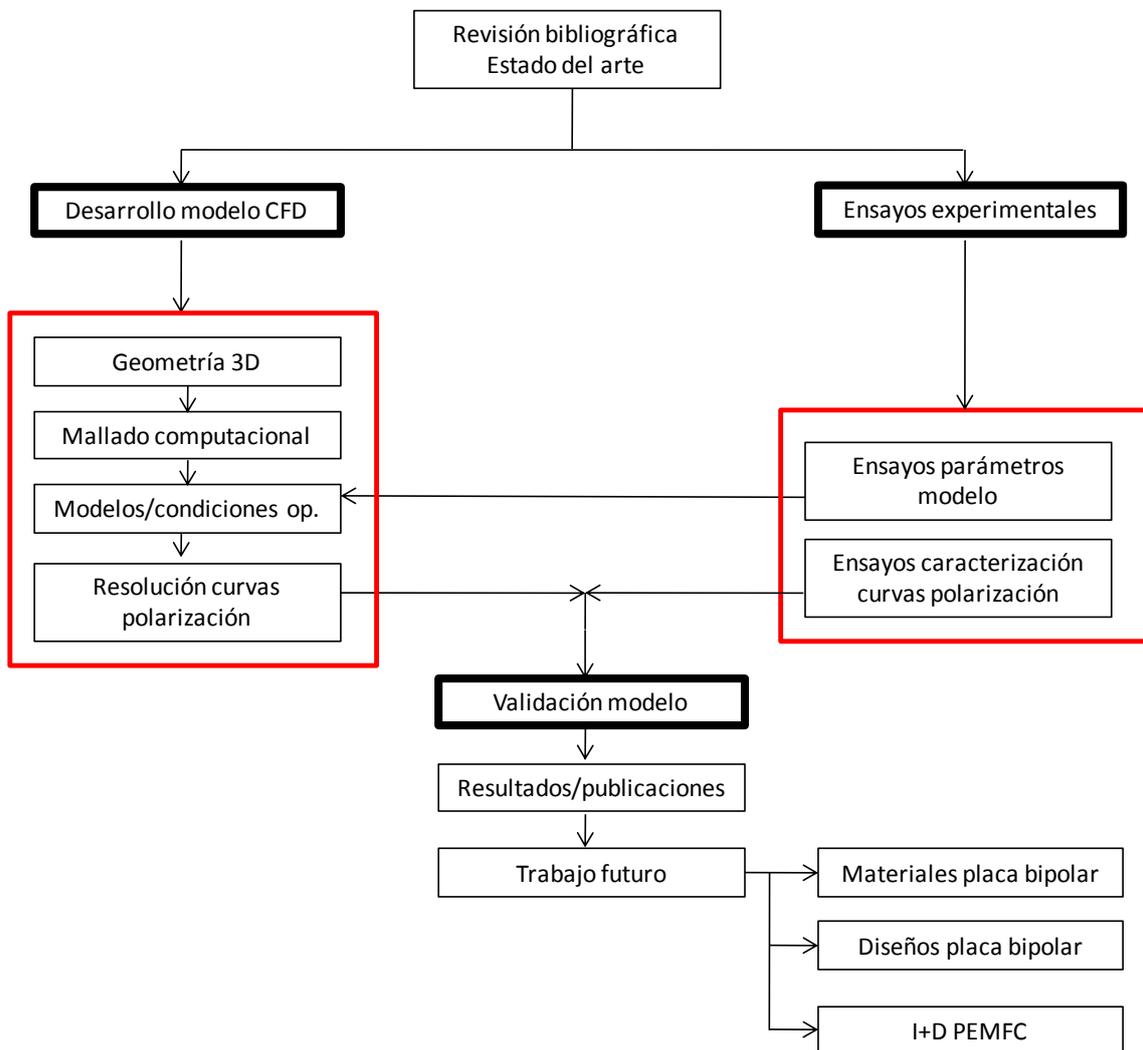


Figura 3. Diagrama de Gantt del desarrollo y metodología de la tesis doctoral.

*Toda nuestra ciencia, comparada con la realidad, es primitiva e infantil.
Y sin embargo, es lo más valioso que tenemos.*

Albert Einstein

3 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA Y ESTADO EL ARTE

Antes de realizar la revisión bibliográfica de los modelos existentes es necesario un estudio de los fenómenos implicados, que se ha estructurado en torno a las áreas de conocimiento más relevantes directamente relacionadas con el desarrollo de la tesis doctoral. Estas son:

- Principios básicos de pilas de combustible tipo PEM y sus componentes principales.
 - Fenómenos y ecuaciones que gobiernan el funcionamiento de pilas de combustible tipo PEM.
 - Modelado computacional de pilas de combustible tipo PEM.
 - Métodos experimentales para la caracterización de pilas de combustible tipo PEM.
-

3.1 Procesos asociados al funcionamiento de pilas de combustible tipo PEM

Las pilas de combustible son dispositivos electroquímicos que transforman la energía química contenida en un combustible (normalmente hidrógeno) en energía eléctrica, produciendo agua como producto de la reacción, y generando calor durante el proceso [3]. Las pilas de combustible son sistemas de conversión de energía, ya que producen energía eléctrica a medida que se les suministra el combustible. La estructura física básica de una pila de combustible consiste en una celda electroquímica formada por dos placas bipolares entre las cuales se dispone un ánodo, un cátodo, y un electrolito o membrana [34].

Existen diversos tipos de pilas de combustible, que pueden clasificarse atendiendo al tipo de electrolito o a la temperatura de operación [34]. Para aplicaciones en automoción, portátiles y estacionarias de potencias inferiores a 100 kW, las más atractivas son las pilas de combustible de polímero sólido, también llamadas de membrana de intercambio de protones, PEMFC según sus siglas en inglés (Polymer Electrolyte Membrane, Proton Exchange Membrane).

Las pilas de combustible de polímero sólido se caracterizan por utilizar una membrana polimérica de tipo ácido (Nafion en general actualmente, aunque existen otro tipo de membranas en desarrollo), permeable al paso de protones, como electrolito y elemento separador del ánodo y cátodo. Las pilas de combustible PEM operan a baja temperatura (60°-80°C), y entre sus ventajas se tiene la alta densidad de potencia y la rápida respuesta a variaciones en la demanda de energía.

En los electrodos tienen lugar las reacciones electroquímicas que producen la energía eléctrica. Para obtenerse tensiones significativas en una pila de combustible, las celdas individuales deben conectarse en serie. Esta interconexión se realiza normalmente mediante placas separadoras situadas entre el electrodo de una celda y el electrodo opuesto de la celda contigua (placas bipolares). El apilamiento de celdas constituye el "stack" (Figura 4.). El número de celdas en el stack determina la tensión total, y el área de cada celda determina la intensidad total.

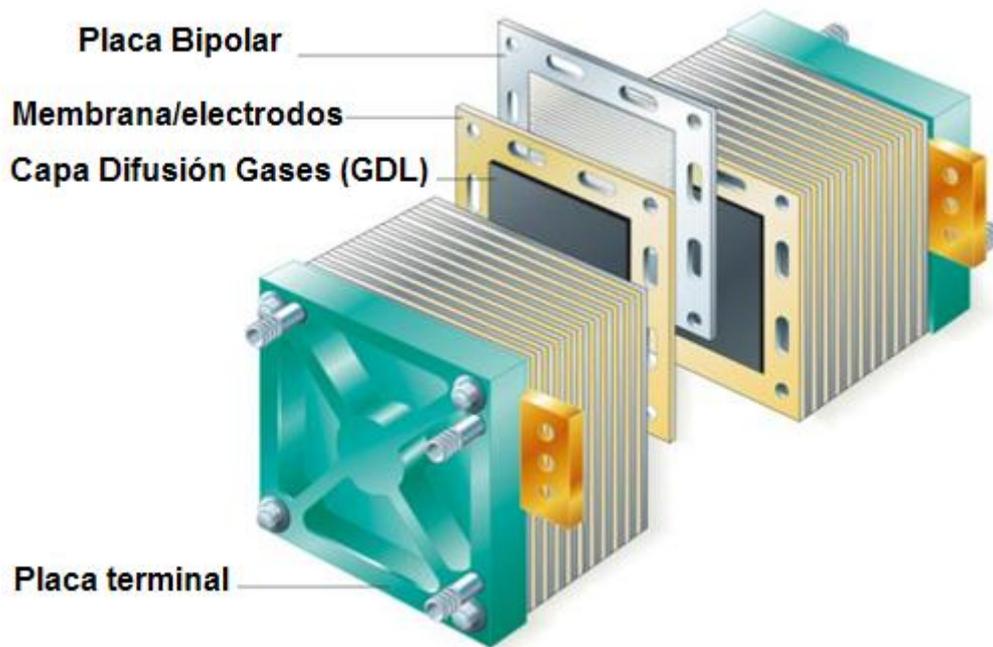


Figura 4. Esquema de stack de pila de combustible.

Por lo tanto una pila de combustible se compone de una serie de celdas unitarias, cada una de ellas compuesta por los siguientes componentes:

- Placas bipolares: típicamente de grafito, metálicas, o de composites conductores. Distribuyen los reactantes y transportan los electrones entre celdas y a los electrodos. Los reactantes deben ser suministrados al electrodo de forma homogénea, de forma que se asegure una producción de densidad de corriente homogénea en el área activa de la celda. En caso contrario se producen fácilmente variaciones importantes de la temperatura en la membrana que localmente inducen puntos calientes reduciendo la durabilidad de la membrana.
- Capa de difusión de gases o GDL (Gas Diffusion Layer): material poroso y conductor colocado entre la placa bipolar y los electrodos, que transporta los gases y electrones entre placa bipolar y electrodo. En el cátodo, la GDL se suele tratar con un material hidrófobo (teflón, PTFE) para facilitar la evacuación del agua líquida generada en la reacción [26, 35-37].
- Electrodo o zona catalítica: en esta zona se producen las reacciones electroquímicas de oxidación del hidrógeno y reducción del oxígeno. Las reacciones son catalizadas generalmente por partículas de platino.
- Membrana: material que permite el transporte de protones desde el ánodo al cátodo. También separa las corrientes de hidrógeno y oxígeno. En las membranas comunes de Nafion, la conductividad protónica de la membrana depende fuertemente de la humidificación de la misma, por lo que el contenido en agua de la membrana es un parámetro de alta importancia en el funcionamiento de la pila.

3.1.1 Electrodo y membrana (MEA)

En una pila de combustible tipo PEM el hidrógeno se transporta desde los canales de la placa bipolar del ánodo a través de la capa de difusión de gases (GDL) hasta el ánodo, donde se producen dos protones en la reacción electroquímica de oxidación. Los iones H^+ (o más correctamente el ión H_3O^+ ya que en membranas de Nafion el protón H^+ se transporta asociado a una molécula de agua) viajan a través de la membrana polimérica que constituye el electrolito. Por otra parte, el oxígeno se transporta desde los canales de la placa bipolar del cátodo a través de la capa de difusión de gases (GDL) hasta el cátodo, donde se produce una molécula de agua a partir del oxígeno y de los dos protones provenientes del ánodo (reacción electroquímica de reducción).

Por lo tanto, en el ánodo se producen electrones e iones positivos según la reacción (1):



Y en el cátodo se consumen iones positivos (protones) del electrolito y los electrones del ánodo que circulan a través del circuito eléctrico externo, según la reacción (2):



La reacción global que tiene lugar en la pila de combustible es:



Como resultado de ambas reacciones electroquímicas, se produce una generación de corriente eléctrica asociada a un voltaje. La relación entre intensidad y voltaje constituye la curva de polarización de la pila de combustible, como se analizará en la sección 3.1.3 Prestaciones: curvas de polarización.

El electrodo del cátodo es particularmente interesante ya que la práctica totalidad de las pérdidas por activación se dan en el cátodo, ya que la cinética de reducción del oxígeno (ORR-Oxygen Reduction Reaction) es mucho más lenta, hasta seis órdenes de magnitud, que la reacción de oxidación del hidrógeno (HOR-Hydrogen Oxidation Reaction) en el ánodo [38, 39]. La reacción electroquímica tiene lugar en unos lugares particulares, denominados TPB (Triple-Phase-Boundary, [40]) donde coexisten la fase gaseosa que transporta el reactante, la fase sólida de la partícula de catalizador con sus centros activos, y la matriz sólida de monómero que transporta el protón.

Adicionalmente debe asegurarse un contacto eléctrico entre todos los componentes de la celda, de forma que los electrones puedan acceder al centro activo del catalizador. Por ello se recubre parte del catalizador con monómero (Nafion en pilas tipo PEM), con objeto de asegurar el acceso de los electrones al catalizador. De esta forma se establece un complejo sistema en el electrodo, donde el contacto adecuado entre todos los elementos necesarios para que la reacción tenga lugar es el problema fundamental. Este sistema en su totalidad se muestra esquemáticamente en la Figura 5. , donde se representa la interrelación entre los diferentes fenómenos de transporte que tienen lugar en el electrodo:

- Conducción de electrones entre los puntos de reacción y las placas terminales (colectores de corriente).
- Conducción de protones entre la membrana y el catalizador del electrodo.
- Transporte de reactantes desde la placa bipolar, a través de la GDL, hasta el electrodo.
- Transporte (evacuación) de calor desde el electrodo a través de la matriz sólida.
- Condensación/evaporación y transporte de agua en fases líquido y vapor.

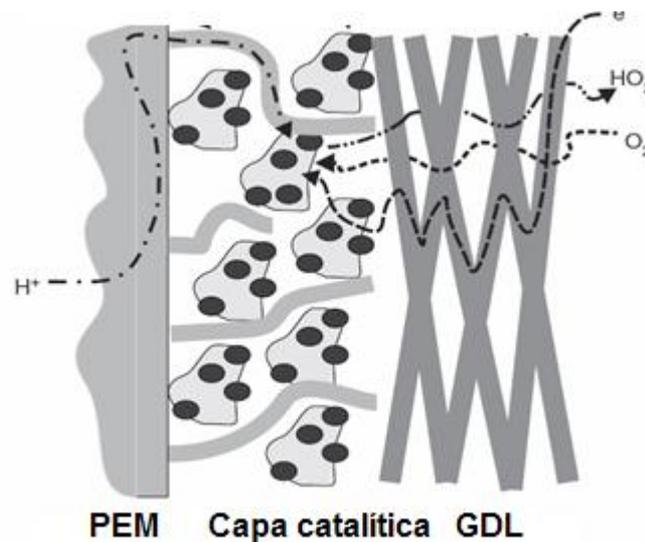


Figura 5. Transporte de reactivos y productos, y de protones y electrones, en el cátodo de una pila de combustible tipo PEM, según Djilali [28].

El diseño óptimo del electrodo requiere un balance entre los diferentes fenómenos, ya que cada uno de ellos requiere unas condiciones óptimas normalmente contrarias a las del resto de fenómenos. Por ejemplo, la conducción de electrones a través de la GDL requeriría una matriz sólida de baja porosidad, mientras que el transporte de reactivos desde la placa bipolar hasta el electrodo requeriría una matriz sólida de alta porosidad.

La problemática asociada a la gestión del transporte de agua en la celda está en la misma línea. En el cátodo, la reacción a altas densidades de corriente tiende a estar limitada por la cantidad de oxígeno transportado al electrodo. El agua generada en el electrodo como producto de la reacción bloquea parcialmente los poros del electrodo y GDL inhibiendo el transporte de oxígeno. De esta forma el agua líquida debe evacuarse de forma efectiva hasta la placa bipolar, pero sin embargo la evacuación de agua líquida debe compensarse con las necesidades de hidratación de la membrana. Si la membrana no está adecuadamente hidratada su conductividad protónica disminuye significativamente, aumentando las pérdidas óhmicas de la pila y contribuyendo a la pérdida de durabilidad por la generación de puntos calientes en la membrana [26, 41, 42].

La gestión del transporte agua en la pila PEM, fenómeno vinculado a la gestión térmica de la pila [43, 44], es por tanto uno de los fenómenos más complejos y actualmente más activos en investigación. El correcto estado de hidratación de la membrana, de la que depende su conductividad protónica, es un mecanismo complejo de controlar y estudiar. Los protones son capaces de transportarse a través de la membrana sólo conjuntamente con moléculas de agua (se transporta el ión H_3O^+), por lo que la membrana ha de estar suficientemente hidratada como para asegurar este transporte [45]. Un defecto de hidratación produce un secado de la membrana que repercute negativamente en su conductividad, mientras que un exceso de agua produce un encharcamiento del electrodo del cátodo (flooding) originando pérdidas por concentración. En ambos casos el comportamiento de la pila se ve perjudicado. Fouquet [46] resalta el hecho de que únicamente a partir de la curva de polarización no es posible determinar si las pérdidas de voltaje son debidas a encharcamiento o a la escasa humidificación de la celda, siendo necesarias medidas de impedancia electroquímica para determinar los orígenes de las pérdidas.

En las pilas tipo PEM, el agua presente en el interior de la pila tiene dos fuentes: en primer lugar la alimentada mediante los gases humidificados de entrada, y en segundo lugar la generada por la reacción electroquímica del cátodo, que es mayor conforme aumenta la densidad de corriente producida por la pila. En el interior de la pila, el agua se transporta por diferentes mecanismos [26]. En la Figura 6. Se muestran los fenómenos implicados:

- Arrastre electro-osmótico a través de la membrana desde el ánodo al cátodo, ya que los protones viajan junto a moléculas de agua (lo que se transporta es el grupo H_3O^+).
- Difusión desde el cátodo al ánodo a través de la membrana por diferencias de concentración (back-diffusion).
- Diferencias de presión en la celda, lo que origina un transporte convectivo.
- Fuerzas de capilaridad en los medios porosos de electrodos y GDLs, para agua líquida.
- Fuerzas de gravedad, que suelen tener importancia únicamente en el agua líquida de los canales.

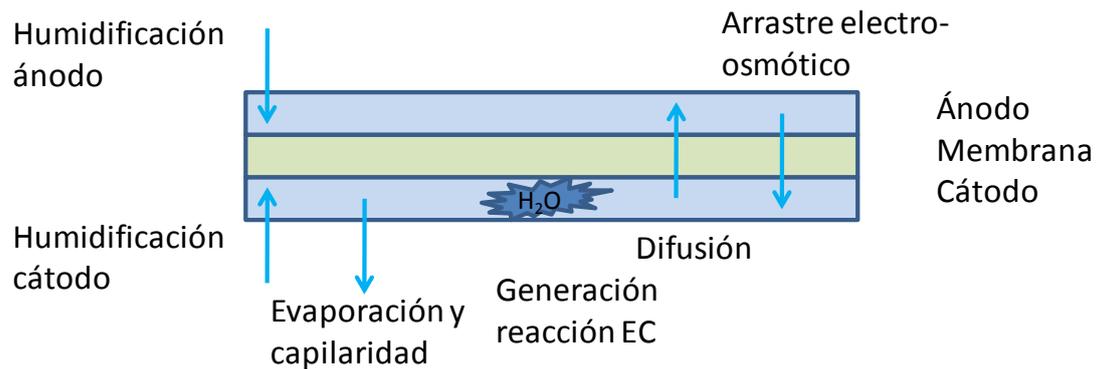


Figura 6. Generación y transporte de agua en una pila de combustible tipo PEM, adaptado de Larminie y Dicks [47].

En la membrana, el arrastre electro-osmótico y la difusión son mecanismos opuestos, de forma que un correcto equilibrio implica un nivel de hidratación óptimo de la membrana y un transporte neto de agua nulo, de forma que la membrana no se encuentre deshidratada en su parte anódica ni el electrodo y GDL se encuentren encharcados en el cátodo. Especialmente a altas densidades de corriente el arrastre electro-osmótico es muy fuerte, lo que provoca que el lado del ánodo de la membrana se deshidrate si no hay humidificación de los gases de entrada. Esto provoca que la conductividad protónica de la membrana disminuya empeorando por tanto el funcionamiento de la pila. Por ello las membranas de menor espesor como Nafion-111 presentan un equilibrio mejor que las más gruesas como las de Nafion-112 o 117 [48, 49].

Las pilas PEM operan a baja temperatura, típicamente ente 60 y 80°C, por lo que el agua generada en el cátodo condensa fácilmente. A altas densidades de corriente la generación de agua es más acusada, siendo más probable que se produzcan fenómenos de encharcamiento si la GDL y placa bipolar no son capaces de evacuar correctamente el exceso de agua. El agua líquida bloquea los poros de la GDL disminuyendo la transferencia de oxígeno hacia el cátodo. Las partículas de catalizador también pueden verse recubiertas de una película de agua líquida que disminuye la disponibilidad de centros activos. El agua líquida, bien en forma de gotas o de film, también puede llegar a bloquear total o parcialmente los canales de la placa bipolar, en especial para las placas de flujo paralelo [16]. Todos estos fenómenos afectan a la distribución de oxígeno empeorando las prestaciones de la pila de combustible.

3.1.2 Placas bipolares

Las placas bipolares representan una fracción importante del coste y peso del stack [50], y sus funciones principales son [16]:

- suministrar combustible y oxidante a los centros activos ubicados en los electrodos
- evacuar el agua producida en la reacción, conduciéndola para que sea arrastrada con el exceso de aire del cátodo. Como se mencionó anteriormente, el agua producto de la reacción en estado líquido puede llegar a bloquear parcial o totalmente los canales de la placa bipolar, en forma de gotas o de film. Es un fenómeno que ocurre especialmente en las placas de flujo paralelo [16], y que afecta negativamente a la distribución de oxígeno en el electrodo empeorando las prestaciones de la pila de combustible.
- recoger y transportar hasta las placas terminales la corriente eléctrica producida a partir de la reacción electroquímica en los electrodos.
- proveer un soporte mecánico para las celdas en el stack, aportando una estructura sólida para la construcción física de cada celda y permitiendo la unión de varias celdas para formar el stack.
- cuando no existen placas de refrigeración específicamente diseñadas para esta tarea, las placas bipolares colaboran a la evacuación del calor generado en el stack.

La eficacia con la que las placas bipolares cumplen las funciones anteriormente mencionadas depende de la topología de diseño y de las propiedades de los materiales empleados. Las topologías utilizadas comúnmente se muestran en la Figura 7.

3.1.2.1 Diseño de flujo

La distribución uniforme del gas se logra mediante la disposición de los canales que lo conducen sobre la superficie de la placa. Estos canales suelen tener una sección cuadrada, aunque existen diseños con otras secciones como la trapezoidal, triangular, o semicircular, más en el campo académico que industrial. Las dimensiones de estos canales suelen ser de 0.8 a 2 mm de anchura y profundidad. Puesto que la disposición de estos canales influye decisivamente en la distribución de los gases reactivos sobre la superficie del electrodo y a la eficiencia de evacuación del agua, las dimensiones y la forma de los canales en las placas bipolares afectarán a las prestaciones finales de la pila de combustible.

Existen varios tipos de diseños [34],[47]:

- Serpentín: simple (sup.dcha. en Figura 7.) o múltiple (inf.izqda. en Figura 7.)
- Paralelo (sup.izqda. en Figura 7.)
- Columna o de tipo pin (inf.dcha. en Figura 7.)
- Interdigitado [51]
- Otros minoritarios sin implementación comercial (geometrías fractales, etc.)

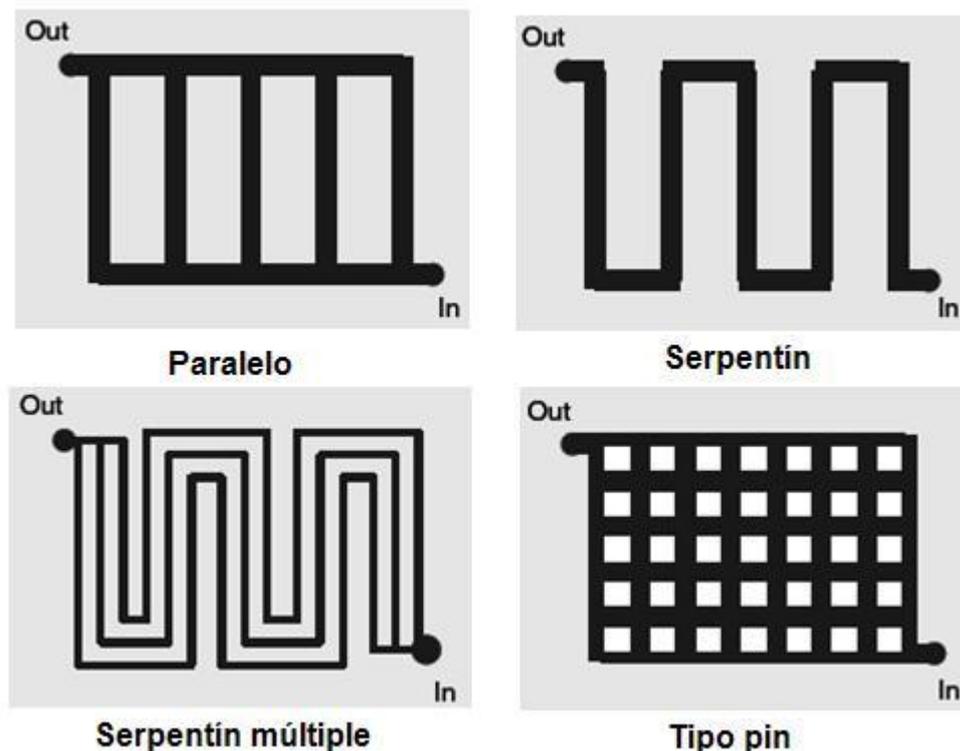


Figura 7. Diseños de flujo utilizados en placas bipolares.

Cada una de estas configuraciones tienen sus ventajas e inconvenientes en cuanto a pérdida de carga de los reactantes, velocidades máximas en conductos, facilidad de arrastre del producto de reacción, superficie de contacto con los electrodos para facilitar la conducción de electrones, etc., lo que en su conjunto representa un complicado proceso de diseño y optimización. Además, con cada una de estas configuraciones puede variarse la sección de los canales y sus dimensiones, con lo que se tienen numerosas variables de diseño que influyen en las prestaciones de las placas bipolares.

El diseño con flujo paralelo y en columna o tipo pin tiene la ventaja de presentar muy bajas pérdidas de presión, pero la distribución de flujo y reactantes suele ser muy poco homogénea disminuyendo las prestaciones de la pila, además de presentar pocas facilidades para evacuar agua líquida de los canales [52]. En este caso se debe operar con altos flujos de aire en el cátodo, con objeto de mejorar el arrastre y evacuación

del agua líquida, pero esto conlleva mayores potencias parásitas consumidas asociadas al compresor de aire.

Por otra parte, los diseños en serpentín transportan el agua líquida de forma muy eficiente, ya que todo el flujo está obligado a fluir por el canal. La desventaja si el área de la celda es elevada es que las pérdidas de carga pueden ser muy elevadas, por lo que se utilizan múltiples canales serpentín en paralelo (c en Figura 7.), lo que combina las ventajas de los diseños en serpentín y paralelo [16, 52-54].

Además del tipo de flujo, la disposición de las placas en cada una de las celdas del stack también tiene relevancia en el funcionamiento final de la pila. Las disposiciones posibles son en co-corriente, flujo cruzado, y contracorriente. Scholta [55] presenta resultados para las tres configuraciones, donde el mejor funcionamiento se da para contracorriente, seguido de flujo cruzado y finalmente de flujo en co-corriente.

Las dimensiones de los canales y su forma de sección tienen una gran influencia en las prestaciones de la pila. En este sentido se han publicado varios trabajos al respecto, muchos de ellos utilizando técnicas CFD [56]. Así, Kumar y Reddy [57] analizan de modo paramétrico, en un modelo estrictamente fluidodinámico, el consumo de hidrógeno variando las dimensiones de anchura de canales y costillas para diferentes profundidades de los canales. En los resultados se muestran unos óptimos para canales de profundidad 1.5 mm, anchura de canal 1.5 mm y anchura de costilla 0.5 mm. Del mismo modo, se proponen secciones triangulares y semicirculares en lugar de cuadradas o rectangulares, con objeto de aumentar el área de canal y disminuir el área de costilla. Se debe señalar sin embargo que esta optimización no es completa ya que ignora el efecto fundamental de la resistencia de contacto entre placa bipolar y GDL. Un aumento del área de canal y una disminución del área de costilla implican una mejor distribución de los gases, pero un aumento de la resistencia de contacto entre placa bipolar y GDL, al tener menor área para la transferencia de electrones. Esto supone una caída en la curva de polarización. La relación área de canales respecto al área de costillas (channel-to-land ratio) es de gran importancia para el equilibrio entre suministro y distribución de reactantes y resistencia eléctrica de la celda. [58] De esta forma, una optimización del sistema real ha de tener en cuenta ambos factores y buscar la relación de áreas que mejores prestaciones ofrezca. Por este motivo las optimizaciones del diseño de placas bipolares deben tener en cuenta no sólo aspectos fluidodinámicos sino también el resto de los fenómenos fuertemente acoplados que tienen lugar en la pila de combustible.

La construcción de diferentes prototipos de placas bipolares variando los anteriores parámetros para su ensayo experimental es posible [59], pero es en general un proceso largo y costoso. Por este motivo se han desarrollado recientemente modelos para intentar comprender y optimizar el diseño de los canales de placas bipolares [60]. Los modelos informáticos permiten realizar investigaciones preliminares sin necesidad de construir y operar equipos de demostración. Para las placas bipolares, se han desarrollado modelos que se centran en el diseño de las dimensiones de las pilas de combustible, especialmente en las configuraciones de los canales de distribución de

flujo de los reactantes en las placas bipolares. Estos modelos tratan de estudiar el efecto de la forma y las dimensiones de los canales en la distribución del flujo en la superficie de la placa bipolar, lo que ayuda a optimizar el diseño de estas placas y mejorar así las prestaciones del stack [57],[61].

3.1.2.2 Propiedades materiales

Respecto a sus características fisicoquímicas, los requisitos esenciales para las placas bipolares consisten en:

- poseer elevados valores de conductividad eléctrica, con el fin de transportar la corriente producida.
- poseer elevada resistencia mecánica con el fin de asegurar la integridad del stack.
- ser impermeables a los gases reactantes, de forma que se evite la difusión de los mismos a través de las placas.
- ser resistentes a la corrosión en los ambientes severos de las celdas, con el fin de asegurar una larga vida útil.
- estar fabricadas con materiales baratos y ligeros, y mediante un proceso sencillo y de bajo coste [15], [62].

En la actualidad, los materiales más empleados son el grafito, los aceros inoxidable y materiales composites [15],[62].

En base a lo expuesto anteriormente, se deduce que la investigación aplicada al desarrollo de nuevas placas bipolares se centra en dos aspectos fundamentales:

- Geometría de la placa bipolar:
 - Disposición del flujo y canales: paralelo, serpentin de diferentes pasos y número, y otras configuraciones.
 - Geometría de la sección de los canales: anchura, altura.
- Materiales para la producción de la placa bipolar.

3.1.3 Prestaciones: curvas de polarización

Las prestaciones y funcionamiento de una pila de combustible o monocelda se caracterizan fundamentalmente por su curva de polarización. Esta curva representa pares de valores intensidad-voltaje de la pila de combustible. Existe un voltaje ideal (voltaje reversible) de la pila de combustible, y la curva de polarización muestra los

valores reales de voltaje para cada intensidad de operación de la pila, donde por diferencia al voltaje reversible, se observan las pérdidas de voltaje o irreversibilidades.

El voltaje ideal o máximo teórico está dado por la ecuación de Nernst.

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{f_C^c f_D^d}{f_A^a f_B^b} \quad (4)$$

Donde E es el potencial de Nernst, E^0 el potencial reversible a temperatura T (calculado a partir de la energía libre de Gibbs para la reacción ΔG^0), F la constante de Faraday, R la constante universal de los gases, n el número de electrones que intervienen en la reacción, y f las fugacidades de los componentes en la reacción general $aA + bB \rightarrow cC + dD$. A las presiones de trabajo típicas la fugacidad de los reactantes puede sustituirse por la presión parcial.

En la curva de polarización se observan tres regiones diferenciadas, como se muestra en la Figura 8. .

- A bajas densidades de corriente se observa una caída exponencial en el voltaje debida a las pérdidas cinéticas o de activación de la reacción electroquímica. Estas pérdidas están dominadas por la reacción de reducción del oxígeno en el cátodo (ORR-Oxygen Reduction Reaction).
- En la región media de la curva, las pérdidas de voltaje son lineales y se corresponden con las pérdidas óhmicas de transporte de corriente.
- A altas densidades de corriente se observa una caída brusca del voltaje debida a las pérdidas por concentración o de transporte de oxígeno. Esto se debe a que a altas densidades de corriente la generación de agua como producto de la reacción electroquímica es mayor, y en operación por debajo de 100 °C con membranas de Nafion el agua condensa y empieza a bloquear tanto los poros de la capa de difusión de gases como los centros activos de catalizador en los electrodos, impidiendo el adecuado transporte de oxígeno y por lo tanto la reacción electroquímica.

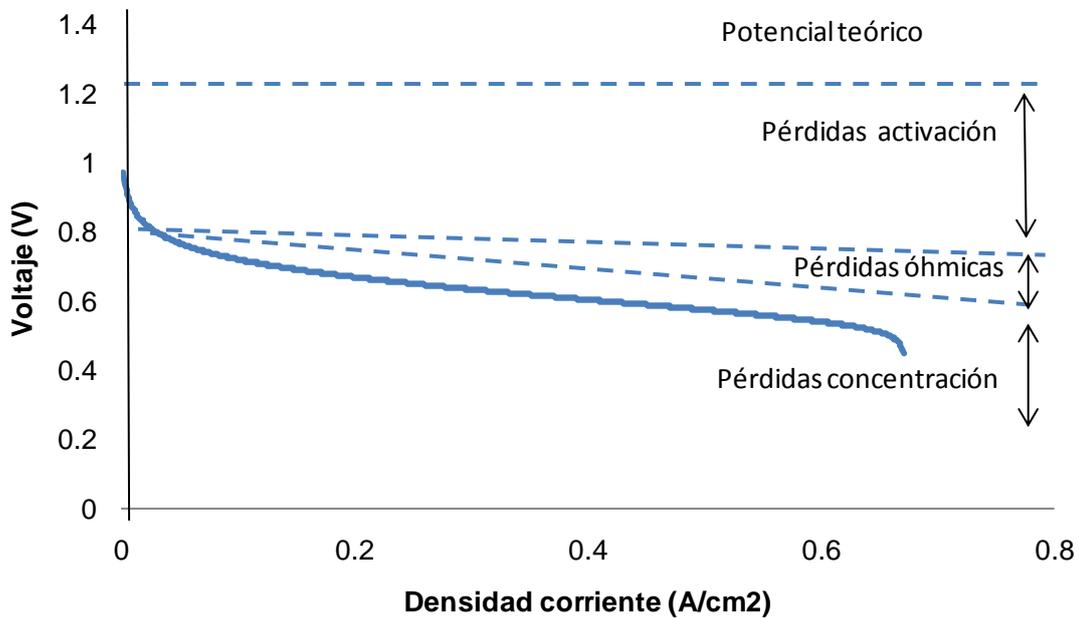


Figura 8. Curva de polarización de una pila de combustible.

De modo general, se puede representar el voltaje en cada punto como:

$$V = E^0 - V_{activación} - V_{ohm} - V_{transporte} \quad (5)$$

Cabe destacar de cara a los objetivos de la tesis doctoral que un modelo computacional adecuado debe ser capaz de representar correctamente los fenómenos asociados a la operación de la pila de combustible en cualquiera de las regiones de la curva de polarización, y reproducir la curva de polarización de la pila real.

3.2 Fenómenos y ecuaciones que gobiernan el funcionamiento de las pilas de combustible tipo PEM

En el funcionamiento de las pilas de combustible tienen lugar una serie de procesos físico-químicos íntimamente acoplados, como se puso de manifiesto en el esquema de la Figura 5. . Básicamente, los reactantes alimentados a la pila han de transportarse a

través de los diferentes componentes (placa bipolar, GDL) hasta los electrodos de ánodo y cátodo, donde se producen las reacciones electroquímicas. El agua, como producto de la reacción, se transporta de nuevo a través de electrodo GDL hasta la placa bipolar, desde donde se evacúa. En función de las condiciones de temperatura y presión de operación, el agua puede aparecer en fase vapor o fase líquida, pudiéndose producir cambio de fase.

La corriente eléctrica producida se transporta a través de los componentes de la pila analizados anteriormente para alimentar a la carga que se disponga.

Todos los fenómenos se pueden representar mediante ecuaciones que gobiernan el funcionamiento de la pila. Estas ecuaciones son:

- Ecuaciones relativas a los fenómenos electroquímicos:
 - Ley de Faraday, que relaciona la masa de reactante reaccionada con la corriente producida.
 - Ecuación de Butler-Volmer, o aproximación de Tafel, que relaciona la corriente eléctrica producida con el potencial.
- Ecuaciones relativas a los fenómenos de transporte de masa, energía, y corriente:
 - Ecuaciones de Navier-Stokes para el flujo de fluidos
 - Ley de Darcy para el flujo de fluidos en medios porosos
 - Ecuación de Stefan-Maxwell para difusión multi-componente de especies.
 - Ley de Ohm para la conducción de corriente eléctrica.
 - Ley de Fourier para la conducción de calor.

Un aspecto importante de todas estas ecuaciones es que están fuertemente acopladas entre sí [63]. Los diferentes cambios en una de las variables influyen en el resto de las ecuaciones y los fenómenos que describen. Por ejemplo, un cambio de la velocidad o presión de los gases en la placa bipolar afecta al comportamiento global de la pila (su curva I-V) a través de las ecuaciones, ya que este cambio implica una modificación en el aporte de gases a los electrodos a través de la GDL, y por tanto una modificación en la tasa de reacción, y por tanto en la temperatura, producción de agua, generación de intensidad de corriente, etc.

Un segundo aspecto de estas ecuaciones es que si se resuelven apropiadamente en el espacio tridimensional (o 4D, espacio y tiempo si la simulación es transitoria), ofrecen información a nivel local en cada punto del espacio x, y, z, de cada una de las variables. Esto aporta una información muy valiosa tanto para la comprensión del funcionamiento como para el diseño de nuevos componentes de pilas de combustible.

Para facilitar la comprensión de los modelos desarrollados posteriormente, a continuación se detallan las ecuaciones utilizadas.

3.2.1 Ley de Faraday

La ley de Faraday establece la relación entre la corriente eléctrica producida y la masa de los reactantes que entran en juego en la reacción:

$$m = \frac{Q}{qn} \frac{M_w}{N_A} = \frac{1}{qN_A} \frac{QM_w}{n} = \frac{1}{F} \frac{QM_w}{n} = \frac{1}{96485[C \cdot mol^{-1}]} \frac{QM_w}{n} \quad (6)$$

Donde m es la masa de la sustancia producida en el electrodo (gramos), Q es la carga eléctrica total (Culombios), q es la carga del electrón = 1.602×10^{-19} culombios por electrón, n es el número de valencia de la sustancia (electrones por ion), $F = qN_A = 96485$ C/mol es la Constante de Faraday, M es la masa molar de la sustancia (en gramos por mol), y N_A es el Número de Avogadro = 6.022×10^{23} iones/mol.

3.2.2 Ecuación de Butler-Volmer y aproximación de Tafel

Las cinéticas de las reacciones electroquímicas (1) y (2) que tienen lugar en la pila de combustible se caracterizan por la tasa de oxidación de hidrógeno (HOR) y la tasa de reducción del oxígeno (ORR). Estas reacciones heterogéneas tienen lugar en la capa catalítica de los electrodos.

La fuerza impulsora de estas reacciones es el sobre-potencial de superficie, es decir, la diferencia entre el potencial de la fase sólida y el potencial de la fase membrana-electrolito. Por tanto, se definen dos ecuaciones de potencial. La ecuación (7) considera el transporte de electrones a través de los materiales electrónicamente conductivos (el conjunto de los medios porosos y los colectores de corriente), y la ecuación (8) representa el transporte protónico de H^+ a través de la membrana de intercambio protónico:

$$\nabla(\sigma_{sol} \nabla \Phi_{sol}) + R_{sol} = 0 \quad (7)$$

$$\nabla(\sigma_{mem} \nabla \Phi_{mem}) + R_{mem} = 0 \quad (8)$$

Donde σ es la conductividad eléctrica (1/ohm-m), Φ es el potencial eléctrico (voltios), y R es la densidad de corriente volumétrica de transferencia (A/m^3). Los subíndices sol y mem hacen referencia a los elementos sólidos y la membrana respectivamente.

Los términos fuente de densidades de corriente volumétricas R (A/m^3), que aparecen en estas ecuaciones son calculados mediante las ecuaciones de Butler-Volmer. De esta forma:

- Para la fase sólida: En el ánodo $R_{sol} = -R_{an} (<0)$ y en el cátodo $R_{sol} = +R_{cat} (>0)$.
- Para la fase de la membrana: En el ánodo $R_{mem} = +R_{an} (>0)$ y en el cátodo $R_{mem} = -R_{cat} (<0)$

$$R_{an} = j_{an}^{ref} \left(\frac{[H_2]}{[H_2]_{ref}} \right)^{\gamma_{an}} \left(e^{\alpha_{an} F \eta_{an} / RT} - e^{-\alpha_{cat} F \eta_{an} / RT} \right) \quad (9)$$

$$R_{cat} = j_{cat}^{ref} \left(\frac{[O_2]}{[O_2]_{ref}} \right)^{\gamma_{cat}} \left(-e^{\alpha_{an} F \eta_{cat} / RT} + e^{-\alpha_{cat} F \eta_{cat} / RT} \right) \quad (10)$$

Donde:

j^{ref} es la densidad de corriente volumétrica de transferencia de referencia (A/m^3)

$[i], [i]_{ref}$ es la concentración local de la especie i , valor de referencia ($kgmol/m^3$)

α es el coeficiente de transferencia de carga

γ es el coeficiente de reacción

F es la constante de Faraday ($9.65 \times 10^7 C/kgmol$)

Las ecuaciones (9) y (10) son las ecuaciones de Butler-Volmer, que determinan los términos fuente en la capa catalítica. Una simplificación a estas ecuaciones son las ecuaciones de Tafel:

$$R_{an} = j_{an}^{ref} \left(\frac{[H_2]}{[H_2]_{ref}} \right)^{\gamma_{an}} \left(e^{\alpha_{an} F \eta_{an} / RT} \right) \quad (11)$$

$$R_{cat} = j_{cat}^{ref} \left(\frac{[O_2]}{[O_2]_{ref}} \right)^{\gamma_{cat}} \left(e^{-\alpha_{cat} F \eta_{cat} / RT} \right) \quad (12)$$

Como se ha mencionado anteriormente la fuerza impulsora de la cinética es el sobre-potencial de superficie, también conocido como pérdidas por activación. Estas se definen como la diferencia entre el potencial de la fase sólida Φ_{sol} y potencial de membrana Φ_{mem} . La ganancia en potencial eléctrico entre ánodo y cátodo se puede calcular sustrayendo el potencial a circuito abierto V_{ocv} en el lado del cátodo:

$$\eta_{an} = \Phi_{sol} - \Phi_{mem} \quad (13)$$

$$\eta_{cat} = \Phi_{sol} - \Phi_{mem} - V_{ocv} \quad (14)$$

De esta forma se calculan las pérdidas o sobre-potencial de activación.

3.2.3 Ecuaciones de Navier-Stokes

Las ecuaciones que gobiernan el flujo de fluidos son las ecuaciones de Navier-Stokes o ecuaciones de conservación o de transporte. Estas ecuaciones tienen la forma general:

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_V \rho \phi dV + \oint_A \rho \phi V \cdot dA = \oint_A \Gamma \nabla \phi \cdot dA + \int_V S_\phi dV \quad (15)$$

donde ϕ es la variable transportada, t es el tiempo, A es el área superficial, V el volumen, Γ es la difusividad de la variable ϕ , y S_ϕ es la fuente de ϕ .

En el caso de flujo en los medios porosos de la celda (GDL, electrodos, membrana), donde existe una pérdida de presión adicional por el rozamiento del fluido con el medio, se introducen unos términos fuente adicionales en las ecuaciones de cantidad de movimiento para representar la pérdida de presión adicional. Estos términos se calculan según la ley de Darcy.

Por otra parte, en las ecuaciones de conservación de las especies químicas se deben añadir los términos fuente que representan las reacciones químicas que tienen lugar en ánodo (1) y cátodo (2), como sumidero de reactantes y fuente de productos. Estos términos vienen dados por la estequiometría de las reacciones y su cinética. Los términos fuente que se implementan para la resolución de las ecuaciones de conservación de especies y energía son las siguientes (en kg/s m³):

$$S_{H_2} = -\frac{M_{w,H_2}}{2F} R_{an} \quad (16)$$

$$S_{O_2} = -\frac{M_{w,O_2}}{4F} R_{cat} \quad (17)$$

$$S_{H_2O} = -\frac{M_{w,H_2O}}{2F} R_{cat} \quad (18)$$

Donde R_{an} y R_{cat} son las velocidades de reacción en ánodo y cátodo, que se calculan según la ecuación de Butler-Volmer o la aproximación de Tafel.

En la ecuación de conservación de la energía también se deben añadir términos fuente para representar diferentes fenómenos térmicos, como son el calentamiento óhmico o efecto Joule, la entalpía de reacción, el trabajo eléctrico, y el calor latente de cambio de fase del agua (en W/m³):

$$S_h = I^2 R_{ohm} + h_{reac} + \eta R_{an,cat} + \Delta h_{fase} \quad (19)$$

3.2.4 Ley de Darcy

El modelado del flujo en medios porosos es un aspecto importante en pilas de combustible, ya que los gases reactantes tienen que transportarse a través de la capa difusora de gases (GDL), de los electrodos, y de la membrana. El medio poroso se representa en las ecuaciones como un sumidero de cantidad de movimiento.

$$S_i = - \left(\frac{\mu}{\kappa} v_i + C_2 \frac{1}{2} \rho v_{mag} v_i \right) \quad (20)$$

En esta ecuación S_i es el término fuente en la dirección i , κ es la permeabilidad, μ es la viscosidad, ρ la densidad del fluido, C_2 es el factor de resistencia inercial factor, v_i la velocidad en dirección i , y v_{mag} la magnitud de la velocidad.

En el rango de velocidades que se encuentran en pilas de combustible, los efectos inerciales (segundo término) no son significativos y se pueden considerar únicamente los efectos viscosos (primer término).

3.2.5 Ecuación de Stefan-Maxwell para difusión multicomponente

La ecuación de Stefan-Maxwell gobierna el mecanismo de difusión molecular multicomponente, es decir, difusión de una especie en una mezcla de varias especies. Es una extensión de la ley de Fick, que describe la difusión binaria de una especie en otra. La ecuación de Stefan-Maxwell se escribe para la difusión multicomponente en cada dirección del espacio. Por ejemplo en dirección x :

$$\frac{dy_i}{dx} = \frac{1}{C} \sum_{j \neq i} \frac{y_i n_j - y_j n_i}{D_{ij}} \quad (21)$$

Donde y_i , y_j son las fracciones molares, D_{ij} es el coeficiente binario de difusión, y C es la concentración molar total de la mezcla.

3.2.6 Ley de Ohm

La Ley de Ohm establece la relación entre la intensidad de la corriente eléctrica que circula por un conductor, la diferencia de potencial aplicada, y la resistencia del conductor:

$$I = V / R \quad (22)$$

Donde I es la intensidad (A), V la diferencia de potencial (V), y R la resistencia (Ω).

Una consecuencia adicional de la circulación de corriente eléctrica es el efecto Joule, que debe incluirse en la ecuación de la conservación de la energía como un término fuente adicional:

$$S_h = P = I^2 R \quad (23)$$

3.2.7 Ley de Fourier

La ley de Fourier gobierna la transferencia de calor por conducción, lo que tiene lugar en los materiales sólidos de los diferentes componentes de la pila de combustible.

$$Q = -kA\nabla T \quad (24)$$

Donde Q es el calor en vatios que atraviesa el área A , k es la conductividad térmica, y T es la temperatura.

3.2.8 Formación de agua líquida y propiedades de la membrana

Ya que la celda PEM opera a relativamente baja temperatura ($<100^\circ\text{C}$), el agua en fase vapor condensa especialmente a altas densidades de corriente. La existencia de agua líquida es beneficiosa en el sentido que mantiene hidratada la membrana, pero un exceso de agua líquida disminuye la eficiencia del conjunto por la obstrucción de poros y centros activos del catalizador.

Para modelar la generación y transporte del agua líquida existen diferentes métodos, siendo uno de ellos el modelo de saturación [64], [65]. En este modelo, la formación y transporte de agua líquida son gobernados por la siguiente ecuación de conservación de la fracción volumétrica de agua líquida, s o saturación de agua.

$$\frac{\partial(\varepsilon\rho_l s)}{\partial t} + \nabla(\rho_l \vec{V}_l s) = r_w \quad (25)$$

Donde el subíndice 'l' indica que se está considerando agua líquida y r_w es la tasa de condensación, que se modela según la ecuación siguiente:

$$r_w = c_r \max \left[\left[(1-s) \frac{P_{wv} - P_{sat}}{RT} M_{w,H_2O} \right], [-s\rho_l] \right] \quad (26)$$

Donde el término $-r_w$ es añadido a la ecuación de conservación de agua en fase vapor y a la ecuación de continuidad. Este modelo asume que la velocidad del líquido V_l , es equivalente a la velocidad del gas en los canales, es decir, que el líquido se comporta como una fina dispersión de gotas en forma de neblina.

Dentro de las zonas porosas se han de aplicar los términos de difusión capilar, ya que la presión ejercida por los efectos de la capilaridad representa el mecanismo de transporte de agua líquida más importante en estas capas. De esta forma se debe reemplazar el término convectivo de la ecuación (25), resultando en:

$$\frac{\partial(\varepsilon\rho_l s)}{\partial t} + \nabla \left(\rho_l \frac{Ks^3}{\mu_l} \frac{dp_c}{ds} \nabla s \right) = r_w \quad (27)$$

Donde, p_c es la presión de capilaridad que se calcula dependiendo de la humedad de la fase (variable s). Esta expresión es la función de Leverett:

$$p_c = \begin{cases} (\sigma \cos \theta_c / (K/\varepsilon)^{0.5}) (1.417(1-s) - 2.12(1-s)^2 + 1.263(1-s)^3) & \theta_c < 90^\circ \\ (\sigma \cos \theta_c / (K/\varepsilon)^{0.5}) (1.417s - 2.12s^2 + 1.263s^3) & \theta_c > 90^\circ \end{cases} \quad (28)$$

Donde ε es la porosidad, σ es la tensión superficial (N/m²), θ_c el ángulo de contacto, y K es la permeabilidad absoluta.

Estas ecuaciones permiten el modelado de fenómenos como condensación, evaporación, tensión superficial y difusión capilar. La reducción de poros libres para el transporte de oxígeno y la inundación de la superficie de reacción se modelan mediante un factor $(1-s)$ que afecta a la porosidad y al área activa.

Las ecuaciones anteriores requieren varios parámetros que deben ser proporcionados, y que se presentan en el Anexo al final del presente capítulo.

3.3 Modelado computacional de pilas de combustible tipo PEM

El funcionamiento de la pila de combustible es resultado de complejas interacciones entre transporte de especies químicas, flujo de fluidos, medios porosos, transferencia de calor, reacciones electroquímicas, campos de potencial y transporte de corriente eléctrica. Esta interrelación y acoplamiento entre diversos fenómenos físicos hace que el diseño integral de una pila de combustible sea un proceso complejo. Por ello surge la necesidad de desarrollar herramientas de software que sean capaces de analizar el comportamiento de la celda de combustible a fin de definir criterios de diseño y

condiciones de operación óptimas, posibilitando la comprensión de los procesos que tienen lugar.

3.3.1 Metodologías de modelado de pilas de combustible

Las diferentes estrategias de modelado de pilas de combustible pueden clasificarse según diferentes criterios.

Atendiendo a la dimensionalidad, los modelos pueden ser uni-dimensionales o multi-dimensionales. Los modelos multi-dimensionales resuelven las ecuaciones implementadas en un dominio de cálculo 2D o 3D, normalmente utilizando Fluidodinámica Computacional (CFD). Esta herramienta permite resolver las características del flujo y sus variables de interés como concentraciones, temperaturas, densidades de corriente, etc. en todo el dominio de cálculo. Es por lo tanto una potente herramienta que sin embargo se encuentra limitada por los elevados costes computacionales que se requieren, por lo que suele aplicarse a monoceldas con mucha mayor frecuencia que a stacks completos. Al representar la geometría real completa, los modelos 3D permiten evaluar diferentes diseños geométricos y realizar optimizaciones. Por el contrario, los modelos uni-dimensionales son más sencillos, o bien analíticos o bien basados en discretizaciones 1D, por lo que los recursos computacionales que requieren son mínimos.

En términos del dominio de cálculo, los modelos se dividen entre micromodelos que se centran en el electrodo, requiriendo una información mucho más detallada de la microestructura del electrodo, o bien macromodelos que se centran en la resolución de monoceldas o stacks [66]. La Fluidodinámica Computacional trabaja a nivel de macromodelos, incorporando modelos electroquímicos para describir el comportamiento de electrodos y electrolito.

En la literatura se encuentran excelentes revisiones del estado del arte de modelización de pilas de combustible, como en los trabajos de Yao et al. [67], Biyikoglu [68], Cheddie et al. [69], Siegel [70], Djilali [28], Weber y Newman [71], y Wang [49].

Dados los objetivos de la tesis doctoral se ha realizado un análisis del estado del arte particularizado para el modelado CFD de monoceldas de pilas de combustible. La resolución de stacks completos mediante CFD no está implementada de un modo general actualmente debido al elevado coste computacional que conlleva, ya que las necesidades computacionales de la simulación se escalan en una primera aproximación con el número de celdas de la malla. Los modelos de stacks suelen estar basados en modelos hidráulicos de resistencias 1D complementados con ecuaciones analíticas para describir el comportamiento de cada celda unitaria, como se describe en el trabajo de Baschuk y Li [72]. Entre los escasos modelos CFD de stacks completos disponibles en la literatura se encuentran el de Shimpalee et al. [73] y el de Liu et al [74], ambos de pocas celdas y escasa área activa.

3.3.2 Modelado de monoceldas mediante Fluidodinámica Computacional

La Fluidodinámica Computacional, conocida como CFD por su acrónimo en inglés (Computational Fluid Dynamics) consiste en la resolución mediante métodos numéricos de las ecuaciones que gobiernan el flujo de fluidos. El dominio de interés se subdivide en celdas o volúmenes de control mediante un mallado, donde el conjunto de ecuaciones diferenciales en derivadas parciales (ecuaciones de Navier-Stokes (15)) se discretizan y se resuelven de una forma iterativa. Las ecuaciones básicas se deben complementar con los modelos necesarios para representar correctamente los diferentes fenómenos adicionales que tienen lugar en la monocelda.

En particular, los fenómenos de transporte y cálculo de propiedades en la membrana han recibido mucho interés en cuanto a su modelado. En particular, las membranas de Nafion han sido muy estudiadas por Springer et al [33], cuyos modelos basados en correlaciones semi-empíricas son los utilizados en la presente tesis doctoral.

3.3.3 Revisión de modelos CFD para monoceldas

En la literatura se encuentra una amplia serie de modelos CFD de monoceldas, desarrollados fundamentalmente por diferentes grupos de investigación y universidades, bien mediante software CFD comercial o bien mediante modelos desarrollados e implementados de forma autónoma.

Muchos de estos modelos se han centrado en la fluidodinámica del flujo de gases en los canales de la placa bipolar, sin modelar la electroquímica de la monocelda, como se muestra en el trabajo de Kumar y Reddy [57], Hontañón et al. [61], Prasad et al. [75], Scholta [55] o Sun et al. [76, 77]. La ventaja inmediata de esta estrategia es que se simplifica en gran medida el modelado, pero se pierde representatividad y precisión en los resultados, ya que se ignora el acoplamiento que existe entre los fenómenos que tienen lugar en la monocelda. Sin embargo esta estrategia es de utilidad como primera aproximación al análisis del comportamiento de nuevos diseños de placas bipolares frente a diseños convencionales, como se muestra en los trabajos de Kuo et al. [78, 79].

La incorporación de modelos para las reacciones electroquímicas y los fenómenos de transporte en membrana, GDL y electrodos mejoran sensiblemente la utilidad de los modelos CFD, a costa de incrementar de forma significativa su complejidad. Por ello gran parte de estos modelos se han desarrollado para geometrías bidimensionales 2D, y más recientemente se han generalizado para geometrías reales 3D.

3.3.3.1 Modelos 2D

Uno de los primeros modelos CFD desarrollados en 2D fue el de Gurau et al. [80], donde se incluyen los principales fenómenos de transporte, aunque de una forma todavía incompleta. Una de las aportaciones de los trabajos de Kamarajugadda y Mazumber [81, 82] es el análisis de la sensibilidad de los resultados CFD a la densidad de nodos utilizada en el mallado, lo que se llama análisis de sensibilidad de malla. De esta forma los autores consiguen determinar el mínimo número de nodos que se requiere en su modelo para conseguir resultados independientes de la malla. Este tipo de análisis de sensibilidad de malla es fundamental en toda simulación CFD, como parte de un proceso de buenas prácticas para asegurar la calidad de los resultados CFD. Esta metodología de buenas prácticas todavía no se encuentra muy desarrollada actualmente a nivel de simulaciones 3D por el elevado coste computacional y de tiempo que conlleva, en especial en el modelado de pilas de combustible, pero deberá ser paulatinamente implementada en el futuro y la investigación desarrollada en la tesis doctoral introduce y utiliza este tipo de análisis.

Otros modelos 2D fueron desarrollados por el grupo de Kulikovsky et al. [83] o de Genevey et al. [84], donde en general el modelo se centra en el cátodo de la celda por ser el elemento limitante en la reacción electroquímica. En estos modelos se van incorporando fenómenos de mayor complejidad como la difusión tipo Knudsen, análisis transitorios, o bien conductividades ortotrópicas y efectos de compresión de la GDL como en los trabajos de Sun et al. [85, 86], que ponen de manifiesto la variación de las propiedades de los materiales una vez sometidos a operación en la pila de combustible [87-89].

Como se indicará a lo largo de la tesis doctoral, la validación experimental de los resultados de los modelos CFD es fundamental en el desarrollo y utilidad de los mismos, por lo que este es un aspecto que se ha tratado con frecuencia junto con el desarrollo de los modelos. En el trabajo de Siegel et al. [90] se presenta un modelo 2D habiéndose obtenido algunos de sus parámetros experimentalmente, y presentando una validación de su modelo frente a resultados experimentales. Este tipo de estrategia general se implementa en la presente tesis doctoral para geometrías 3D reales de monoceldas. Guvelioglu y Stenger [91] también presentan validaciones experimentales junto con los resultados CFD de su modelo 2D.

Finalmente resaltar que existen trabajos como los de Secanell et al. [92, 93] donde las herramientas CFD se acoplan a algoritmos de optimización con objeto de identificar diseños que maximicen variables de interés, como la densidad de corriente.

3.3.3.2 Modelos 3D

Los modelos 3D tienen en cuenta la geometría real de la monocelda, por lo que sus resultados representan con mayor fidelidad la celda real. Por ejemplo, en el trabajo de Mazumber y Cole [94, 95] se presentan modelos 2D y 3D de la misma monocelda, y en base a los resultados obtenidos los autores resaltan la necesidad de realizar

simulaciones 3D para obtener resultados precisos, en especial a altas densidades de corriente.

Dutta et al. [96, 97] presentan un modelo implementando fenómenos de transporte y generación de agua, analizando la influencia de los espesores de GDL y membrana. La geometría del modelo es 3D pero sin embargo sólo incluye uno de los canales rectos en lugar de la placa bipolar completa, por lo que los resultados, aunque de elevado interés para comprender la evolución de las variables a lo largo de la longitud del canal, pierde representatividad con respecto al funcionamiento de la monocelda con sus placas bipolares reales. Esta situación es muy común en muchos otros trabajos, por ejemplo en los desarrollados por el grupo de Sui et al. [63, 98], donde se presentan resultados de un modelo 3D para un único canal, en Baca et al. [99], en Al-Baghdadi et al. [100], en Pasaogullari y Wang [101], Mao et al. [102], Um y Wang [103, 104], o en Wang y Wang [105]. Nguyen et al. [106] presentan resultados para un flujo en serpentin pero sólo de dos canales, como es el caso de Hu et al. [107-109].

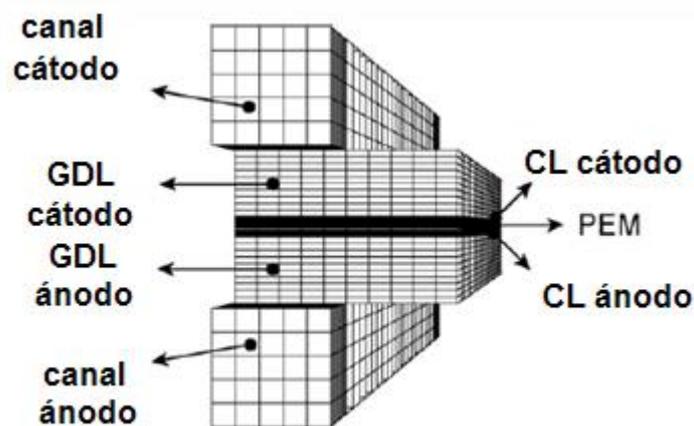


Figura 9. Geometría y mallado del modelo de Baca et al. [99].

El trabajo de Sivertsen y Djilali [110] resulta de interés para la investigación de la presente tesis doctoral ya que utilizan el mismo software de simulación (ANSYS-FLUENT). En su modelo se incluyen fenómenos de transferencia de calor pero sin embargo el modelo de flujo es monofásico, por lo que no se incluyen los fenómenos de generación y transporte de agua líquida. Por ello los resultados obtenidos no se ajustan a la validación experimental que presentan a altas densidades de corriente (ver Figura 10.), donde los efectos del agua líquida (encharcamiento de GDL en el cátodo, disminución de centros activos del catalizador) controlan las prestaciones de la celda disminuyendo drásticamente su curva de polarización. Sus resultados resaltan la necesidad de trabajar con un modelo de flujo multifásico que represente fielmente la influencia del agua líquida en el funcionamiento de la pila de combustible.

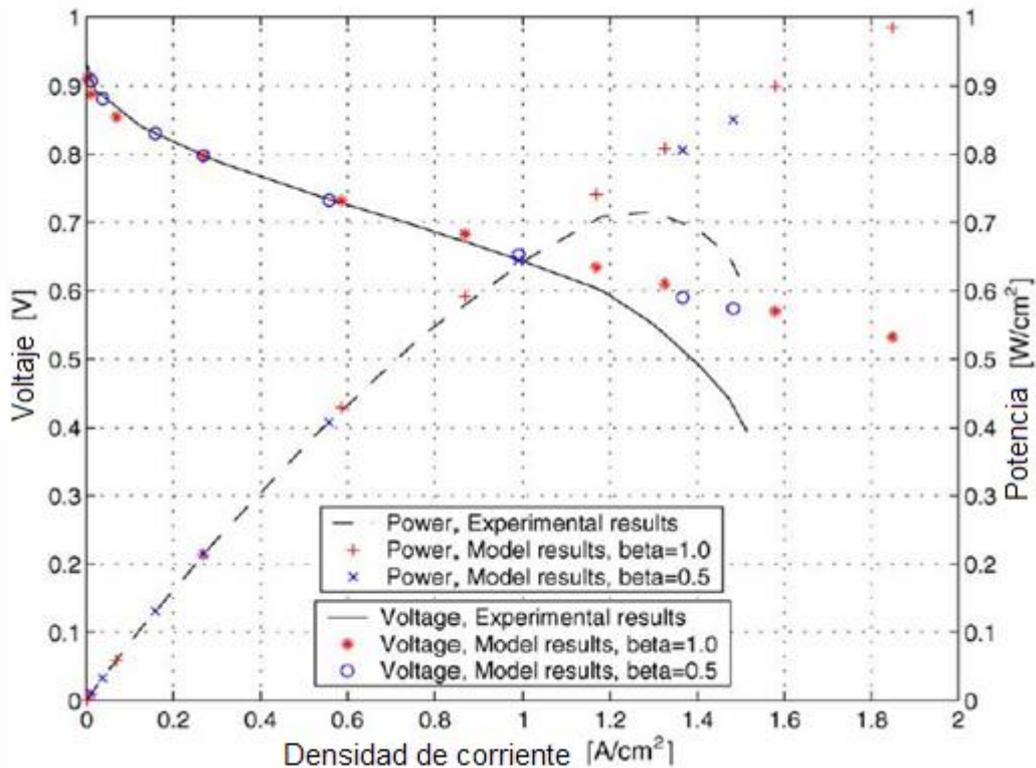


Figura 10. Resultados y validación experimental del modelo de Sievertsen y Djilali [110].

Las mismas conclusiones se deducen de las investigaciones del grupo de Jang et al. [111, 112] donde un modelo 3D de la monocelda completa y que implementa flujo multifásico, reproduce adecuadamente la curva de polarización de la monocelda en la validación experimental. Y sin embargo, un modelo anterior [113] demuestra que las prestaciones de la monocelda modelada sin condensación de agua líquida son siempre mayores que cuando se incluye condensación. También es relevante para la presente tesis doctoral, que a pesar de modelar diferentes configuraciones de placas bipolares, se presenta la validación experimental sólo para una de ellas, ya que el desarrollo de un modelo que reproduzca las prestaciones de la celda para varias condiciones de operación y diferentes diseños de placa bipolar es un proceso de mayor complejidad. Esta misma situación se repite para otros trabajos como los de Weng et al. [114], donde se realiza la validación experimental para la placa bipolar con flujo en serpentin pero el resto de resultados para otros diseños de placa bipolar no se encuentran validados. Su modelo no incorpora flujo multifásico, por lo que de nuevo los autores mencionan la problemática de reproducir la curva de polarización a elevadas densidades de corriente y presentan resultados validados únicamente en las dos primeras regiones de la curva (Figura 8.).

En la revisión del estado del arte resulta significativo el trabajo desarrollado por el grupo de Shimpalee et al., que ha realizado simulaciones CFD de monoceldas y pequeños stacks comerciales [115], utilizando computación en paralelo con hasta 32

procesadores para placas de entre 200 cm² y 600 cm² y un mallado de hasta 5 millones de elementos. Los fenómenos transitorios fueron estudiados en otro trabajo [116], pero sin embargo estos resultados no incluían los fenómenos de cambio de fase, que son incorporados en trabajos posteriores [117]. Shimpalee utiliza en sus simulaciones una variable alfa (α) asociada al transporte neto de moléculas de agua a través de la membrana. Valores positivos indican un efecto dominante del arrastre electroosmótico mientras que valores negativos indican un efecto dominante de la difusión cátodo/ánodo [118]. De esta forma se determina el equilibrio del transporte de agua en la celda, donde el punto óptimo se observa cuando $\alpha = 0$. Shimpalee analiza la influencia de las propiedades de la GDL [119] y de las dimensiones de canal y costilla de la placa bipolar en las prestaciones de la celda [120]. Las simulaciones CFD fueron realizadas con el software StarCD, que presenta la particularidad de que el electrodo se modela como una superficie bidimensional con las fuentes de productos y sumideros de reactantes apropiados. Esta estrategia simplifica sensiblemente la simulación CFD, en especial en términos del mallado ya que los electrodos tienen espesores de entre 5-10 micras, que son complejas de mallar adecuadamente. Sin embargo, al modelar el electrodo como una superficie bidimensional se pierde resolución de los complejos fenómenos de transporte de agua y reactantes a través del electrodo.

La utilización de computación en paralelo (distribuyendo el dominio de cálculo entre varias CPUs) es necesaria cuando el número de elementos en la malla es elevado, lo que está relacionado con el nivel de resolución de la geometría de la celda y con su tamaño total. Celdas de mayor área contienen un mayor número de canales y por tanto requieren mallados con más elementos para resolver las ecuaciones con precisión. Además de los trabajos de Shimpalee citados anteriormente, Meng y Wang también utilizan computación en paralelo con StarCD para una monocelda con flujo en serpentina [121] con 10 procesadores. Es interesante resaltar que los autores realizan un breve análisis de sensibilidad de malla, utilizando finalmente mallados de 1 millón de elementos para un área activa de 50 cm². Al aumentar el área activa se requieren más elementos como se ha mencionado anteriormente. Así, Wang y Wang [122] utilizan hasta 23.5 millones de elementos para una monocelda de 200 cm², realizando las simulaciones en un cluster de 32 CPUs. Su modelo está desarrollado en ANSYS-FLUENT, pero no incorpora algunos procesos fundamentales como son la existencia de flujo multifásico.

Un aspecto del modelado que muy pocos autores han contemplado hasta la fecha y que sin embargo es relevante como se mostrará en los resultados de la tesis doctoral, es la implementación en el modelo de la resistencia de contacto entre los diferentes elementos de la celda. Entre estas resistencias, la de mayor importancia es la del contacto entre placa bipolar y GDL, que puede ser incluso del mismo orden de magnitud que las propias resistencias de los materiales [40]. Esta resistencia de contacto ha sido relativamente bien estudiada a nivel experimental, por ejemplo por André et al. [123], Khandelwal y Mench [124], que muestran valores experimentales y la influencia de diferentes parámetros como la presión de compresión. En el trabajo de Wu et al. [125] se muestra un modelo matemático para predecir la resistencia de contacto entre materiales de pilas de combustible PEM. Sin embargo, a pesar de la relevancia de este parámetro, en la gran mayoría de los modelos desarrollados no se contempla, como destaca Siegel en su revisión de modelos CFD para pilas PEM [70].

Por ejemplo, los modelos de Tao et al. [126], Berning y Djilali [127, 128], Guvelioglu y Stenger [91], y Meng [129], citan entre sus hipótesis resistencia de contacto despreciable. Meng [130] menciona en su trabajo que ya que no se ha considerado la resistencia de contacto, los resultados presentan una curva de polarización con voltajes más elevados que la que presentaría la celda real. Sólo unos pocos modelos implementan una resistencia de contacto. Meng y Wang [121] utilizan un valor de $40 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$, aunque no especifican cómo han llegado a este valor. Al-Baghdadi [100, 131] analiza la importancia de este parámetro aunque no cita los valores utilizados en su modelo, mientras que Akbari y Rismanchi [132, 133] sí que incorporan la resistencia de contacto en su modelo, estimándola mediante el modelo desarrollado por Mishra et al. [134] a partir de medidas experimentales para una serie de materiales de placa bipolar/GDL. Sus resultados (reproducidos en la Figura 11) muestran claras diferencias en la curva de polarización de la celda cuando se implementa la resistencia de contacto en el modelo.

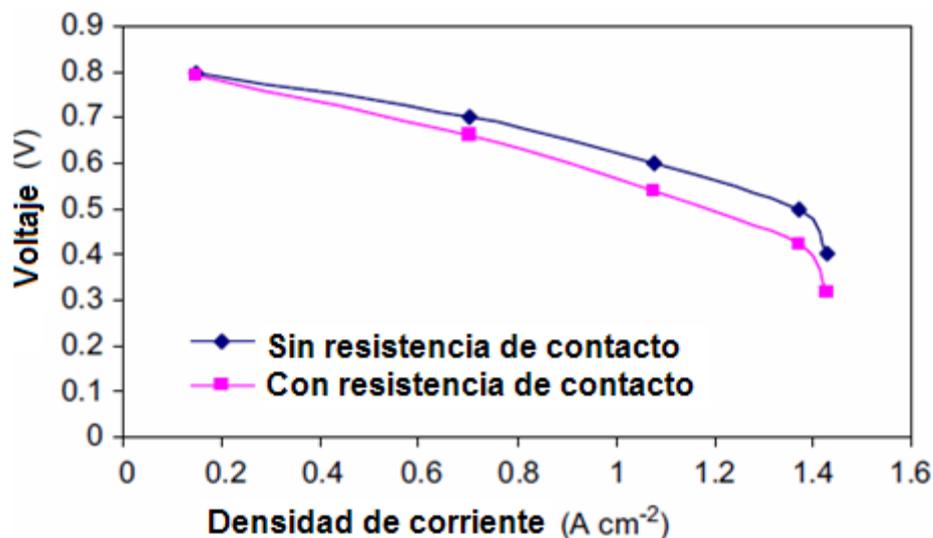


Figura 11. Curvas de polarización obtenidas por Akbari y Rismanchi [132, 133] con y sin resistencia de contacto.

Cabe destacar que en los modelos encontrados en la literatura son varios los parámetros de ajuste que se manejan, con objeto de validar en lo posible los resultados numéricos con los experimentales que se tengan disponibles. En gran cantidad de modelos se utilizan incluso valores obtenidos de otros trabajos de la literatura, que normalmente se han obtenido o estimado para otros materiales, electrodos, etc., con lo que los valores utilizados no se corresponden en general con los reales. Esto limita la validez física de los valores de los parámetros tomados, y es una de las limitaciones de los modelos computacionales de pilas de combustible tipo PEM desarrollados hasta la fecha.

3.3.4 Limitaciones del modelado CFD de monoceldas

Como se mencionó en la introducción de la tesis doctoral, el desarrollo de las herramientas de simulación CFD aplicadas a las pilas de combustible tipo PEM ha sido elevado en la última década, especialmente en Estados Unidos, Canadá y Japón, aunque mucho menor en países de la Unión Europea. Sin embargo, el modelado de pilas de combustible sigue siendo una actividad compleja debido a diferentes limitaciones o carencias de los modelos [28]:

- Limitaciones en el modelado de transporte iónico y agua en membranas poliméricas.
- Deficiencias en los modelos multifásicos de transporte de agua en electrodos, capa de difusión de gases, y canales de placas bipolares.
- Modelado macroscópico y resolución de las capas catalíticas (electrodos).
- Desconocimiento de datos cinéticos de electrodos que permitan incorporar las cinéticas reales en los modelos.
- Limitaciones de los datos de propiedades de materiales, así como del conocimiento de la variación de las propiedades de los materiales en las condiciones de operación de la pila de combustible.
- Escasez de datos experimentales para la validación de modelos, proceso fundamental en un modelado riguroso.
- Existencia de rangos muy grandes de escalas espacio-temporales.
- Escasa implementación de procedimientos de modelado que aseguren la calidad y veracidad de los resultados numéricos obtenidos.

Estas limitaciones ponen de manifiesto la necesidad de realizar nuevas aportaciones al estado actual de los modelos desarrollados hasta la fecha. Las aportaciones de esta tesis doctoral al respecto es objeto de desarrollo en un capítulo posterior.

3.4 Métodos experimentales de caracterización de pilas de combustible tipo PEM

La validación de los modelos de pilas de combustible requiere el uso de técnicas experimentales específicas. Estas tecnologías experimentales de caracterización e investigación en pilas de combustible son diversas, basándose tanto en métodos físico-químicos como electroquímicos [135, 136]. En esta sección se muestran algunas de las más aplicadas, y en particular las que han sido utilizadas en el desarrollo de la presente tesis doctoral.

3.4.1 Curvas de polarización

Las prestaciones de una pila de combustible se caracterizan fundamentalmente por la curva de polarización. Como se ha representado en la Figura 8. , Las curvas de polarización presentan tres regiones diferenciadas: a bajas densidades de corriente el voltaje de la pila está dominado por las pérdidas de activación electroquímica, que presentan un decaimiento exponencial. A densidades de corriente intermedias dominan las pérdidas óhmicas por la resistividad de la pila, que son de tipo lineal. A altas densidades de corriente, donde se requiere la reacción de una mayor cantidad de reactante en la superficie del electrodo, las pérdidas de voltaje están dominadas por la cantidad de reactante capaz de alcanzar el electrodo, que está controlado por la difusividad del gas en el medio. Esta difusividad se ve limitada por la cantidad de agua líquida generada en el cátodo y que debe evacuarse del mismo, ya que bloquea los poros de GDL y electrodo limitando la capacidad del oxígeno de transportarse al cátodo (flooding).

3.4.2 Impedancia de Espectroscopía Electroquímica (EIS) y diagramas de Nyquist

Las técnicas de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS, AC Impedance) se utilizan comúnmente en la experimentación e investigación de pilas de combustible [137], ya que permite obtener una información mucho más detallada acerca de los fenómenos y procesos que tienen lugar durante el funcionamiento de la pila de combustible [58], [40]. Por todo ello también es frecuente su uso en la determinación del estado de salud de la MEA (MEA State-Of-Health) [46].

En este método, se hace pasar una señal de corriente alterna de frecuencia y amplitud conocida a través de la celda, y se monitorizan la amplitud y el cambio de fase de la señal resultante para cada frecuencia. Esto se realiza para un amplio espectro de frecuencias. El resultado se representa en un diagrama de Nyquist (impedancia imaginaria Z_{Im} vs. impedancia real Z_{Re}), donde a través de la interpretación de las diferentes características del diagrama se obtiene información relevante acerca de las características y funcionamiento de la celda [138].

Típicamente, a altas frecuencias (> 1 kHz), donde la curva corta el eje de la impedancia real (para impedancia imaginaria = 0), se obtiene el valor de la resistencia total de la celda (protónica en la membrana y electrónica en los materiales y contactos) [58], [40]. Este valor se denomina High Frequency Resistance (HFR). Este valor corresponde por tanto al de la impedancia real Z_{Re} cuando la impedancia imaginaria $Z_{Im} = 0$. Aunque existen otros métodos para determinar la resistencia óhmica de la celda [139], el uso de las técnicas EIS está ampliamente difundido.

Yuan et al [138] y Wu et al [135] han publicado excelentes artículos de revisión sobre estas técnicas y sus aplicaciones, tales como análisis de la influencia de la carga de catalizador, contenido en PTFE o contenido en Nafion, estructura de la GDL, procesos de fabricación, o espesor de la membrana. Así, Parthasarathy et al. [140-143], Antoine et al. [144] y Neyerlin et al. [38] analizan la cinética de reacción de reducción del oxígeno (ORR) sobre platino. Xu et al. [145] y Neyerlin et al. [146] incluyen en este análisis el efecto de la humedad relativa de los reactantes. Springer et al. [147], Eickerling and Kornyshev [148], Lefebvre et al. [149] y Saab et al. [150, 151] analizan las pérdidas por transporte en pilas PEM. Liu et al. [152] analiza también la resistencia a la conducción protónica en el cátodo. La resistencia óhmica total de la celda se determina mediante técnicas EIS como se ha mencionado anteriormente, como se muestra en el trabajo de Cooper y Smith [139]. Romero-Castanon et al. [153], Song et al. [154] o Wagner [155] aplican análisis de impedancia para evaluar y optimizar la MEA, mientras que Fouquet et al. [46] o Mérida et al. [156] analizan el grado de encharcamiento de GDL y electrodo o de secado de la membrana mediante EIS.

Las técnicas de espectroscopía de impedancia electroquímica también son utilizadas para la determinación de parámetros cinéticos. Como se ha descrito en la sección 3.2.2 Ecuación de Butler-Volmer y aproximación de Tafel, los procesos electroquímicos en ánodo y cátodo están gobernados por las ecuaciones de Butler-Volmer:

$$i_{celda} = i_0 (e^{\alpha_a F \eta / RT} - e^{-\alpha_c F \eta / RT}) \quad (29)$$

$$i_0 = i_0^{ref} \left(\frac{c_r}{c_r^{ref}} \right)^{\gamma} \exp \left(-\frac{E_a}{RT} \right) \quad (30)$$

Los parámetros exchange current density i_0 y charge transfer coefficient α_c , que están directamente relacionados con el electrodo, pueden ser determinados a partir de un diagrama de Tafel. Tafel [157] propuso una relación entre el sobrepotencial del cátodo y la densidad de corriente, válida cuando las únicas pérdidas en la pila son debidas a la reacción electroquímica (zona de activación):

$$\eta_{act} = a + b \log i \quad (31)$$

donde b es la pendiente de Tafel. Las constantes a y b se pueden derivar a partir de la aproximación de Tafel a las ecuaciones de Butler-Volmer:

$$a = 2.303 \frac{RT}{\alpha_j F} \log i_0 \quad (32)$$

$$b = -2.303 \frac{RT}{\alpha_j F} \quad (33)$$

El diagrama de Tafel representa el sobrepotencial vs. el logaritmo de la densidad de corriente. α_c se obtiene a partir de la pendiente de la curva y el valor del parámetro exchange current density de la intersección (para $\eta_{act} = 0$) [58].

Esta interpretación sólo es estrictamente válida cuando únicamente las pérdidas por activación gobiernan el comportamiento de la pila, por lo que las pérdidas óhmicas y por concentración deben evitarse. Esto se consigue:

- Realizando una corrección óhmica al sobrepotencial

$$\eta_{iR-free} = \eta_{cell} - iR \quad (34)$$

Donde R es la resistencia total (protónica y electrónica) de la pila, correspondiente al valor HFR introducido anteriormente.

- Utilizando una densidad de corriente efectiva [58].

$$i_{eff} = i_{celda} + i_{cross} \quad (35)$$

Donde i_{cross} es la densidad de corriente equivalente al fenómeno de cross-over (permeabilidad del H_2 a través de la membrana desde el ánodo al cátodo)

- Utilizando reactantes puros, humidificados, y a altos factores estequiométricos, con objeto de minimizar las pérdidas por concentración.

De esta forma es posible determinar parámetros cinéticos de la ecuación de Butler-Volmer a partir de medidas experimentales.

3.4.4 Resistencia de contacto

La resistencia de contacto entre placa bipolar y GDL puede llegar a tener una gran importancia en el conjunto de la resistencia de la pila, pudiendo llegar a ser mayor incluso que la resistencia introducida por la resistividad eléctrica de los materiales [40]. Esta resistencia depende del estado de las superficies, rugosidad, y el grado de contacto (apriete del stack). Experimentalmente se puede determinar siguiendo la metodología expuesta en [40].

Como la resistencia total es también una función del área de contacto (36), en el diseño de placas bipolares se establece un problema de optimización entre las áreas relativas de canal y costilla: costillas más estrechas reportan beneficios en cuanto a la transferencia de materia y pérdida de presión en la celda, pero también desventajas ya que la resistencia de contacto y por tanto las pérdidas óhmicas aumentan.

$$R_c = \frac{V_{loss}}{A_{contacto} i} \quad (36)$$

3.4.5 Conclusiones

Las técnicas experimentales son de fundamental importancia a la hora de determinar las prestaciones de una pila de combustible. Sin embargo presentan ciertas limitaciones como por ejemplo la dificultad de determinar los gradientes o distribución de las variables en el interior de la celda, al tener unas dimensiones en el rango de las micras.

Por ello el modelado y simulación numérica de pilas de combustible se está desarrollando de una forma importante en los últimos años, ya que permite acceder a todas las variables en todo el dominio de simulación, y por tanto disponer de información fundamental a la hora de comprender el funcionamiento de la pila de combustible y poder realizar a partir de esta información mejores diseños.

Anexo: cálculo de propiedades de la membrana Nafion-117

- Los valores de difusión de las especies gaseosas D_i se calculan según la ecuación [158]:

$$D_i = \varepsilon^{1.5} (1-s)^{r_s} D_i^0 (p_0 / p)^{\gamma_p} (T_0 / T)^{\gamma_t} \quad (37)$$

Donde D_i^0 es la difusión másica de la especie i a la temperatura y presión de referencia. Los valores de referencia y exponentes son los siguientes:

$$p_0 = 101325 \text{ N/m}^2$$

$$T_0 = 300\text{K}$$

$$\gamma_p = 1.0$$

$$\gamma_t = 1.5$$

$$r_s = 1.0-2.5$$

Nam y Kaviani [64] realizan un análisis riguroso del valor de r_s , proponiendo un valor de 2.0 que es el utilizado en la presente tesis doctoral.

La membrana es modelada como una zona fluida porosa. Las propiedades como conductividad, difusividad, coeficiente de arrastre electro-osmótico son evaluadas según las correlaciones de Springer et al [33] válidas para membranas de Nafion:

- Conductividad eléctrica de la membrana

$$\sigma_{mem} = \beta \varepsilon (0.514\lambda - 0.326)^\omega e^{1268 \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T} \right)} \quad (38)$$

donde λ es el contenido de agua. β y ω se introducen por generalidad, pero la correlación desarrollada en [33] y utilizada en la presente tesis doctoral utiliza valores de 1.

- Coeficiente de arrastre osmótico

$$n_d = 2.5 \frac{\lambda}{22} \quad (39)$$

- Difusividad del agua

$$D_l = f(\lambda)e^{2416\left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T}\right)} \quad (40)$$

- Contenido en agua (λ)

$$\begin{aligned} \lambda &= 0.043 + 17.18a - 39.85a^2 + 36a^3 \quad (a < 1) \\ \lambda &= 14 + 1.4(a-1) \quad (a < 1) \end{aligned} \quad (41)$$

Donde a es la actividad del agua:

$$a = \frac{P_w}{P_{sat}} + 2s \quad (42)$$

P_{wv} es la presión de vapor del agua:

$$P_{wv} = x_{H_2O}P \quad (43)$$

Y P_{sat} es la presión de saturación (atm):

$$\begin{aligned} \log_{10} P_{sat} &= -2.1794 + 0.02953(T-273.17) - 9.1837 \times 10^{-5}(T-273.17)^2 + \\ &+ 1.4454 \times 10^{-7}(T-273)^3 \end{aligned} \quad (44)$$

Make everything as simple as possible, but not simpler.

Albert Einstein

4 DESARROLLO DEL MODELO COMPUTACIONAL DE LAS MONOCELDA

Entre los objetivos de la presente tesis doctoral es el desarrollo de un modelo computacional para pilas de combustible tipo PEM, que contenga nuevas aportaciones al estado actual del modelado de pilas de combustible.

Según la metodología descrita en el capítulo 2, tras el análisis del estado del arte se desarrollan los modelos de monoceldas comerciales, con los que se obtienen resultados para diferentes condiciones de operación. Esta fase se planteó en el diagrama de Gantt de la tesis doctoral Figura 4 como una de las fases fundamentales del desarrollo de la investigación.

4.1 Selección del código CFD

El modelo desarrollado en la tesis doctoral se ha realizado en el entorno de un código comercial de Fluidodinámica Computacional. Los códigos CFD constituyen una de las ramas con mayor crecimiento dentro del "Computer Aided Engineering" (CAE). El surgimiento de la simulación numérica del flujo fluido se inició en la década de 1970 con el aporte fundamental de Brian Spalding en el Imperial College [159], y colaboradores como S.V. Patankar [160].

El código seleccionado ha sido ANSYS-FLUENT [161], de ANSYS Inc., en el que se encuentra desarrollado un módulo para la simulación de pilas de combustible de polímero sólido (PEM). Este código es el mayoritariamente utilizado para la simulación de pilas de combustible tipo PEM, como pone de manifiesto el análisis realizado por Siegel [70].

4.2 Modelado de las monoceldas

El modelado y resolución de las monoceldas se ha realizado siguiendo los siguientes pasos generales:

- Generación del modelo geométrico 3D de las monoceldas.
- Generación del mallado computacional: discretización del dominio de cálculo en volúmenes de control.
- Generación del modelo físico: definición de las propiedades de los materiales del problema, modelos físico-químicos, definición de las condiciones de operación (condiciones de contorno), determinación de constantes y parámetros de los diferentes modelos. Como se especificará en las siguientes secciones, este último aspecto es el que aporta a la investigación de la presente tesis doctoral su mayor aportación al modelado de pilas de combustible.
- Cálculo iterativo de cada uno de los puntos de las curvas de polarización.
- Post-procesado de los resultados.
- Validación de los resultados. Se detallará también en las siguientes secciones que este proceso de validación aplicado a diferentes condiciones de operación y diseños de placas bipolares es también una de las principales aportaciones de la presente tesis doctoral al modelado de pilas de combustible.

4.2.1 Descripción de las monoceldas: geometría y características

Las monoceldas modeladas corresponden a stacks comerciales de ElectroChem Inc. (EEUU). Las monoceldas son idénticas en cuanto al conjunto membrana-electrodo

(MEA) y GDL, pero diferentes en su diseño de placas bipolares. Esta selección se ha realizado con objeto de posibilitar la comparación de las prestaciones de diferentes placas bipolares, por lo que el conjunto membrana-electrodo (MEA) y las capas difusoras de gases (GDL) deben ser las mismas en todos los casos, tanto en la simulación numérica como en la experimentación.

Ambos diseños de placas bipolares están mecanizados en grafito, pero presentan diferencias en el diseño geométrico de los canales para el flujo de reactantes:

- La primera variante consiste en placas bipolares de diseño en flujo en paralelo y disposición en flujo cruzado (Figura 12).
- La segunda variante consiste en diseño de flujo en serpentín múltiple con cinco canales (Figura 13).

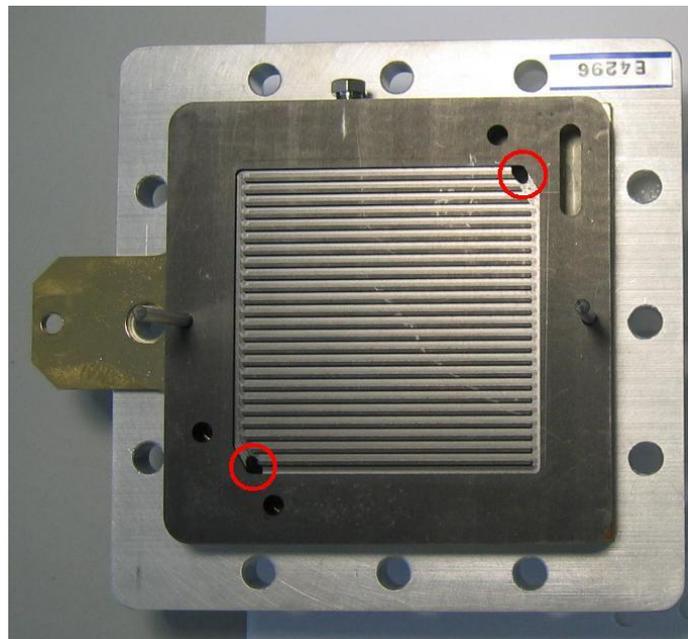


Figura 12. Placa bipolar comercial (ElectroChem Inc.) de flujo paralelo.

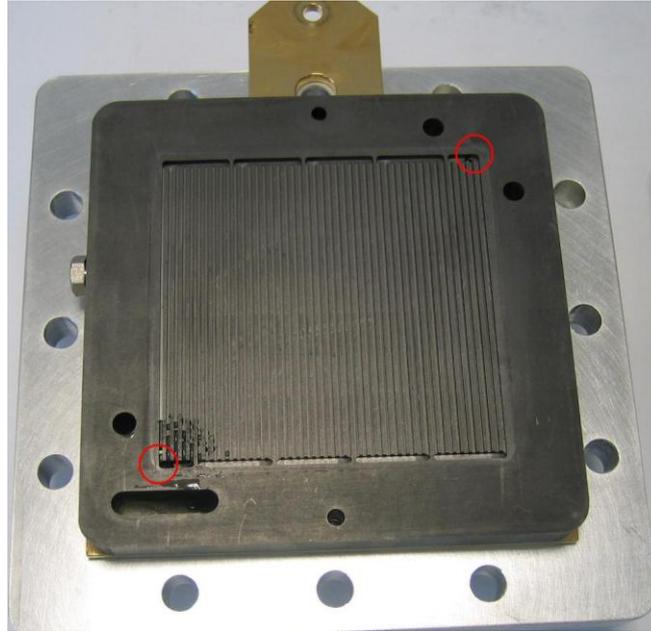


Figura 13. Placa bipolar comercial (ElectroChem Inc.) de flujo serpentín quintuple.

La primera fase del pre-procesado consiste de la generación de un modelo geométrico de las placas bipolares para cada uno de los diseños. Los modelos geométricos deben incluir también el resto de componentes de la monocelda (GDLs y MEA).

- **Geometría de placas bipolares**

Tras la adquisición de los stacks, ElectroChem Inc. proporcionó planos acotados de la geometría de ambas placas bipolares. Sin embargo no todas las dimensiones están disponibles en los planos por lo que se procedió a realizar medidas in-situ con la colaboración del Centro Andaluz de Metrología (CAM) sito en la Escuela de Ingenieros de Sevilla.

Ambas placas bipolares corresponden con un área activa de 49 cm². La placa bipolar con flujo en paralelo presenta 25 canales intermedios de 2.0 mm de anchura y 24 costillas de 0.8 mm de anchura, mientras que la placa bipolar con flujo en serpentín quintuple de nueve pasos presenta canales de 0.78 mm de anchura y costillas de 0.78 mm de anchura. El espesor de las placas bipolares es en ambos casos de 9.5 mm.

En la Tabla 1 se muestra el resumen de las características geométricas de las placas bipolares.

	Paralelo	Serpentín
Área activa	50 cm ²	50 cm ²
Anchura Placa Bipolar	9.5 mm	9.5 mm
Anchura canales	2.0 mm	0.78 mm
Anchura costillas	0.8 mm	0.78 mm
Disposición flujo PB	25 canales	quíntuple 9 pasos
Disposición flujo celda	cruzado	cruzado

Tabla 1. Características geométricas de las monoceldas ElectroChem: flujo paralelo y flujo serpentín.

La geometría de las placas bipolares de ánodo y cátodo es simétrica, aunque en el montaje de la monocelda se encuentran dispuestas en flujo cruzado. Por ello la metodología general para el modelado geométrico consiste en el modelado de uno de los lados de la placa (ánodo), con su correspondiente GDL, capa catalítica, y la mitad de la membrana. Una vez realizado el mallado correspondiente, éste se replica mediante simetría para obtener el lado contrario de la placa bipolar (cátodo) con su correspondiente GDL, capa catalítica, y semi-membrana, y la parte replicada se rota 90° con respecto al eje normal al plano de simetría para reproducir la disposición en flujo cruzado.

- **Capas difusoras de gases (GDL)**

Las GDL han sido adquiridas a SGL Group (Alemania), y corresponden al modelo Sigracet 10 CC, de 0.42 mm de espesor y porosidad 0.82. El contenido en PTFE (teflón de características hidrófobas) es del 10%, y en el lado del electrodo contiene una capa de tipo MPL (Micro Porous Layer) para mejorar la evacuación de agua del electrodo y asegurar un mejor contacto GDL/CL. Tanto el contenido de PTFE como la interacción MPL/GDL tienen un efecto fundamental en el funcionamiento global de la celda, en especial por sus implicaciones en el balance de agua de la celda [26, 162-165]. La influencia de las diferentes propiedades y los métodos de caracterización se exponen en el trabajo de Mathias et al. [166].

- **Conjunto membrana/electrodo (MEA)**

La membrana seleccionada ha sido adquirida a Baltic Fuel Cells (Alemania) y se trata de una membrana tipo CCM (Catalyst Coated Membrane). La membrana es de Nafion-117 y la carga de catalizador en los electrodos es de 0.3 mg Pt/cm² en ánodo y 0.6 mg Pt/cm² en cátodo. Los espesores de las capas catalíticas es de 6 μm en ánodo y 12 μm en cátodo. El ratio monómero/carbono (I/C ratio) en el electrodo es de 1.2/2, con un 70% de Pt sobre carbono. El ratio monómero/catalizador es 1/4. El alto ratio I/C

evita pérdidas de voltaje de tipo óhmico en el electrodo (resistencia protónica) especialmente en condiciones de baja humidificación de reactantes [152].

4.2.1.1 Descripción del modelo geométrico: placa paralela

En la Figura 14 y Figura 15 se representa el modelo geométrico generado para la placa bipolar de flujo paralelo de 49 cm², correspondiente al ánodo, donde las flechas indican la dirección de los gases reactantes de entrada y salida.



Figura 14. Modelo geométrico de la monocelda ElectroChem flujo paralelo. Costillas en color verde.

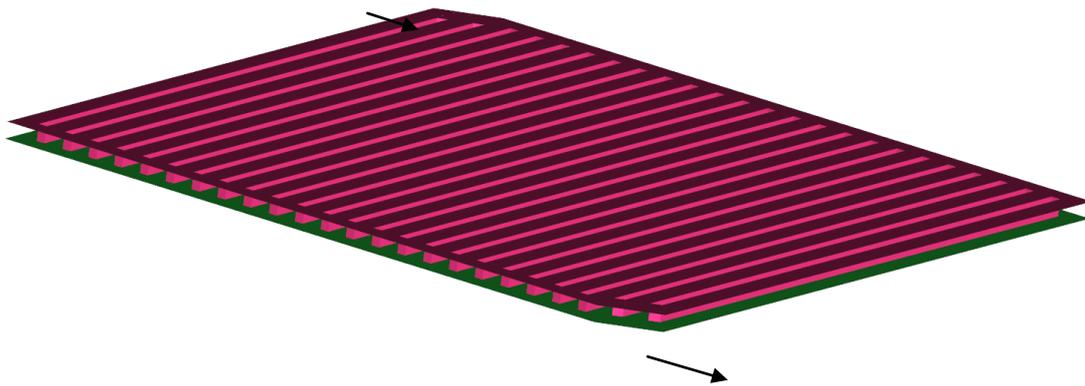


Figura 15. Modelo geométrico de la monocelda ElectroChem flujo paralelo. La interfaz canales/GDL se representa en verde oscuro.

4.2.1.2 Descripción del modelo geométrico: placa serpentín

En la Figura 16 y Figura 17 se representa el modelo geométrico generado para la placa bipolar de flujo serpentín de 49 cm², correspondiente al ánodo, donde las flechas indican la dirección de los gases reactantes de entrada y salida.

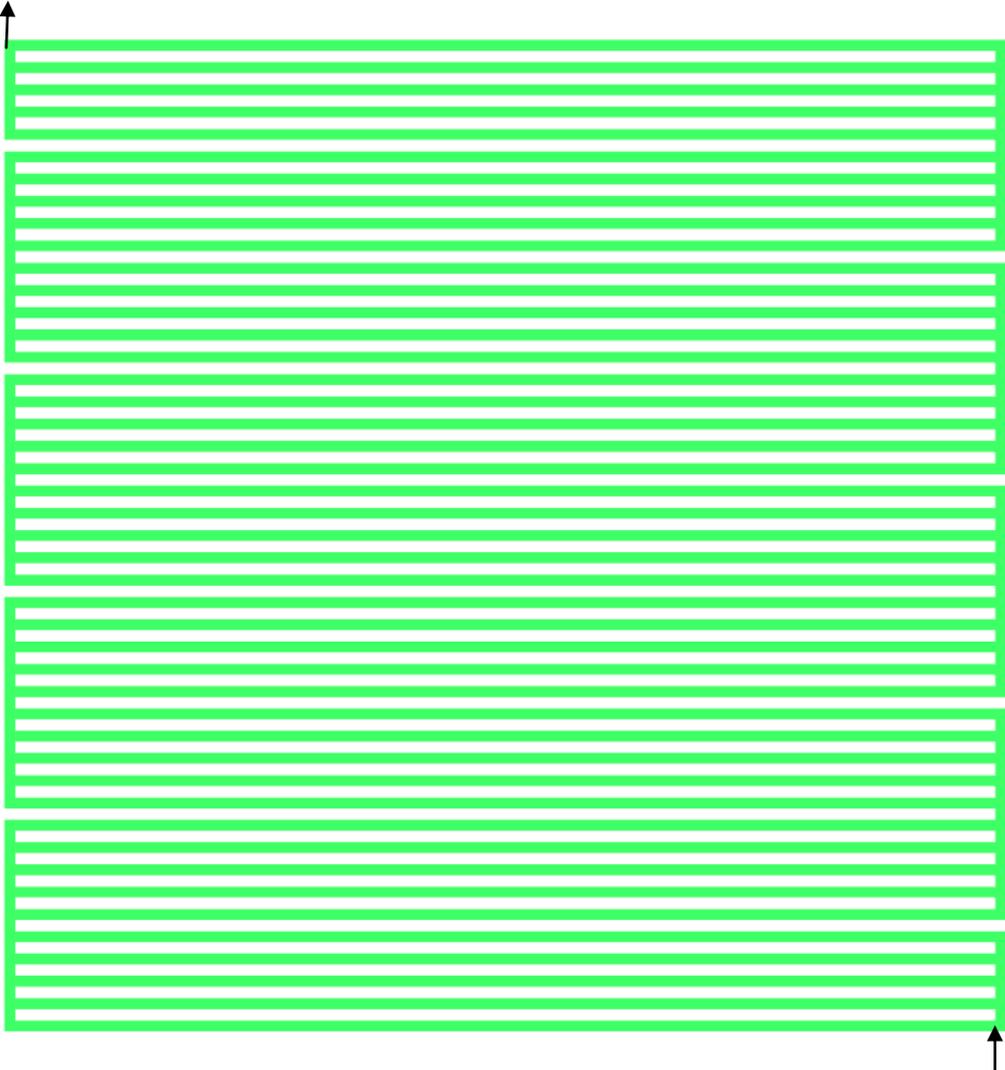


Figura 16. Modelo geométrico de la monocelda ElectroChem flujo serpentín.

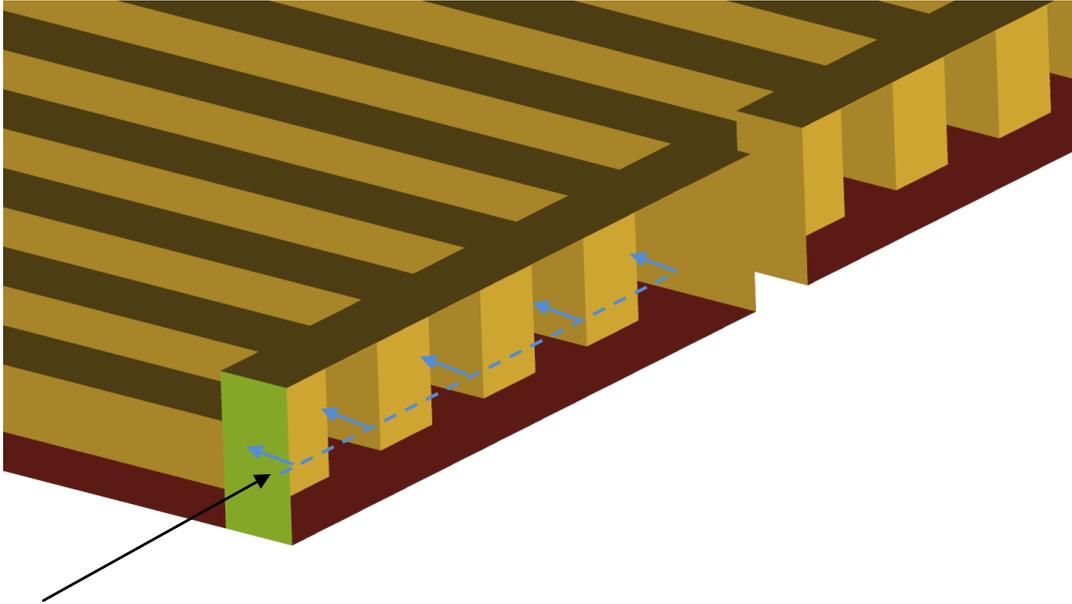


Figura 17. Modelo geométrico de la monocelda ElectroChem flujo serpentin. Detalle de los canales distribuidores y colectores de flujo para los canales quintuples. La alimentación de gases se representa mediante flechas.

4.2.2 Mallado computacional

La resolución de las ecuaciones de transporte en el código CFD exige discretizar estas ecuaciones para reescribirlas en su forma algebraica y hacerlas resolubles mediante los métodos numéricos apropiados para el método de volúmenes finitos. La discretización del espacio 3D a resolver se realiza mediante la generación de un mallado computacional, que consiste en subdividir el volumen o dominio de cálculo en celdas o elementos, también llamadas volúmenes de control. Estas celdas pueden ser hexaedros, tetraedros, prismas, pirámides u otros poliedros o combinaciones de ellos. Los elementos hexaédricos presentan generalmente mejores prestaciones en cuanto a precisión en los resultados [161, 167], por lo que si la geometría lo permite, se prefiere este tipo de elementos. En el caso de las monoceldas, las geometrías constan en su práctica totalidad de superficies ortogonales, por lo que un mallado basado en elementos hexaédricos es el más adecuado.

El mallado es un elemento fundamental del modelo, ya que constituye el marco o soporte sobre el que se resuelven las ecuaciones. Por ello se requiere un mallado con alta calidad de elementos (volúmenes de control), así como un mallado suficientemente refinado en el espacio como para asegurar que los resultados del modelo son independientes del mallado. Esto es así ya que el número de celdas y su distribución para resolver la geometría condiciona la precisión de los resultados obtenidos, por lo que en principio es deseable un mallado fino para que se capturen correctamente los gradientes de las variables. Sin embargo, en la práctica, la densidad de elementos está condicionada por la capacidad de cálculo disponible, ya que la cantidad de memoria RAM que debe reservar el software es directamente proporcional al número de elementos y al número de ecuaciones a resolver.

Para la generación del mallado se ha procedido por tanto mediante los siguientes pasos:

- Establecimiento de un mallado inicial para la geometría a resolver.
- Aplicación de un método de análisis de sensibilidad de malla para determinar las necesidades reales de resolución espacial en el mallado.
- Identificación de otras consideraciones y necesidades para la resolución de las monoceldas.
- Establecimiento de guías generales de buenas prácticas de generación de mallado.

4.2.2.1 Mallado placa paralelo

En la Figura 18 y Figura 19 se muestra una vista general del mallado inicial realizado para la monocelda. En la Tabla 2 se detallan las características principales.

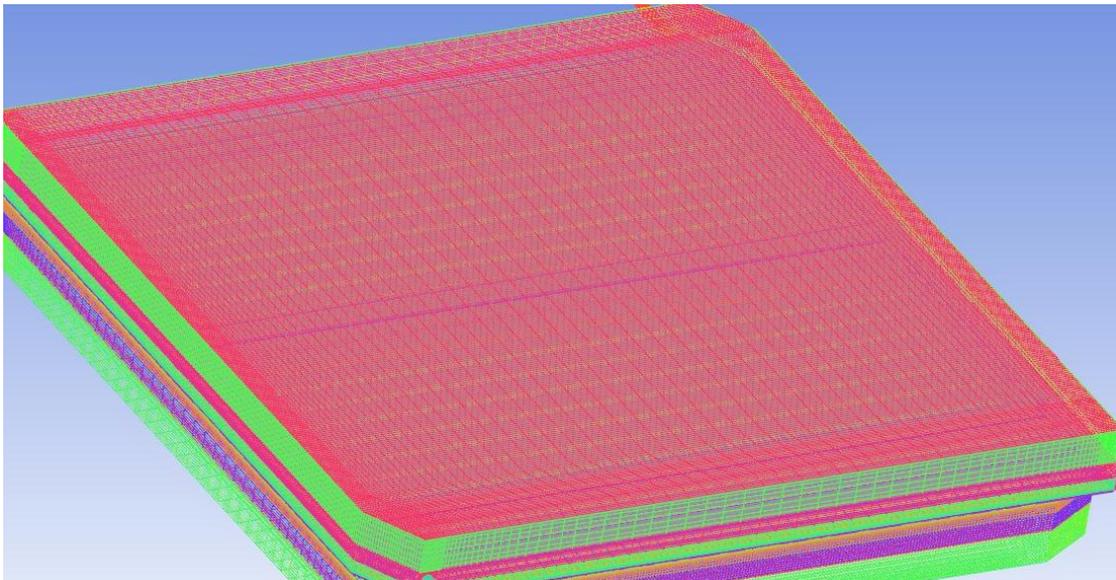


Figura 18. Mallado inicial de la monocelda ElectroChem flujo paralelo.

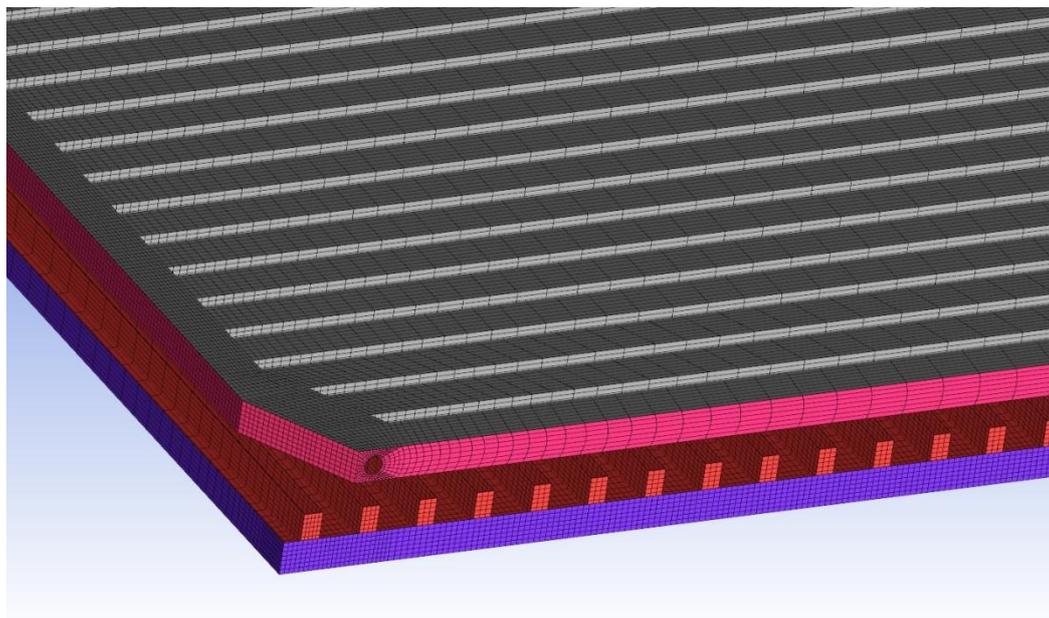


Figura 19. Mallado inicial de la monocelda ElectroChem flujo paralelo, detalle placas bipolares.

Placa paralelo	Mallado inicial	Mallado fino
N elementos total	1 375 000	1 835 000
N elementos total placa bipolar*	200 000	200 000
N elementos placa bipolar (altura)	15	15
N elementos placa bipolar (plano)	80 x 80	80 x 80
N elementos total canales*	65 000	65 000
N elementos canales (sección)	5 x 5	5 x 5
N elementos canales (longitud)	80	80
N elementos total GDL*	112 000	205 000
N elementos espesor GDL	6	11
N elementos total capa catalítica*	75 000	170 000
N elementos espesor capa catalítica	4	9
N elementos total membrana*	93 000	130 000
N elementos espesor membrana	10	15
Ángulo mínimo	19	19
Aspect Ratio máximo	1400	2500

* En parte anódica (idéntico en parte catódica por simetría)

Tabla 2. Características de los mallados para ElectroChem flujo paralelo.

4.2.2.1.1 Estudio de sensibilidad de malla (placa paralelo)

En todo análisis CFD se requiere realizar un estudio de análisis de sensibilidad de malla, con objeto de identificar el mallado de menor número de elementos que produce resultados independientes del mallado. De esta forma se minimiza la potencia de cálculo necesaria pero siempre asegurando resultados precisos. Existen trabajos muy desarrollados en este sentido [167, 168] ya que es un proceso fundamental en aplicación de herramientas CFD, pero cuya aplicación de forma sistemática a los modelos de pilas de combustible es prácticamente nula. Como se puso de manifiesto en el análisis del estado del arte de modelos CFD de monoceldas, muy pocos investigadores han sometido sus modelos a un análisis de este tipo, en especial para modelos tridimensionales. El principal motivo es el coste de tiempo de computación requerido para realizar cálculos, en mallados de número de elementos crecientes, así como las limitaciones en la RAM disponible.

La necesidad de realizar este tipo de análisis radica en poder asegurar que los resultados obtenidos son dependientes únicamente de los modelos físicos y de las condiciones de contorno, y no del mallado. Como se verá en las siguientes secciones, algunos de los parámetros de los modelos utilizados son desconocidos y deben ser utilizados como parámetros de validación. Es decir, se ajustan hasta que los resultados numéricos se corresponden con las medidas experimentales. Si los resultados numéricos contienen diferencias debidas a un mallado inexacto, los parámetros de ajuste utilizados no tendrán un significado físico real sino que contendrán una componente adicional debida a los errores de discretización. Como resultado, muy probablemente el parámetro no será de aplicación general para otras condiciones de operación u otras placas bipolares.

La presente tesis doctoral pretende sentar unas bases de buenas prácticas en el desarrollo de una metodología para el modelado de pilas de combustible tipo PEM, y como parte fundamental se ha realizado un análisis de sensibilidad de malla. Para ello se han generado dos mallados y se han resuelto las ecuaciones que gobiernan el funcionamiento de la monocelda. En la Tabla 2 se muestran las características principales de ambos mallados.

Las condiciones de contorno fueron las mismas en todos los casos, por lo que las diferencias en los resultados se deben únicamente a las características del mallado. Se ha seleccionado la placa de flujo paralelo para el estudio, y las conclusiones obtenidas se aplicarán a la generación del mallado de la placa serpentín. Las variables de control que se ha seleccionado para el estudio son la intensidad de corriente y el voltaje, ya que son las variables que caracterizan el comportamiento de la monocelda.

En la Tabla 3 y Figura 20 se muestran las diferencias en los resultados preliminares (antes de validación) para ambos mallados. Se puede observar que hay diferencias significativas que aumentan a altas intensidades de corriente, desde un 3% de diferencia en el voltaje a 0.1 A/cm² hasta un 22% a 0.4 A/cm². A partir de estos resultados no es posible afirmar con seguridad que la malla más fina produce los resultados deseados e independientes de la malla. Para ello sería necesario resolver el

caso en una malla más fina, y asegurar que las diferencias en los resultados ya no varían significativamente. Sin embargo, el número de elementos en la malla fina actual es ya elevado, y mallados más finos no podrían ser resueltos con la potencia de cálculo disponible.

i (mA/cm²)	V Experimental (V)	Error V mallado grueso (%)	Error V mallado fino (%)
100	0.76	2.40	0.72
200	0.66	3.61	5.46
300	0.51	2.56	0.04
400	0.25*	45.84*	19.49*

*Estimado por extrapolación de los resultados experimentales.

Tabla 3. Resultados sensibilidad de malla para la monocelda ElectroChem flujo paralelo (antes de validación)

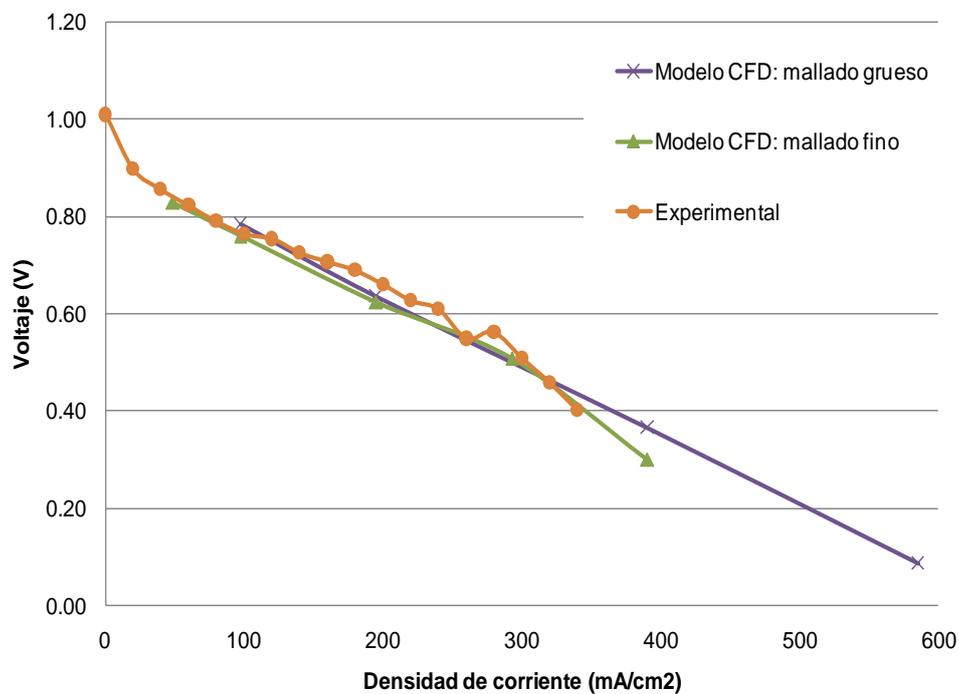


Figura 20. Resultados sensibilidad de malla para la monocelda ElectroChem flujo paralelo (antes de validación)

Los datos de la Tabla 2 muestran que el refinamiento de la malla se ha realizado fundamentalmente en los espesores de las diferentes capas de membrana, electrodos y GDL.

Es interesante comprobar que algunos de los modelos CFD analizaos en el estado del arte, donde se han utilizado capacidades de computación de altas prestaciones, como en el artículo de Wang y Wang [121] donde se utiliza un mallado de 23.5 millones de elementos, se resuelve el espesor de los electrodos y GDL con únicamente 5 y 8 elementos respectivamente. Sin embargo, los resultados mostrados en la Figura 20 para los mallados descritos en la Tabla 2 indican que mínimamente se deberían utilizar 9 y 15 elementos respectivamente.

En las figuras siguientes (Figura 21, Figura 22) se muestran imágenes del mallado definitivo que se ha utilizado en el modelado de la monocelda con placa paralelo, en vista general y de detalle de la MEA y GDL.

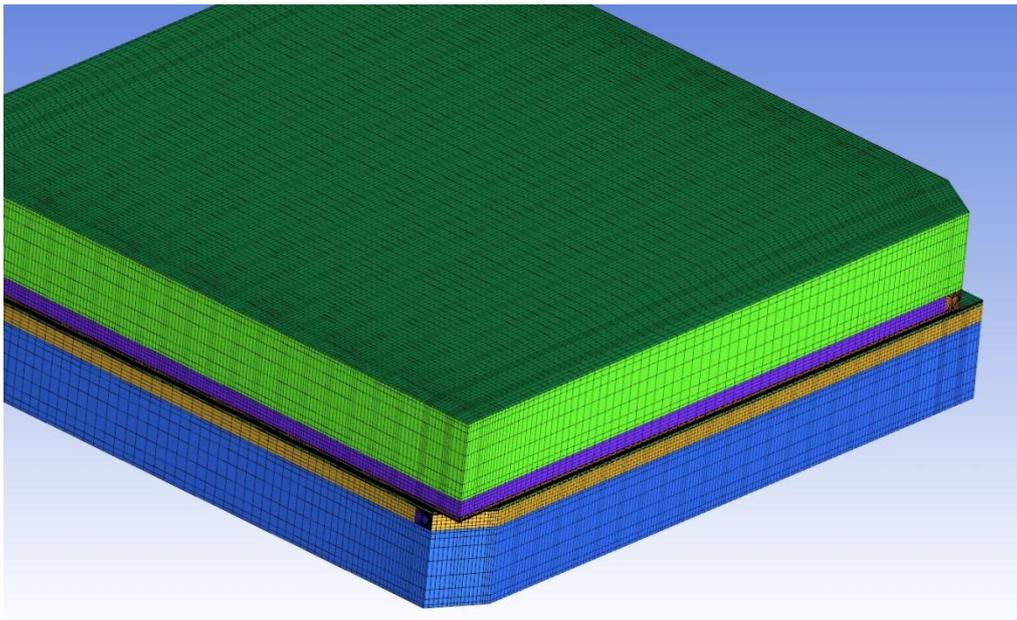


Figura 21. Imagen general mallado definitivo ElectroChem flujo paralelo.

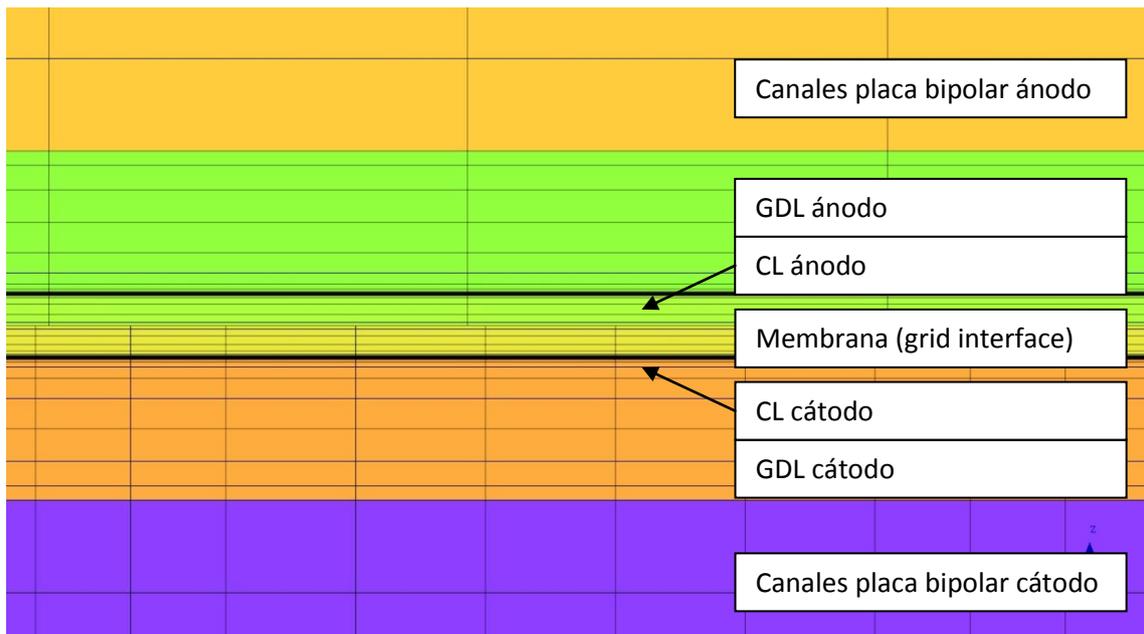


Figura 22. Mallado definitivo ElectroChem flujo paralelo, detalle MEA.

4.2.2.2 Mallado placa serpentín

El mallado de la monocelda con placa bipolar con flujo en serpentín se ha realizado siguiendo la metodología anterior, ajustando el número de elementos en las diferentes capas de la MEA y GDL según lo establecido en el análisis de sensibilidad de malla realizado anteriormente. De esta forma se han obtenido las características del mallado que se presentan en la Tabla 4:

Placa serpentín	Mallado
N elementos total	2 800 000
N elementos total placa bipolar*	320 000
N elementos placa bipolar (altura)	16
N elementos placa bipolar (plano)	75 x 75
N elementos total canales*	88 000
N elementos canales (sección)	5 x 4
N elementos canales (longitud)	75
N elementos total GDL*	320 000
N elementos espesor GDL	11
N elementos total capa catalítica*	265 000
N elementos espesor capa catalítica	9
N elementos total membrana*	175 000
N elementos espesor membrana	15
Ángulo mínimo	89
Aspect Ratio máximo	1460

* En parte anódica o catódica (idénticas por simetría)

Tabla 4. Características del mallado para ElectroChem flujo serpentín.

En las figuras siguientes (Figura 23, Figura 24) se muestran varias vistas del mallado de la monocelda con placa serpentín.

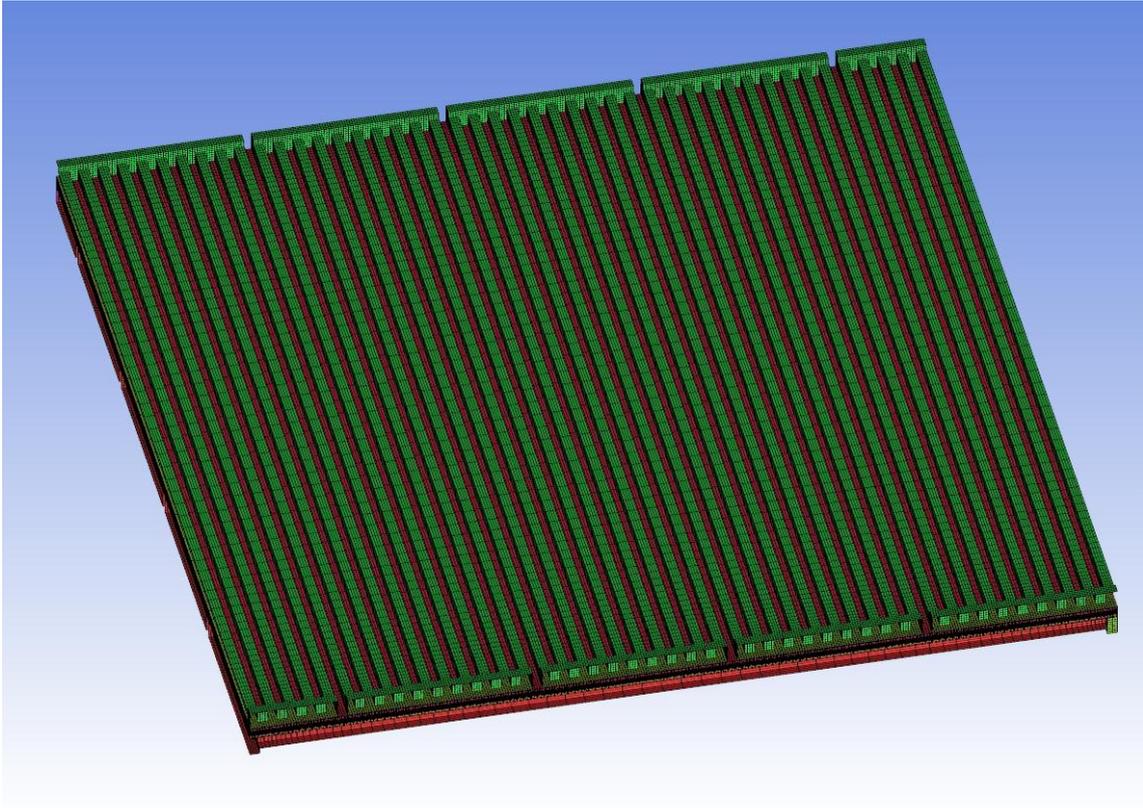


Figura 23. Vista general del mallado definitivo para ElectroChem flujo serpentin.

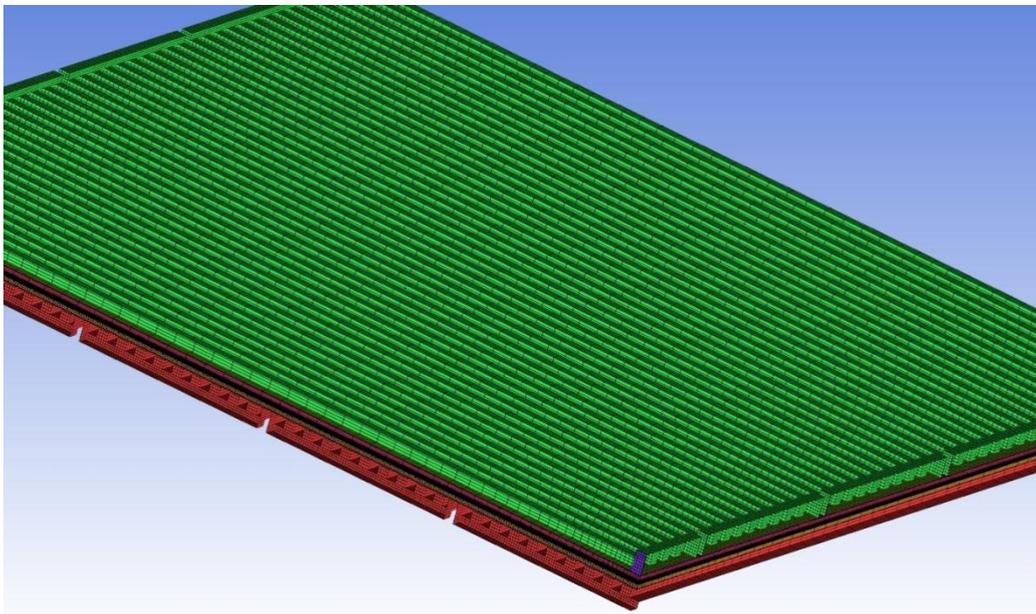


Figura 24. Vista general del mallado definitivo para ElectroChem flujo serpentin.

4.2.2.3 Consideraciones particulares para el mallado de las monoceldas

En la generación de los mallados se han tomado varias consideraciones que se detallan a continuación.

- Mallado no conforme:

Las placas bipolares de ánodo y cátodo pueden estar dispuestas de forma que los flujos de gases se encuentren a isocorriente, en flujo cruzado o a contracorriente. Esto tiene importancia en el funcionamiento y rendimiento final de la pila [55]. En el caso de las monoceldas analizadas, el flujo es cruzado. Según la metodología de generación de geometría y malla expuesta en la sección 4.2.1, se realiza el modelo para la parte anódica y se replica para la parte catódica, rotando 90° la parte catódica con objeto de reproducir la disposición de las placas en flujo cruzado. Por ello, los elementos a ambos lados del plano medio de la membrana no coinciden uno a uno, por lo que se debe implementar una conectividad numérica en el código, de forma que exista una continuidad en el transporte de las variables. Este se realiza como parte del pre-procesado del modelo, y se denomina mallado no conforme.

En las primeras pruebas con mallado no conforme se encontraron una serie de problemas de convergencia y valores de los resultados en la interfaz. Estos valores fuera del rango físico se localizaban exactamente en la interfaz lo que indicaba claramente que los problemas de convergencia se debían al mallado no-conforme. Un análisis del mallado a ambos lados de la interfaz reveló que la relación entre los tamaños de los elementos a ambos lados de la interfaz era localmente muy elevado, con valores de hasta 25:1, lo que se identificó como la causa probable del problema.

Posteriormente se generaron otros mallados (Tabla 2) donde se solucionó esta situación aumentando el número de elementos en la dirección longitudinal del canal de 40 a 80, reduciéndose por tanto la relación de tamaño de elementos entre el mallado a ambos lados de la interfaz hasta valores de 10:1.

Mediante esta metodología se solucionaron las dificultades asociadas al mallado no-conforme de las monoceldas, a pesar de un coste mayor de computación debido al mayor número de elementos en la malla.

- Relación de aspecto de los elementos del mallado:

A pesar de trabajar con 80 elementos en la dirección longitudinal del canal, los elementos presentan una elevada relación de aspecto (dimensión mayor / dimensión menor) debido a la geometría del canal. Elementos de elevada relación de aspecto pueden provocar dificultades de convergencia o imprecisión en los resultados en el solver estándar de simple precisión [161]. En casos extremos de elementos de elevada

relación de aspecto se recomienda utilizar el solver de doble precisión, lo que tiene asociadas unas mayores necesidades de potencia de cálculo en términos de RAM y CPU, que pueden suponer hasta un factor 2. La máxima relación de aspecto de los elementos del mallado actual es 2500. Se podría disminuir aumentando el número de elementos en la dirección axial, pero esto conllevaría un mallado de muchos más elementos que llegaría a suponer una necesidad de computación prohibitiva, que sin embargo no sería estrictamente necesaria ya que los gradientes de las variables en la dirección longitudinal de los canales no son elevados. Por ello se intenta mantener el número de elementos en dirección longitudinal tan bajo como sea posible.

Para cuantificar el efecto de la elevada relación de aspecto de los elementos se ha realizado una serie de pruebas con la monocelda paralelo, utilizando el solver de simple y doble precisión, y monitorizando los resultados. En ambos casos la convergencia es correcta y el análisis de los resultados indica que no existe un efecto de la precisión del solver en los resultados de la monocelda, como se aprecia en la Figura 25. De esta forma se comprueba que para la simulación de las monoceldas con los mallados generados se puede utilizar el solver de simple precisión, disminuyendo por tanto las necesidades de potencia de cálculo.

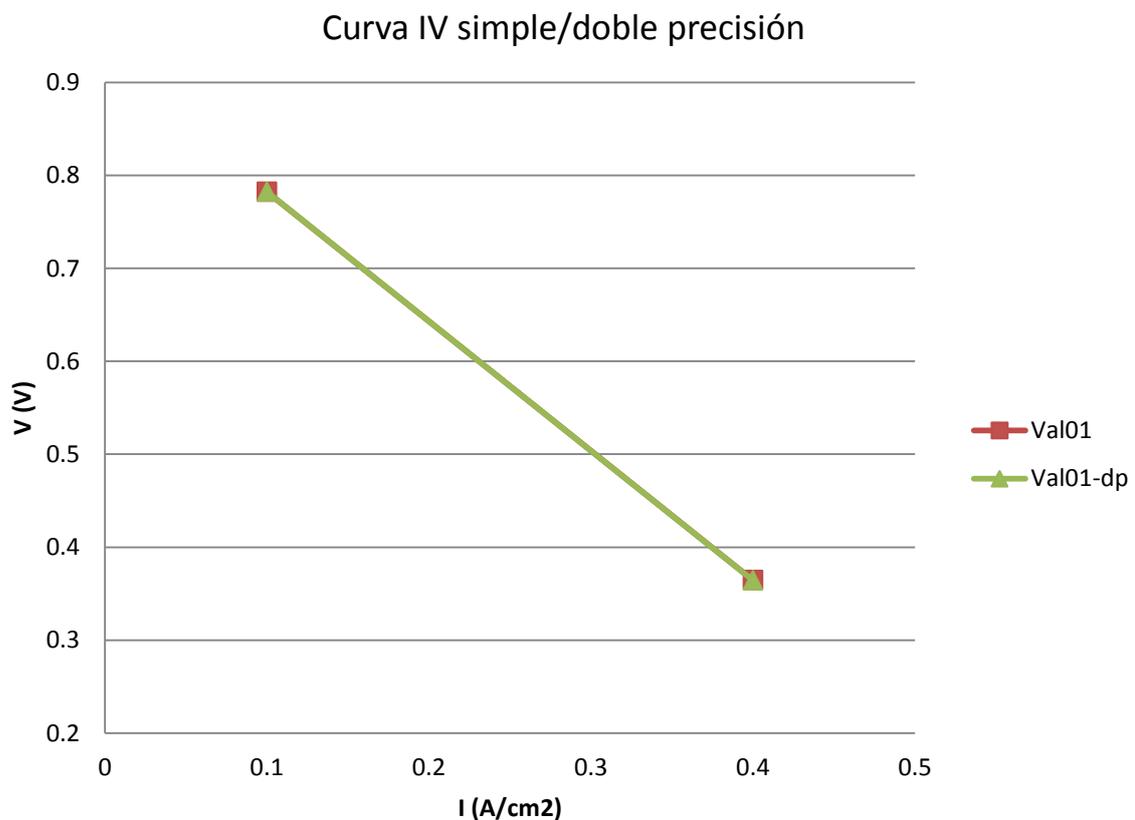


Figura 25. Resultados curvas IV para ElectroChem flujo paralelo: solver de simple precisión (Val01) vs. solver doble precisión (Val01-dp).

4.2.2.3 Guía de buenas prácticas para la generación del mallado

A partir del trabajo realizado se han podido obtener una serie de reglas generales de buenas prácticas relativas a la generación del mallado para monoceldas, que se pretende recopilar y asentar para su correcta utilización. Estas guías generales son:

- La sección de los canales debe resolverse con un mínimo de 5x5 elementos.
- La longitud de los canales debe resolverse con un mínimo de 40 elementos. Si se ha de utilizar mallado no-conforme con objeto de analizar configuraciones de placas bipolares en flujo cruzado el número mínimo de elementos para resolver la longitud de los canales es de 80.
- El espesor de cada capa de la MEA debe resolverse con un mínimo de 10 elementos.
- Para este tipo de mallado se ha comprobado que es posible utilizar el solver de simple precisión sin pérdida de convergencia o precisión en los resultados con elementos de hasta relación de aspecto 2500.

Estas consideraciones son válidas para monoceldas de tamaño similar a las analizadas en la presente tesis doctoral, es decir, de 49 cm².

Como se ha mencionado anteriormente, este tipo de guías se han desarrollado para varios tipos de aplicaciones con objeto de asegurar la calidad de los resultados CFD [167, 168]. Sin embargo, este tipo de iniciativas no se ha llegado a implementar todavía de una forma generalizada en pilas de combustible. Esto constituye un punto de trabajo futuro y una necesidad para el modelado CFD de pilas de combustible.

4.3 Metodología de generación del modelo físico

El modelo de pilas de combustible implementado en ANSYS-FLUENT está basado en el modelo teórico de membrana de Zawodzinski-Springer-Gottesfeld [33] que establece una serie de correlaciones semi-empíricas (detalladas en la sección 3.2.8 Formación de agua líquida y propiedades de la membrana) válidas para membranas de Nafion®.

Las ecuaciones en las que se basa el modelo contienen una serie de parámetros y constantes que determinan el resultado final de la simulación. La correcta selección de los valores de estos parámetros es por lo tanto fundamental para la correcta simulación de las monoceldas, de forma que los resultados sean precisos a nivel cuantitativo. Algunos de estos parámetros son conocidos (por ejemplo por las especificaciones técnicas del fabricante) mientras que otros son desconocidos y deben ser estimados o bien determinarlos experimentalmente. En cualquier caso, la validación experimental de los resultados CFD es un requisito decisivo para el desarrollo de los modelos.

La generación del modelo físico implica por tanto las siguientes etapas:

- Generación de un mallado correcto para la simulación. Esta fase fundamental para asegurar la exactitud de los resultados se ha detallado en la sección anterior.
- Utilización de los modelos implementados en el código comercial ANSYS FLUENT.
- Determinación de los valores de los parámetros y constantes de los modelos con la mayor exactitud.
- Definición de las condiciones de contorno correspondientes a cada punto de operación de la celda.
- Ejecución del solver iterativo hasta la convergencia de la solución.

4.3.1 Modelos implementados en ANSYS FLUENT

Los modelos generales y sus ecuaciones se han descrito en el apartado 3.2 Fenómenos y ecuaciones que gobiernan el funcionamiento de las pilas de combustible tipo PEM. Se listan de nuevo a continuación para la completitud del presente apartado.

- Cinética de reacción según ecuación de Butler-Volmer.
- Transporte de agua en la membrana y flujo multifásico en GDL y canales.
- Calor de reacción: implementado únicamente en el cátodo ya que la entalpía de oxidación del hidrógeno es mínima.
- Calor por efecto Joule.
- Caída de voltaje según ley de Ohm.
- Distribución de presiones en capas porosas según ley de Darcy.

En la aplicación de estos se asumen determinadas hipótesis que se detallan a continuación:

- Estado estacionario. Se asume régimen permanente en el funcionamiento de la pila de combustible, por lo que todos los términos transitorios del modelo se anulan y las variables no dependen del tiempo.
 - Efectos despreciables de la gravedad sobre el funcionamiento de la pila de combustible.
 - Flujo Laminar. Para las dimensiones de anchura y profundidad de los canales de las placas bipolares y con el rango típico de velocidades de trabajo, se obtiene siempre un número de Reynolds inferior a 2300, con lo que en todo momento el flujo es laminar [49, 57, 68, 70].
 - Los gases reactantes se tratan como gas ideal. El rango de temperaturas y presiones de trabajo en la pila de combustible permiten calcular las propiedades de los gases utilizando hipótesis de gas ideal sin errores significativos.
-

4.3.2 Determinación de los parámetros y constantes de los modelos

Esta etapa es fundamental para asegurar la validez de los resultados numéricos, tal como se ha comentado anteriormente. Por lo tanto, una parte relevante de la investigación realizada en la presente tesis doctoral se centra en desarrollar una metodología para la determinación correcta de los parámetros y constantes de los modelos. Los datos que se requieren para el modelado se pueden clasificar atendiendo al tipo de fenómenos físico-químicos involucrados, de forma que el modelo requiere información acerca de:

- La electroquímica de las reacciones (HOR, ORR).
- Las propiedades de los materiales.
- Los fenómenos de transporte de materia y calor.
- La geometría de los elementos de las monoceldas.
- Requerimientos adicionales, en particular relativos al método CFD (tipo de mallado, número de elementos necesarios, etc.)
- Relativos a las condiciones de operación.

Por otra parte, resulta de interés para la presente tesis doctoral la clasificación de los parámetros atendiendo a la forma de determinarlos. De forma general, los parámetros de los que dependen los resultados de la simulación numérica se agrupan en:

- Datos proporcionados por los fabricantes.
 - Parámetros determinados a partir de la información encontrada en la literatura en forma de medidas experimentales, correlaciones, u otros modelos.
 - Parámetros determinados experimentalmente en banco de ensayos mediante diferentes técnicas experimentales.
 - Parámetros de valor desconocido, y que por lo tanto deben utilizarse como parámetros de calibración para ajustar los resultados numéricos con los experimentales. Como se verá más adelante, dadas las aportaciones de la presente tesis doctoral se ha reducido a un único parámetro.
 - Los parámetros relacionados con las técnicas CFD. Se han determinado mediante las guías de buenas prácticas presentadas en la sección 4.2.2 Mallado computacional.
 - Los datos relativos a las condiciones de operación vienen determinados por la propia definición de estas condiciones (caudales de reactantes y grado de humidificación, presión y temperatura de operación, concentración de reactantes, intensidad demandada). Estos datos se detallan en la sección 4.3.3 Definición de condiciones de operación (condiciones de contorno).
-

En esta sección se van a desarrollar los cuatro primeros tipos de parámetros. Estos son:

- Propiedades de los materiales: densidad, conductividad térmica y conductividad eléctrica. Todas las simulaciones se han realizado en estado estacionario, por lo que la determinación del calor específico de los materiales no es necesaria en el modelo. Las propiedades citadas anteriormente se requieren para todos los materiales involucrados en los diferentes elementos de la monocelda:
 - Placa bipolar (grafito)
 - Material GDL
 - Material capas catalíticas ánodo y cátodo
 - Material Membrana (Nafion-117)

- Parámetros y constantes de los modelos de pilas de combustible tipo PEM:
 - Parámetros electroquímicos y de transporte:
 - Voltaje a circuito abierto
 - Densidad de corriente de intercambio de referencia (reference exchange current density). j_{an}^{ref} en ec. (9) y j_{cat}^{ref} en ec. (10).
 - Exponente de concentración. γ en ec. (9) y ec. (10).
 - Coeficiente de transferencia de carga α_{an} y α_{cat} en ec. (9) y ec. (10).
 - Difusividad de los gases
 - Exponente de bloqueo de poros por saturación. r_s en ec. (37)
 - Propiedades de la GDL
 - Porosidad
 - Permeabilidad. α en ec. (20)
 - Angulo de contacto agua/gas/sólido. θ_c en ec. (28).
 - Propiedades de la capa catalítica
 - Porosidad
 - Permeabilidad. α en ec. (20)
 - Relación Superficie-Volumen del catalizador.
 - Angulo de contacto agua/gas/sólido. θ_c en ec. (28).
 - Propiedades de la membrana
 - Peso equivalente

Estos datos y parámetros se presentan en la Tabla 5, donde la columna Fuente indica cómo se han determinado.

Descripción del parámetro	Unidades	Valor	Fuente
Propiedades de los materiales			
Placa Bipolar			
Material: grafito isótropo			Fabricante
Densidad	kg/m ³	1990	Fabricante
Conductividad térmica	W/mK	120	Fabricante
Conductividad eléctrica	1/Ω m	9.26e+4	Fabricante
Resistencia de contacto BP paralelo-GDL	Ω m ²	4.56e-6	Experimental
Resistencia de contacto BP serpentín-GDL	Ω m ²	3.52e-7	Experimental
GDL			
Densidad	kg/m ³	321.5	Fabricante
Conductividad térmica	W/mK	0.3	[118], [124]
Conductividad eléctrica	1/ Ω m	280	Fabricante
Porosidad	-	0.82	Fabricante
Coefficiente resistencia viscosa H ₂	1/m ²	1.0e+12	[118], Fabricante
Coefficiente resistencia viscosa O ₂	1/m ²	2.86e+12	[118], Fabricante
Ángulo contacto G/L/S	Grados	110	[64, 169]
Capa catalítica (electrodos)			
Densidad	kg/m ³	321.5	*
Conductividad térmica	W/mK	0.3	*
Conductividad eléctrica	1/ Ω m	280	*
Porosidad	-	0.82	*
Coefficiente resistencia viscosa H ₂	1/m ²	1.0e+12	*
Coefficiente resistencia viscosa O ₂	1/m ²	2.86e+12	*
Ángulo contacto G/L/S	Grados	110	*
Relación superficie-volumen catalizador	1/m ²	1.25e+7	[161]
Espesor ánodo	μm	6.0	Fabricante
Espesor cátodo	μm	12.0	Fabricante
Membrana			
Densidad	kg/m ³	1980	Fabricante
Conductividad térmica	W/mK	0.13	[124]
Conductividad eléctrica	1/ Ω m	Correlación	[33]
Peso equivalente	kg/kmol	1100	[170]
Espesor	μm	175	Fabricante

Parámetros cinéticos y de transporte			
Voltaje circuito abierto	V	0.98	Experimental
Densidad de corriente referencia ánodo	$\mu\text{A}/\text{cm}^2$ Pt	448e+5	Calibración ^(a)
Densidad de corriente referencia cátodo	$\mu\text{A}/\text{cm}^2$ Pt	448	Calibración
Exponente concentración ánodo	-	0.5	[171]
Coefficiente transferencia de carga ánodo	-	1	Experimental ^(a)
Exponente concentración cátodo	-	1	[140, 142, 143, 172]
Coefficiente transferencia de carga cátodo	-	1	Experimental
Difusividad H ₂	m ² /s	8.0e-5	[173]
Difusividad O ₂	m ² /s	2.0e-5	[173]
Difusividad H ₂ O	m ² /s	5.0e-5	[173]
Exponente bloqueo de poros	-	2.0	[64]

(*) Datos desconocidos. Debido a las características de las capas catalíticas, sus propiedades se asumen iguales a las de la GDL. Esta hipótesis introduce un error mínimo debido al muy bajo espesor de las capas catalíticas.

(a) Estimado a partir de los resultados experimentales para el cátodo. Debido a que la reacción del cátodo es la controlante en la cinética electroquímica de la celda (la cinética del ánodo es unos seis órdenes de magnitud más rápida [39]), la estimación de este parámetro puede realizarse sin errores significativos en los resultados finales.

Tabla 5. Datos y propiedades modelo de monocelda.

A continuación se detallan las características principales de los parámetros más relevantes:

- Resistencia de contacto placa bipolar-GDL

Como se expuso en el estado del arte, es un parámetro importante en el funcionamiento de la pila de combustible, y que sin embargo no ha recibido atención en el desarrollo de los modelos computacionales hasta la fecha. El modelo desarrollado en la presente tesis doctoral ha paliado esta carencia, habiéndose determinado el valor de la resistencia de contacto experimentalmente para la placa bipolar de flujo paralelo y de flujo serpentin, para las condiciones particulares de par de apriete. La determinación de esta resistencia y los valores calculados se expone en la sección 5.5.2 Medida de la resistencia de contacto BP-GDL.

- Coeficientes de resistencia viscosa en GDL

La hoja de especificaciones técnicas de SGL Group para la GDL Sigracet 10CC especifica una permeabilidad del aire de $1.45 \text{ cm}^3/(\text{cm}^2 \text{ s})$, con unas condiciones de ensayo de 304 Pa de diferencia de presión. Aplicando la ley de Darcy (ec. (20)), la permeabilidad κ se puede calcular como:

$$\kappa = \mu VL / \Delta P \quad (45)$$

Donde μ es la viscosidad del reactante, V es la velocidad, L el espesor del medio, y ΔP la diferencia de presión aplicada. A partir del dato de $1.45 \text{ cm}^3/(\text{cm}^2 \text{ s})$ para el aire y las condiciones del ensayo, se determina un coeficiente de resistencia viscosa para el aire ($1/\alpha$) de $2.86 \times 10^{12} \text{ m}^{-2}$. A partir de este valor y corrigiendo la viscosidad con la del hidrógeno se ha estimado un valor del coeficiente de resistencia viscosa para el hidrógeno ($1/\alpha$) de $1.00 \times 10^{12} \text{ m}^{-2}$.

- Ángulo de contacto de la interfase G/L/S en la GDL

El ángulo de contacto agua/gas/sólido (θ_c en ec. (28)) influye en las fuerzas de capilaridad que constituyen la fuerza impulsora del transporte de agua líquida en electrodo y GDL del cátodo. El carácter hidrófilo o hidrófobo de la superficie es la que gobierna el ángulo de contacto. La GDL contiene un porcentaje de PTFE (teflón) con objeto de aumentar el carácter hidrófobo del material y contribuir a la evacuación de agua líquida desde el cátodo y GDL hasta los canales de la placa bipolar. Para la determinación del ángulo de contacto se ha utilizado la correlación empírica desarrollada por Kumbur et al. [169]:

$$\sigma \cos \theta_c = 0.0006 \times \% PTFE - 0.0274 \quad (46)$$

Donde σ es la tensión superficial en la interfase líquido-gas (agua-aire). Para un contenido en PTFE del 10% según especificaciones del fabricante y un valor de σ de 0.072 N/m , el valor del ángulo de contacto es de 110° .

- Relación superficie-volumen del catalizador

Este parámetro relaciona la superficie de catalizador por unidad de volumen del electrodo. Se denomina también como área activa electroquímica (ECSA o Electrochemical Active Surface Area), y se suele determinar experimentalmente mediante voltametría cíclica (CV) [58]. Sin embargo no se dispone de un equipo experimental de este tipo por lo que el parámetro se ha determinado a partir de la expresión [161, 174]:

$$a_c = 4\pi r^2 \left[\frac{m_{Pt} / \delta}{\rho \frac{4}{3} \pi r^3} \right] u_{Pt} \quad (47)$$

Donde a_c es la relación superficie-volumen del catalizador, r es el radio de la partícula de catalizador (se asume 5 nm por ser un valor característico del estado actual de la tecnología), m_{Pt} es la carga de platino, δ es el espesor del cátodo, ρ la densidad del catalizador, y u_{Pt} es la eficiencia del catalizador o el factor de utilización del catalizador. Todos los parámetros de la ecuación son conocidos excepto el factor de utilización u_{Pt} . Un valor inicial se ha estimado en

0.5, lo que es un valor conservador para el estado actual de la tecnología en 2010, donde valores típicos de 0.75-0.85 se reportan en la literatura [172, 174]. Tecnologías anteriores a 2000 alcanzaban valores en el rango 0.1-0.4. La estimación del parámetro u_{Pt} es una fuente de incertidumbre, por lo que se han realizado simulaciones para diferentes valores de u_{Pt} en el rango 0.5-0.7. Los resultados en la curva de polarización no se han modificado apreciablemente por lo que el modelo desarrollado incluye un factor de utilización u_{Pt} de 0.5, lo que implica un valor de la relación superficie-volumen del catalizador $a_c = 1.25e7 \text{ m}^2/\text{m}^3$ para ánodo y cátodo. El espesor d es de $6 \text{ }\mu\text{m}$ para ánodo y $12 \text{ }\mu\text{m}$ para cátodo, pero la carga de catalizador m_{Pt} es de $3 \text{ mgr}/\text{cm}^2$ para ánodo y $6 \text{ mgr}/\text{cm}^2$ para cátodo, por lo que el valor final de a_c es idéntico para ánodo y cátodo.

- Voltaje circuito abierto

Se ha determinado experimentalmente operando la monocelda sin activar la carga electrónica, siguiendo los procedimientos descritos en el documento FCTESTNET [175].

- Densidad de corriente de referencia

La densidad de corriente de referencia de los electrodos (reference exchange current density), j_{an}^{ref} en ec. (9) y j_{cat}^{ref} en ec. (10), es el único parámetro que no ha podido ser determinado con precisión, por lo que se ha utilizado como parámetro de ajuste para la calibración de los modelos.

- Exponente de concentración

El exponente de concentración γ en ec. (9) y ec. (10) ha sido determinado a partir de los datos encontrados en la literatura para las reacciones electroquímicas involucradas [140, 142, 143, 172].

- Coeficiente de transferencia de carga

El coeficiente de transferencia de carga α_{an} y α_{cat} en ec. (9) y ec. (10) es un parámetro fundamental en las reacciones electroquímicas de los electrodos. El parámetro se ha determinado para el cátodo mediante procedimientos experimentales (sección 5.5.4.2 Cálculo del coeficiente de transferencia (charge transfer coefficient)). El valor del coeficiente de transferencia de carga del ánodo α_{an} se ha asumido igual al del cátodo. A pesar de que los valores puedan ser diferentes ya que las reacciones son diferentes, la cinética de la reacción del ánodo es tan rápida en comparación con la del cátodo [39] (en especial para operación con H_2 puro como es el caso de las celdas analizadas en la presente tesis doctoral) que la influencia del valor de α_{an} sobre los resultados finales no es significativa.

- Difusividades de los reactantes y productos

Las difusividades de los gases se han determinado a partir de tablas de propiedades de transporte [173].

- Exponente de bloqueo de poros

El exponente r_s en la ec. (37) controla la dependencia de las difusividades con el término $(1-s)$. El valor del exponente se ha determinado a partir del trabajo de Nam y Kaviany [64], con un valor 2.0.

Del listado de parámetros de la Tabla 5 se observa que los datos que no son conocidos a partir de las especificaciones técnicas de los materiales o del fabricante, o bien a partir de correlaciones disponibles en la literatura, se reducen a:

- Resistencia de contacto placa bipolar-GDL.
- Voltaje a circuito abierto.
- Coeficiente de transferencia de carga.
- Densidad de corriente de intercambio de referencia (reference exchange current density).

Todos estos parámetros se han determinado experimentalmente, excepto la densidad de corriente de intercambio de referencia (reference exchange current density), que se ha utilizado como parámetro de ajuste para la calibración del modelo. Cabe destacar que este parámetro se podría determinar en teoría a partir de los diagramas de Tafel según se ha expuesto en la sección 3.4 Métodos experimentales de caracterización de pilas de combustible tipo PEM, a partir de la ecuación (32). Sin embargo, es conocido que la precisión de estos resultados experimentales no es aceptable [38]. Por esta razón se ha decidido mantener este parámetro como parámetro de ajuste y calibración.

Se debe destacar el hecho de que debido a la metodología desarrollada, es un único parámetro el que queda sin determinar. Este parámetro está relacionado con el electrodo, por lo que siempre que se utilice el mismo electrodo el parámetro presenta un único valor. Por lo tanto, una vez ajustado este parámetro debe ser válido para toda condición de operación y diseños de placa bipolar. La validación de los resultados numéricos obtenidos con el modelo se presenta en el capítulo 5 de la presente tesis doctoral.

El valor final obtenido para este parámetro es de $448 \mu\text{A}/\text{cm}^2_{\text{Pt}}$, que se encuentra dentro del rango de valores determinados por otros investigadores para electrodos con similar carga de catalizador [176].

En los modelos presentados en el capítulo del estado del arte son varios los parámetros de ajuste que se manejan (por ejemplo en Berg et al. [177] se toman cuatro parámetros de ajuste), utilizándose con frecuencia datos de otros trabajos que

normalmente se obtienen o estiman para otros materiales, electrodos, etc., como ocurre en los trabajos de Hu et al. [107], Meng [178] o Natarajan y Nguyen [179]. Esto limita la validez física de los valores de los parámetros tomados. Incluso se han desarrollado metodologías para la determinación de estos parámetros de ajuste [180, 181], entre otros en base a mínimos cuadrados [182], lo que claramente limita la validez física del valor de los parámetros.

4.3.3 Definición de condiciones de operación (condiciones de contorno)

Una vez establecidos los modelos con todas sus constantes y parámetros se deben definir las condiciones de contorno que van a determinar el punto de operación de la celda. Las condiciones de contorno del modelo desarrollado se corresponden con las condiciones de operación de la pila de combustible real.

Las condiciones de contorno a especificar son las siguientes:

- Condiciones de los gases a la entrada del ánodo: flujo másico, temperatura, fracciones másicas de los gases (H_2 , O_2 , H_2O , N_2).
- Condiciones de los gases a la entrada del cátodo: flujo másico, temperatura, fracciones másicas de los gases (H_2 , O_2 , H_2O , N_2).
- Condiciones de los gases a la salida: presión de los gases.
- Superficie terminal ánodo: temperatura o flujo de calor, y voltaje.
- Superficie terminal cátodo: temperatura o flujo de calor, y voltaje o densidad de corriente.
- Superficies laterales de la celda: temperatura o flujo de calor.

La definición de estas condiciones de contorno se muestra en un esquema en la Figura 26.

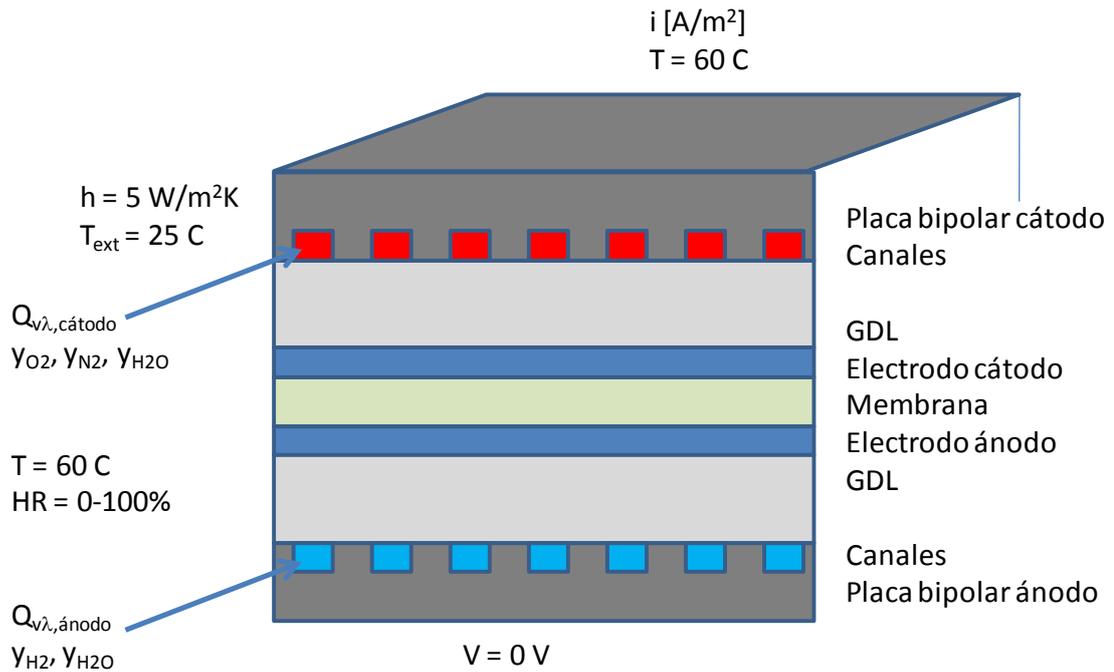


Figura 26. Esquema de la definición de las condiciones de contorno en la simulación.

Con objeto de reproducir el modo de operación del banco de ensayos, en las condiciones de contorno se especifica la intensidad de trabajo de la monocelda y el voltaje para cada punto de operación es resultado de la simulación.

Para cada una de las condiciones de operación se debe determinar la curva de polarización I-V de la monocelda. Para ello se realizan varias simulaciones, cada una de ellas para un valor de intensidad de corriente.

- **Definición de caudales de reactivos**

En cada punto de la curva definido por su densidad de corriente se trabaja con un flujo volumétrico de reactivos calculado según la ecuación de Faraday (6), que en su forma alternativa que aplicada en bancos de ensayos es:

$$Q_{v,\lambda} = [1 / (nF) V_m y_i] N I \lambda \tag{48}$$

Donde $Q_{v,\lambda}$ es el flujo volumétrico de reactante (en ml_N/min en base seca) para un factor estequiométrico λ , n es el número de electrones intercambiados en la reacción electroquímica, F es la constante de Faraday = 96485 A s / mol , V_m es el volumen molar

de gas ideal en condiciones STP, $V_m = RT/P = 22.414$ l/mol, y_i es la fracción másica de reactante en la corriente de gases, N es el número de celdas en el stack, I es la intensidad de corriente (A), y λ es el factor estequiométrico o ratio de flujo de gases utilizado con respecto al necesario para mantener la intensidad de corriente.

Las propiedades de los reactantes se listan en la siguiente tabla:

Reactante	M_w [g/mol]	n	ρ [kg/m ³]
H ₂	2.02	2	0.0899
O ₂	32.0	4	1.43
Aire	28.8	4	1.29

Tabla 6. Propiedades de los gases utilizados como combustible y oxidante.

Aplicando la ecuación (48) se obtienen los flujos volumétricos de reactante para cada condición de operación (intensidad y factor estequiométrico), listados en la Tabla 7. En todo momento $N = 1$ ya que el sistema modelado es una monocelda.

Reactante	$Q_{v,\lambda}$ [mlN/min]
H ₂	$6.97 \cdot I \cdot \lambda$
O ₂	$3.49 \cdot I \cdot \lambda$
Aire	$3.49/0.209 \cdot I \cdot \lambda = 16.7 \cdot I \cdot \lambda$

Tabla 7. Flujos volumétricos de los reactantes.

A los flujos de reactantes anteriormente definidos se añade el caudal de vapor de agua necesario para las condiciones de humidificación requeridas. La humedad relativa a la entrada de ánodo y cátodo es uno de los parámetros que se controlan en la operación experimental de la pila y en las simulaciones, y que tienen una influencia relevante en el equilibrio del contenido en agua de la celda como se ha comentado en la sección 3.1 Procesos asociados al funcionamiento de pilas de combustible tipo PEM. Es posible trabajar con gases secos o humidificar los gases reactantes hasta el 100%. El cálculo del contenido en vapor de agua en los gases se realiza mediante psicrometría.

- **Definición de presión y temperatura de operación**

La presión y temperatura de operación se definen en función de las recomendaciones del fabricante. Para las monoceldas analizadas se trabaja con presión 4 bar (absoluta) y 60 °C. Esta temperatura se ha definido en las superficies de las placas terminales y en las corrientes de gases de entrada. La presión se define en la salida de ánodo y cátodo.

Como complemento a las condiciones de temperatura, en las paredes laterales de la monocelda se define una condición de transferencia de calor por convección, con un coeficiente de convección de 5 W/m²K y una temperatura ambiente de 25 °C.

- **Definición de voltaje y densidad de corriente**

Para cada punto de operación se define en la superficie del terminal del cátodo la densidad de corriente, y el nivel de potencial se establece en 0.0 V en la superficie del terminal del ánodo. De esta forma, el voltaje suministrado por la monocelda es resultado de la simulación. Esta configuración de condiciones de contorno reproduce la operación del banco de ensayos experimental, donde la carga electrónica demanda una intensidad de la pila y como resultado se genera un voltaje en la monocelda.

La Tabla 8 presenta a modo de cuadro resumen las condiciones de operación de la monocelda:

Diseño BP		Flujo paralelo/serpentín quintuple
Disposición BP		Flujo cruzado
Material BP		Grafito isótropo
Área activa MEA	cm ²	49
Catalizador ánodo	mgr Pt/cm ²	0.3
Catalizador cátodo	mgr Pt/cm ²	0.6
GDL material		SGL Sigracet 10CC (10%PTFE)
Membrana		Nafion-117
Gas ánodo		H ₂ seco/humidificado
Gas cátodo		Aire/O ₂ seco/humidificado
HR ánodo	%	0-100 %
HR cátodo	%	0-100 %
λ ánodo		3.5-2.0
λ cátodo		1.5-10.0
Temperatura	C	60
Presión	bar(a)	4.0

Tabla 8. Cuadro resumen de las condiciones de operación de la monocelda implementadas en la simulación.

4.4 Resolución de los modelos

La resolución de los modelos se realiza mediante un solver iterativo.

Como resultado de la simulación se obtiene en un primer momento el voltaje de la celda para cada punto de operación. Ejecutando varias simulaciones definiendo una serie de densidades de corriente se obtiene la curva de polarización I-V de la monocelda. Las curvas obtenidas se contrastarán posteriormente con los resultados experimentales medidos en banco de ensayos para las mismas condiciones de operación.

Además de obtener las curvas de polarización I-V de la monocelda, los resultados de las simulaciones CFD permitirán obtener información detallada de las diferentes variables de interés en la monocelda, tanto a nivel macroscópico como a nivel local: distribución de temperaturas, concentración de reactivos, gradientes de contenido en agua, etc. lo que aporta una información de alto interés para mejorar y optimizar el funcionamiento de la pila de combustible.

La correcta ejecución del solver requiere el conocimiento de los métodos numéricos que se gobiernan la convergencia de la solución. Se exponen a continuación algunos de los aspectos de interés para el desarrollo de la presente tesis doctoral:

- Orden de discretización de las ecuaciones:

Las ecuaciones en derivadas parciales se transforman a su forma algebraica mediante su discretización, para su posterior resolución en el solver iterativo. La discretización del término convectivo (en la ecuación (15)) resulta de particular interés para la solución final, ya que influye en la precisión de los resultados por medio de la difusión numérica [161]. Siempre se recomienda utilizar una discretización de segundo orden para obtener resultados finales, ya que la discretización de primer orden (tipo upwind), suele presentar mayor difusión numérica, en especial en mallados no ortogonales. Sin embargo, las pruebas realizadas en las simulaciones de las monoceldas han demostrado que las soluciones utilizando ambos esquemas de discretización no varían de forma apreciable, lo que ha sido demostrado también por otros investigadores como Wang [49]. Este hecho está relacionado con la ortogonalidad de los mallados hexaédricos y con la direccionalidad del flujo (por ejemplo en los canales de las placas bipolares). Debido a la igualdad de resultados se ha utilizado el esquema de primer orden por presentar una mayor robustez numérica.

- Convergencia:

La convergencia de la solución se determina fundamentalmente por tres métodos:

- valores de los residuales de las ecuaciones por debajo del criterio de convergencia.
- balances macroscópicos cerrados para las ecuaciones, asegurando que se cumplen los balances de materia, energía, y especies químicas con un nivel de error mínimo (<0.1%).
- Estabilidad de la solución, asegurando que las variables tanto de tipo macroscópico como a nivel local presentan valores estacionarios.

Para el caso de las monoceldas, las reacciones electroquímicas involucradas conllevan un consumo de reactantes y una generación de corriente, estando ambos fenómenos relacionados mediante la ecuación de Faraday (6). De esta forma, se realiza un chequeo adicional sobre la convergencia de la solución, de forma que se realiza una comprobación del siguiente modo:

- Se determina el consumo de oxígeno resultado de la simulación a partir del balance de materia del oxígeno entre entrada y salida del cátodo.
- Se calcula la corriente que generaría este consumo de oxígeno según la ley de Faraday:

$$I = \frac{\dot{m}nF}{M_{wO_2}} \quad (49)$$

- Este valor se compara con la integral de la densidad de corriente en el terminal del ánodo (ya que en el cátodo este valor está fijado por la condición de contorno), en la dirección normal a la superficie.
- Los resultados de la simulación se consideran definitivos en el momento en que se cumplen las condiciones anteriores.

Los modelos desarrollados se han validado contrastando los resultados de las simulaciones con medidas de ensayos experimentales. En el siguiente capítulo se presenta la descripción del dispositivo experimental, la metodología de validación, así como los resultados de la validación experimental realizada.

First fuel cell law: One cannot change only one parameter in a fuel cell—change of one parameter causes a change in at least two other parameters, and at least one of them has an opposite effect of the one expected to be seen.

F. Barbir en “PEM Fuel Cells: Theory and Practice”

5 VALIDACIÓN EXPERIMENTAL DEL MODELO DE LA MONOCELDA

Para la validación experimental de los modelos desarrollados de la monocelda es fundamental la realización de ensayos y caracterización de las monoceldas comerciales disponibles. Este trabajo experimental se ha llevado a cabo en las instalaciones del Centro de Experimentación de Arenosillo, Mazagón (Huelva) pertenecientes al INTA (Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial), en concreto en el Laboratorio de Sistemas de Energía Terrestre (LSET). El INTA es un organismo estatal vinculado al Ministerio de Defensa, con una amplia experiencia en el campo de la investigación de sistemas basados en hidrógeno y pilas de combustible.

5.1 Descripción del banco de ensayos para monoceldas

El INTA dispone en sus instalaciones de El Arenosillo, Huelva, de un banco de ensayos para pilas de combustible de hasta 500 W diseñado para monoceldas y pequeños stacks. El banco de ensayos está fabricado por FuelCon, Alemania, (www.fuelcon.com) y en concreto se trata del modelo CT-1000. El banco de ensayos consta de los siguientes elementos principales (Figura 27):

- Espacio físico y líneas de alimentación y descarga para la instalación e integración de una pila de combustible en el banco.
- Carga electrónica.
- Sistema de calefacción/refrigeración de la pila, con objeto de controlar su temperatura.
- Sistema de alimentación de gases y humidificación, con objeto de acondicionar los gases de entrada a la pila de combustible
- Sistema de adquisición de datos y control (hardware y software)

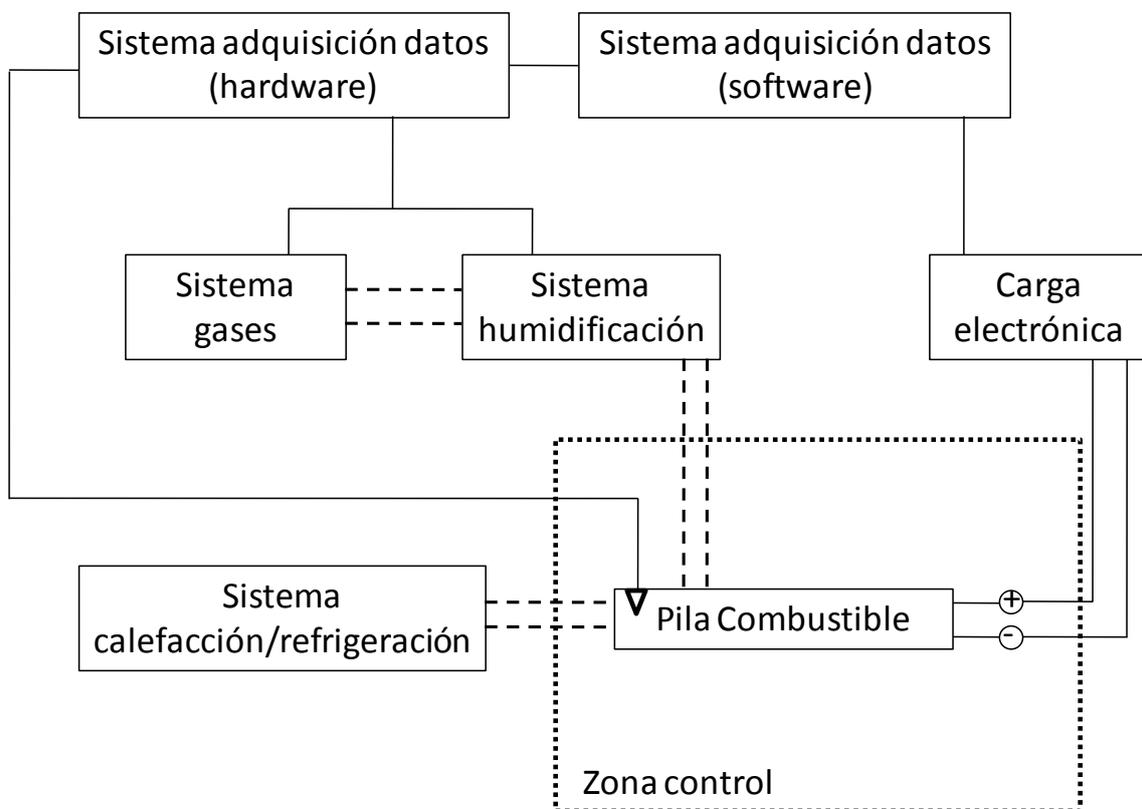


Figura 27. Elementos principales del banco de ensayos FuelCon

El esquema del sistema de control se detalla en la Figura 28. La carga electrónica puede operar en modo galvanostático o potencioestático.

- En modo galvanostático, la carga electrónica demanda una intensidad a la pila de combustible, y ésta la proporciona alcanzando un nivel de voltaje.
- En modo potencioestático, la carga electrónica establece, variando su resistencia, la diferencia de voltaje definida por el usuario, de forma que la pila de combustible opera con esta diferencia de potencial y proporcionando la intensidad correspondiente según su curva de polarización.

En el desarrollo del trabajo experimental se ha seleccionado la operación en modo galvanostático (la carga electrónica demanda una intensidad a la pila de combustible) por ser más representativa de las condiciones reales.

En las líneas del flujo de gases se controla el flujo volumétrico y la temperatura de humidificador y línea de alimentación a la pila, de forma que se consigue controlar la temperatura de los gases de entrada a la pila así como su humedad relativa. Tanto la temperatura de los gases como su grado de humidificación son parámetros clave en la operación de la pila de combustible, por lo que el banco de ensayos está equipado para su control preciso. Adicionalmente, a la salida de la pila se controla la presión de descarga mediante un regulador de presión. La temperatura de la pila se controla mediante una resistencia eléctrica, ya que en especial a bajas densidades de corriente, el calor generado por la pila no es suficiente para mantener la temperatura en 60 °C.

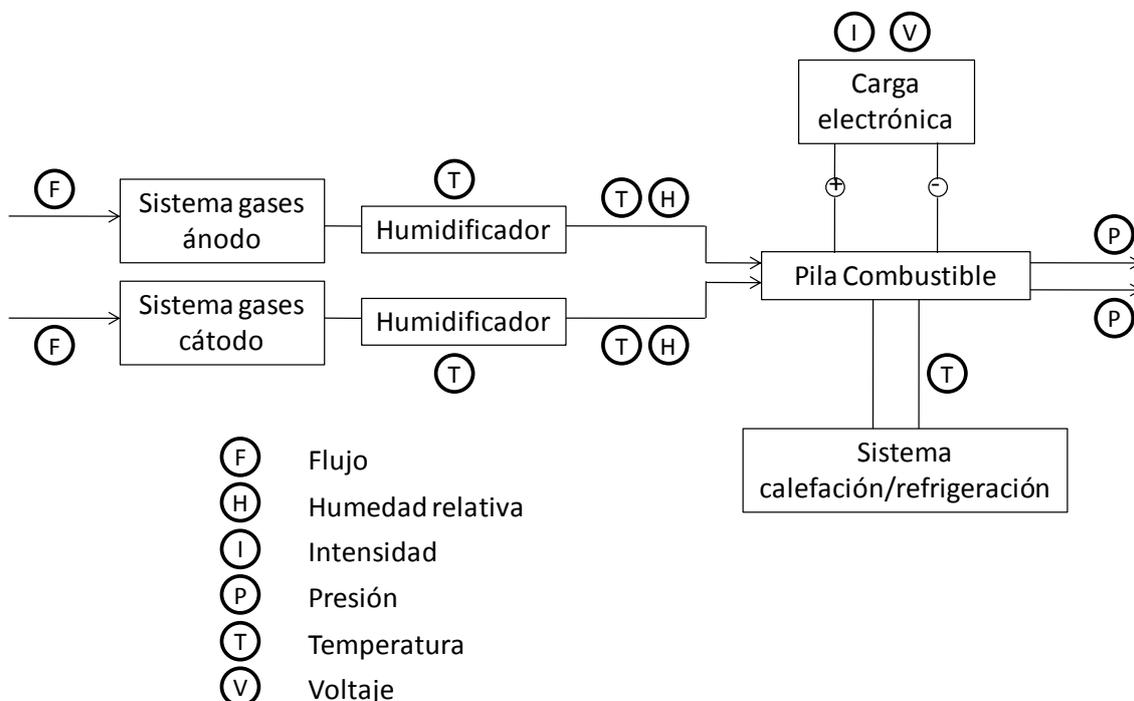


Figura 28. Sistema de control utilizado en la operación del banco de ensayos.

Conviene resaltar el hecho de que el Laboratorio de Sistemas de Energía Terrestre (LSET) del INTA se quiere acreditar para el ensayo de pilas de combustible conforme a la norma UNE-EN ISO/IEC 17025 [183], habilitando la metodología de ensayos conforme a los procedimientos FCTESTNET/FCESQA de ensayos de pilas de combustible [175].

Entre las actividades en curso más destacadas para obtener dicha acreditación se encuentran por ejemplo:

- La creación de una estructura documental.
- La creación procedimientos de mantenimiento de las instalaciones, de gestión de especímenes, calculo de incertidumbres, evaluación de la trazabilidad de los resultados obtenidos, etc.
- La creación de registros.
- La calibración periódica y registro de todos los elementos de ensayo por un organismo acreditado (ENAC).
- Creación de un organigrama de personal.
- Validación de resultados por intercomparación con otros laboratorios acreditados.

El banco de ensayos se muestra en las siguientes imágenes.



Figura 29. Vista general del banco de ensayos de monoceldas de FuelCon.



Figura 30. Vista general del banco de ensayos de monoceldas de FuelCon.

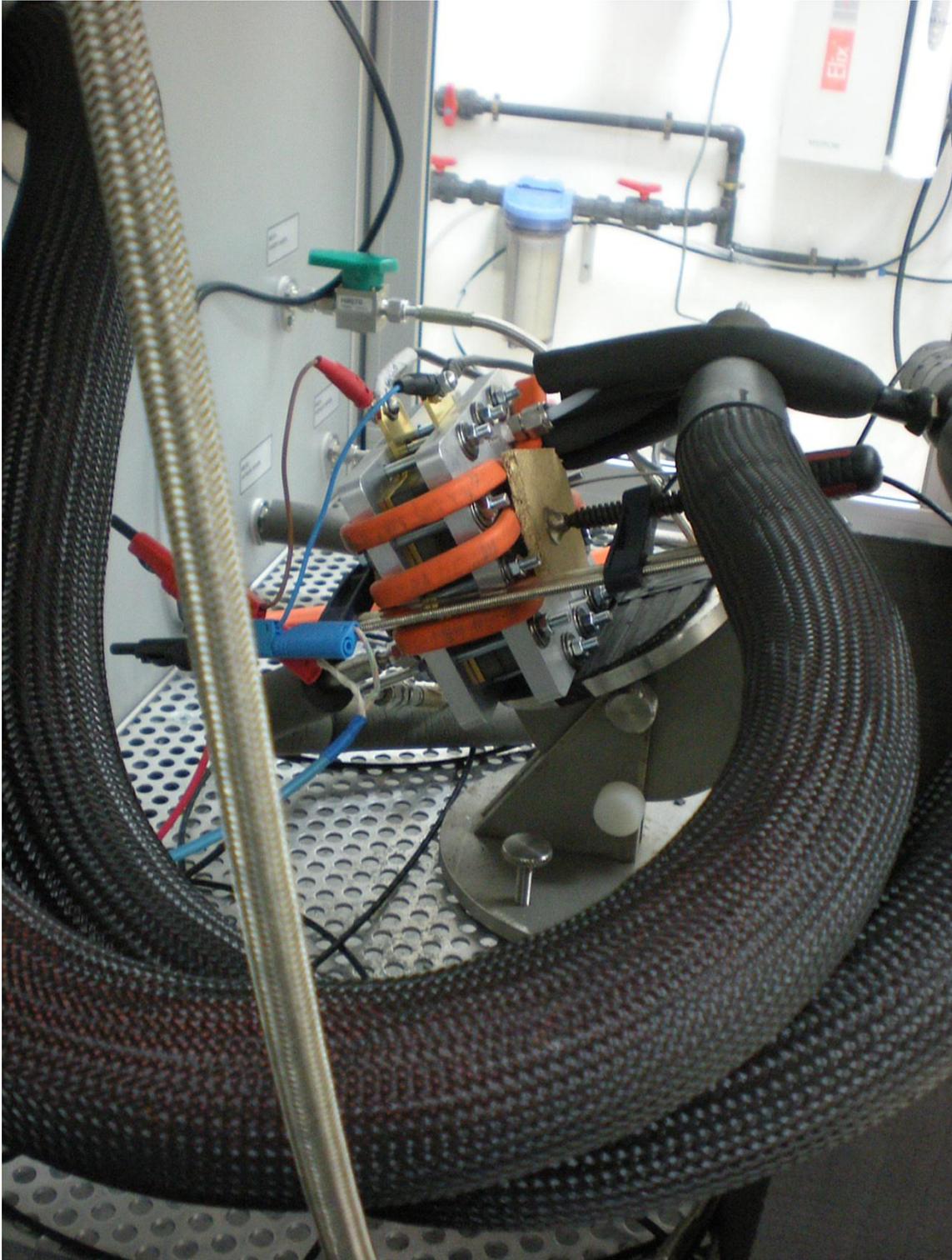


Figura 31. Monocelda montada en el banco de ensayos. Resistencia eléctrica (naranja) para mantener la consigna de temperatura en monocelda.



Figura 32. Vista del puesto de control del banco de ensayos.



Figura 33. Puesto de control con la aplicación de adquisición de datos y control de la operación de la monocelda.

5.2 Plan de ensayos

El plan de ensayos se ha elaborado con un doble objetivo:

- Gestionar y optimizar el tiempo disponible para los ensayos de las monoceldas.
- Obtener los datos necesarios para la validación y desarrollo del modelo.

En este último punto, el plan de ensayos se ha planteado según las necesidades de información para el desarrollo de la investigación, de forma que el conjunto de ensayos definidos responde al siguiente esquema:

- Familiarización con el montaje/desmontaje de las monoceldas, tanto de sus elementos como de su integración en el banco de ensayos.
- Caracterización de la monocelda ElectroChem flujo paralelo (curvas I-V, resistencias de contacto).
- Caracterización de la monocelda ElectroChem flujo serpentín (curvas I-V, resistencias de contacto).
- Determinación de parámetros electroquímicos del electrodo. El electrodo es el mismo en todos los casos, por lo que la cinética no depende de la placa bipolar. Se ha seleccionado la monocelda ElectroChem de flujo serpentín para este análisis.

Los ensayos que se han realizado para la consecución de los objetivos fijados son los siguientes:

1. Monocelda ElectroChem flujo paralelo. Montaje, familiarización y puesta a punto de los sistemas y procedimientos de medida.
 2. Monocelda ElectroChem flujo paralelo. Curvas IV de polarización a diferentes condiciones de operación:
 - a. Estequiometría ánodo y cátodo (entre 1.5 y 10.0)
 - b. Humedad relativa ánodo y cátodo (entre 0 y 100%)
 - c. Presión de operación (4.0 bar absoluto, fijado por el fabricante)
 - d. Temperatura de operación (60 grados centígrados)
 3. Monocelda ElectroChem flujo paralelo. Reproducibilidad de las curvas de polarización.
 4. Monocelda ElectroChem flujo paralelo. Medidas de la resistencia de contacto.
 5. Monocelda ElectroChem flujo serpentín. Curvas IV de polarización a diferentes condiciones de operación:
 - a. Estequiometría ánodo y cátodo (entre 1.5 y 10.0)
 - b. Humedad relativa ánodo y cátodo (entre 0 y 100%)
-

- c. Presión de operación (4.0 bar absoluto, fijado por el fabricante)
- d. Temperatura de operación (60 grados centígrados)
- 6. Monocelda ElectroChem flujo serpentín. Reproducibilidad de las curvas de polarización.
- 7. Monocelda ElectroChem flujo serpentín. Medidas de la resistencia de contacto.
- 8. Monocelda ElectroChem flujo serpentín. Ensayos de impedancia (Electrochemical Impedance Spectroscopy).
- 9. Monocelda ElectroChem flujo serpentín. Ensayos con placas bipolares de nuevos diseños y nuevos materiales (composites, metálicas), correspondientes a trabajo futuro.

5.3 Preparación de las monoceldas

En primer lugar se ha trabajado en el proceso de montaje/desmontaje de las monoceldas con objeto de familiarizarse con los diferentes componentes de la monocelda y con la integración de la monocelda en el banco de ensayos (conexión de líneas de alimentación y descarga de gases, carga electrónica, instrumentación, etc.), de forma que se garantice la operatividad de la monocelda y la reproducibilidad de los resultados tras los procesos de montaje/desmontaje.

Las figuras siguientes muestran imágenes de este proceso, tanto de la monocelda ensamblada y preparada para su integración en el banco de ensayos (Figura 34) como de los diferentes pasos en el montaje/desmontaje de la monocelda (Figura 35 a Figura 40).

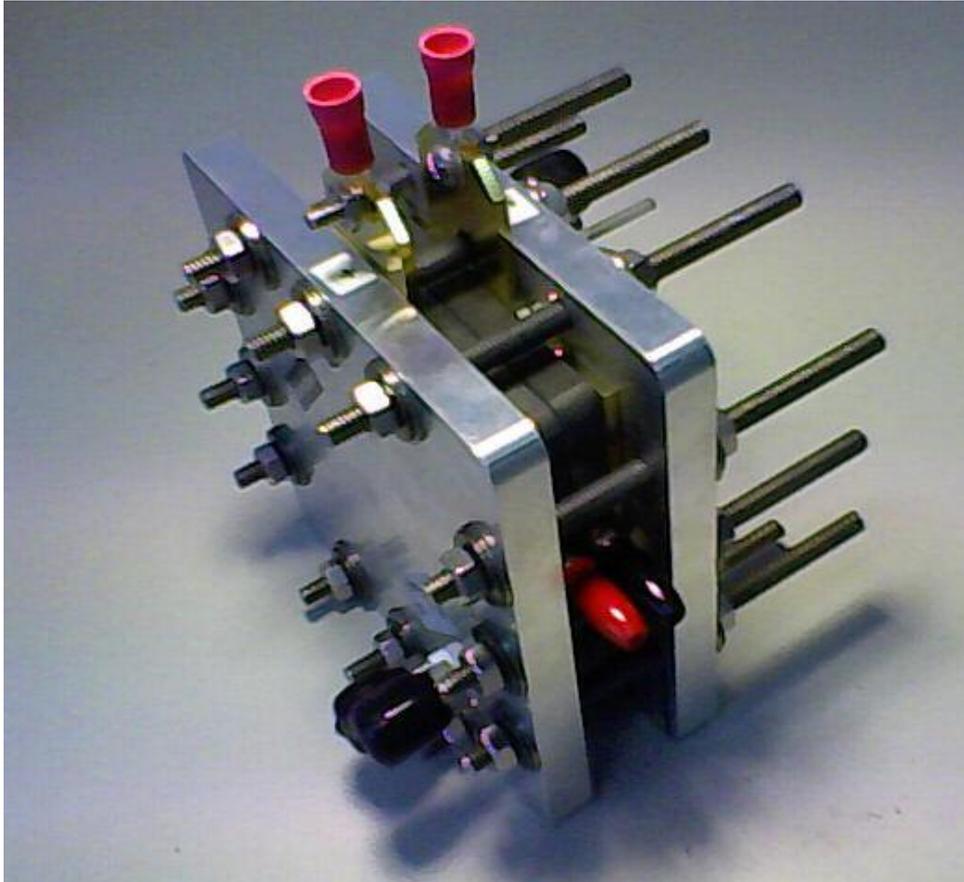


Figura 34. Vista general de la monocelda montada preparada para ensayo.

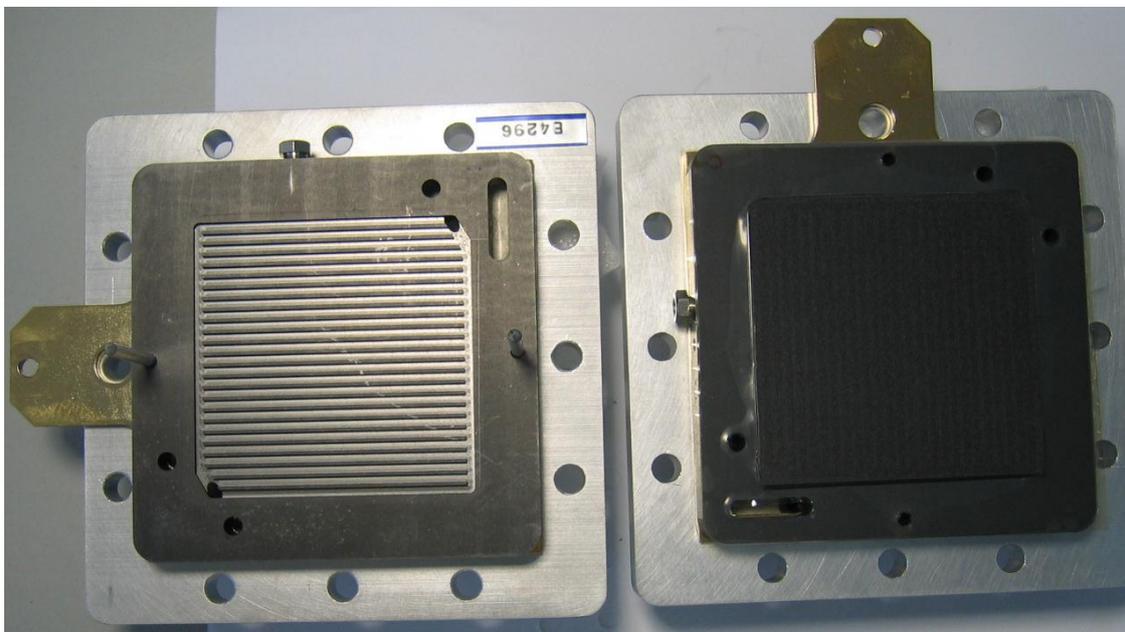


Figura 35. Placas bipolares con diseño flujo paralelo. Izquierda) placa bipolar. Derecha) Placa bipolar con GDL y sellos.

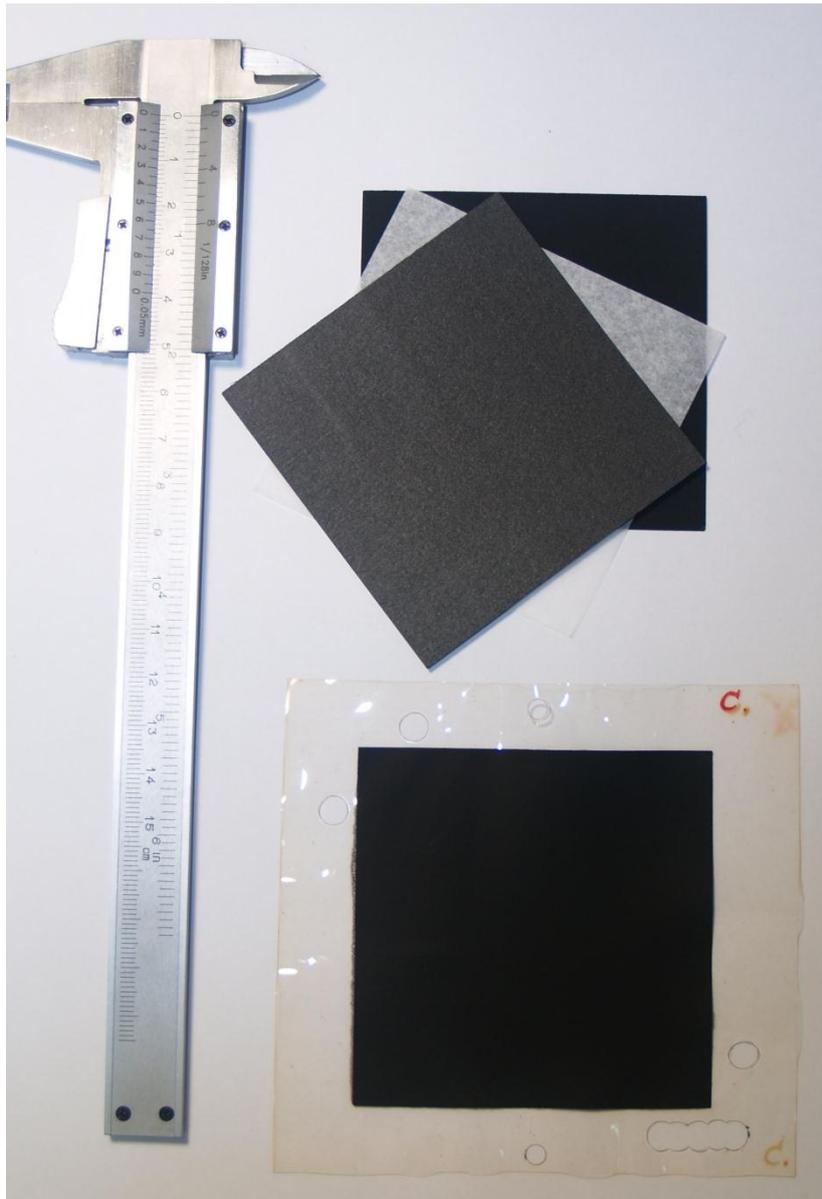


Figura 36. Componentes de la monocelda: GDLs (arriba) y membrana tipo CCM (Catalyst Coated Membrane), donde los electrodos se encuentran directamente recubriendo la membrana.

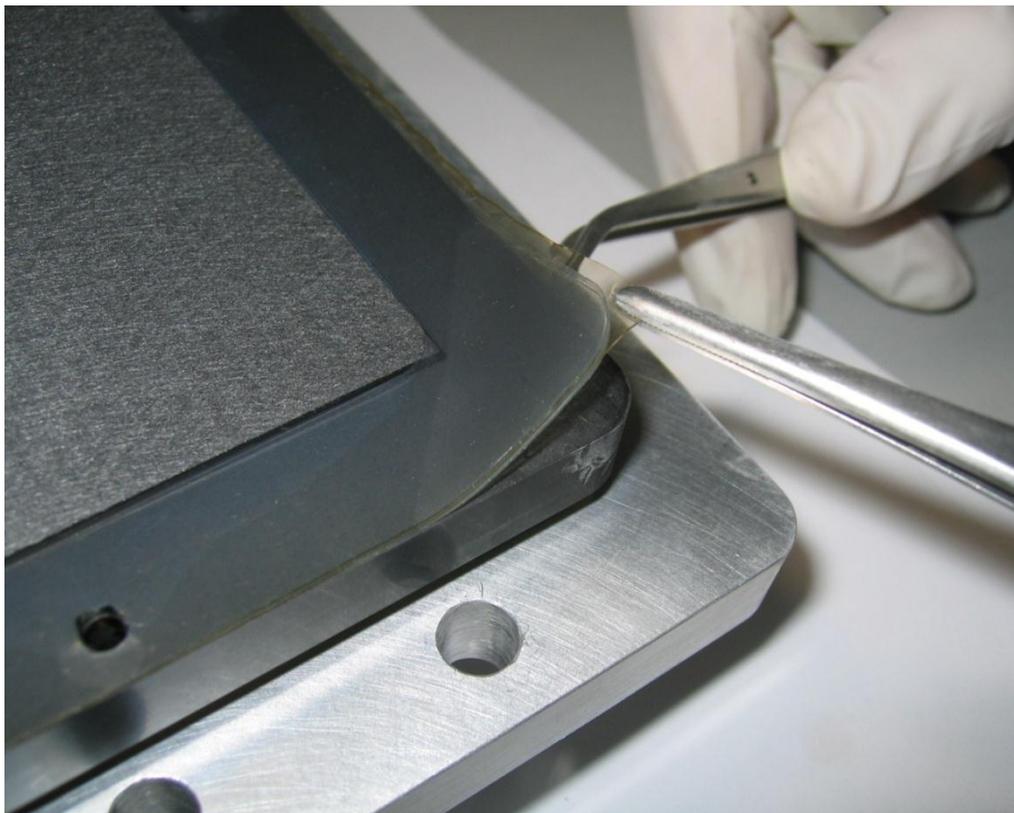


Figura 37. Desmontaje monocelda: vista de placa bipolar, sello y GDL.

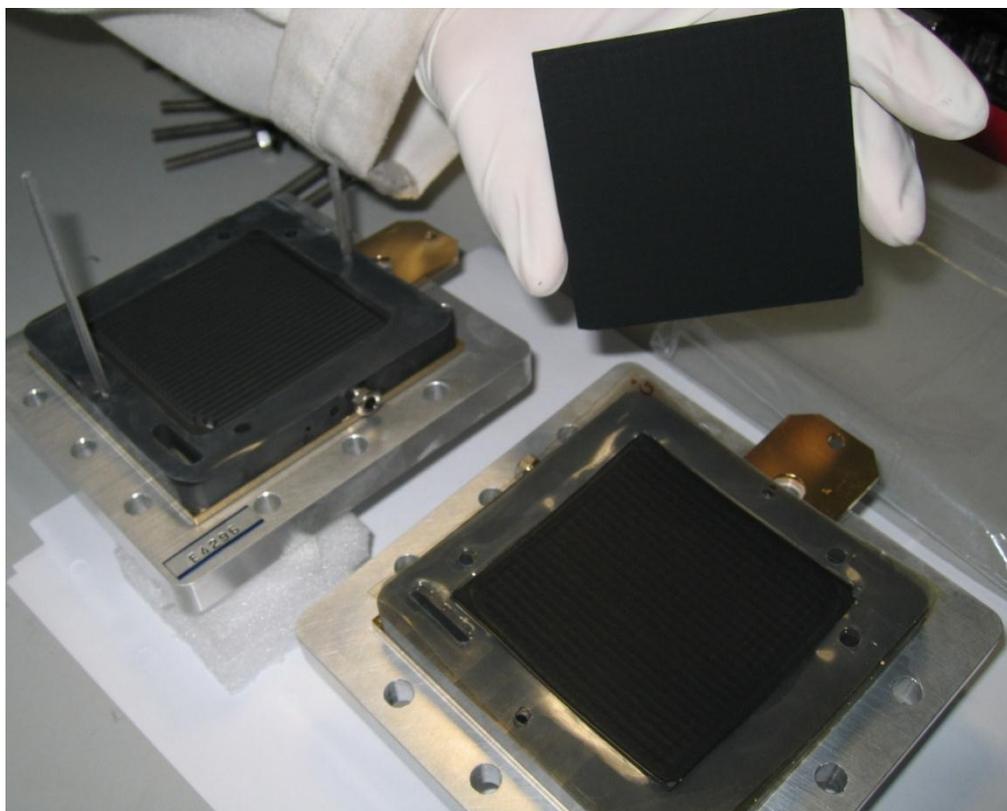


Figura 38. Desmontaje monocelda: vista de placas bipolares, GDL y membrana, sellos.

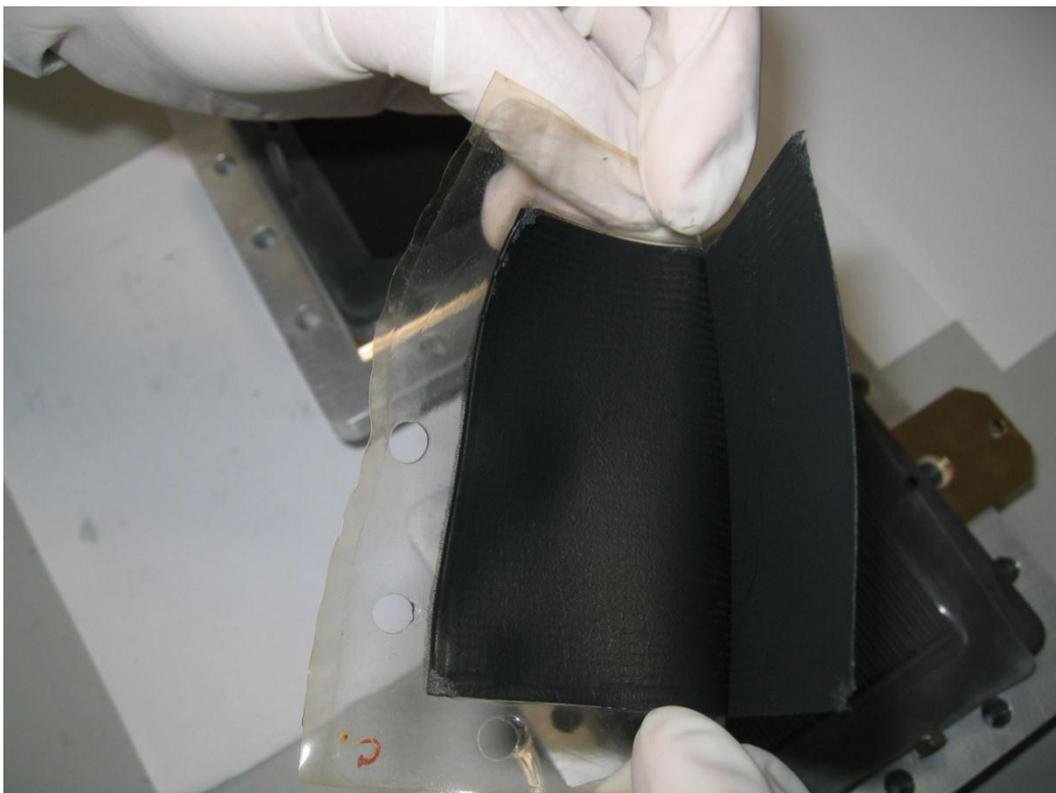


Figura 39. Desmontaje monocelda: separación GDL y membrana.

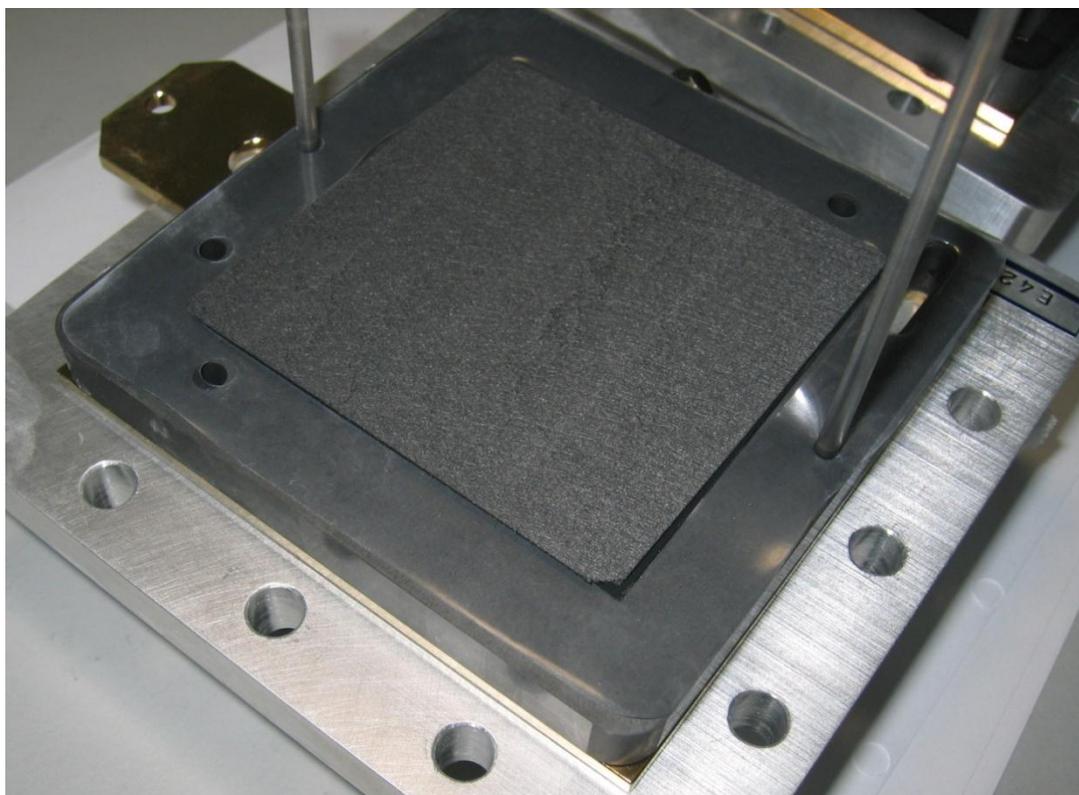


Figura 40. Desmontaje monocelda: vista de placa bipolar, GDL, y sello.

5.4 Procedimientos de ensayo

Actualmente se está trabajando activamente en el establecimiento de unos estándares de ensayos de pilas de combustible, con objeto de homogeneizar procedimientos, homologar y certificar laboratorios, asegurar la reproducibilidad de las medidas experimentales entre diferentes laboratorios, etc. Este trabajo se desarrolla a nivel internacional en el marco de diferentes proyectos europeos como FCTESTNET (FP5, ENK5-CT-2002-20657) o FCTESTQA (FP6, 020161).

En los ensayos realizados de las monoceldas se han seguido los procedimientos descrito en el documento TM PEFC SC 5-2 v1.2 de FCTESTNET [175]. El procedimiento consiste en:

- **Acondicionamiento de la monocelda.** Inicialmente se purga la monocelda con nitrógeno y gradualmente se ajustan las condiciones de operación (P,T, HR) a las definidas para el ensayo. Esta operación se realiza en modo galvanostático con una intensidad de corriente tal que el voltaje de la monocelda se encuentre en el rango 500-600 mV. Una vez alcanzadas las condiciones de operación se mantiene la monocelda en operación durante 30 minutos.
 - **Ajuste de las condiciones iniciales del ensayo.** La curva de polarización se realiza desde condiciones circuito abierto a altas densidades de corriente. En este paso se ajusta la operación de la monocelda a circuito abierto y se mantiene en estas condiciones dos minutos.
 - **Medida.** Se incrementa la demanda de intensidad en pasos de 1 A (0.02 A/cm² en las monoceldas bajo análisis), hasta que se alcanza el voltaje mínimo de seguridad especificado (0.3 V). El tiempo entre pasos es de 4 minutos, donde se asumen 2.5 minutos para la estabilización de las condiciones, y la medida de voltaje se realiza a partir de las medidas en tiempo real del 1.5 minuto restante. En este tiempo el sistema de adquisición de datos vuelca las medidas a una aplicación que permite un tratamiento estadístico de los resultados. El pequeño incremento de densidad de corriente permite trabajar con tiempos menores de estabilización, ya que el nuevo estado estacionario se alcanza en tiempos menores. Un esquema de la toma de medidas se muestra en la Figura 41 y Figura 42.
-

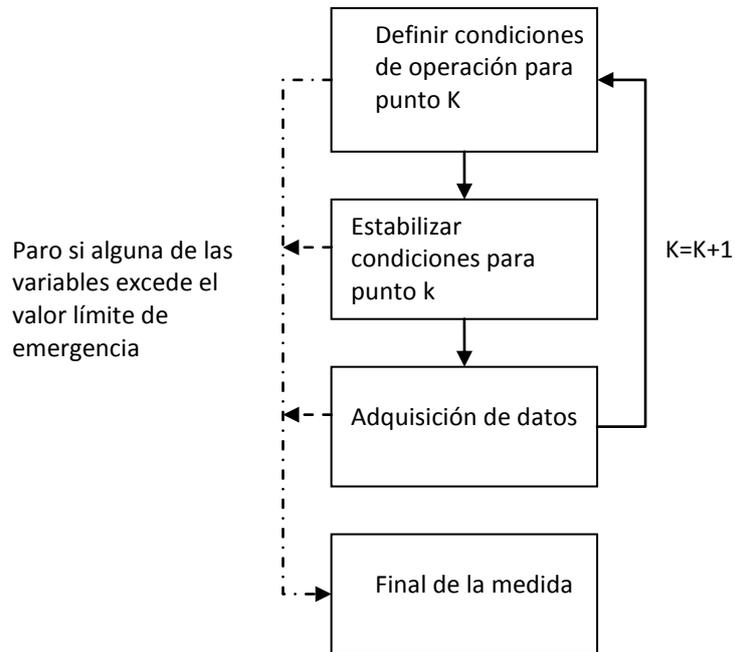


Figura 41. Procedimiento general de toma de datos en el ensayo de monocelda.

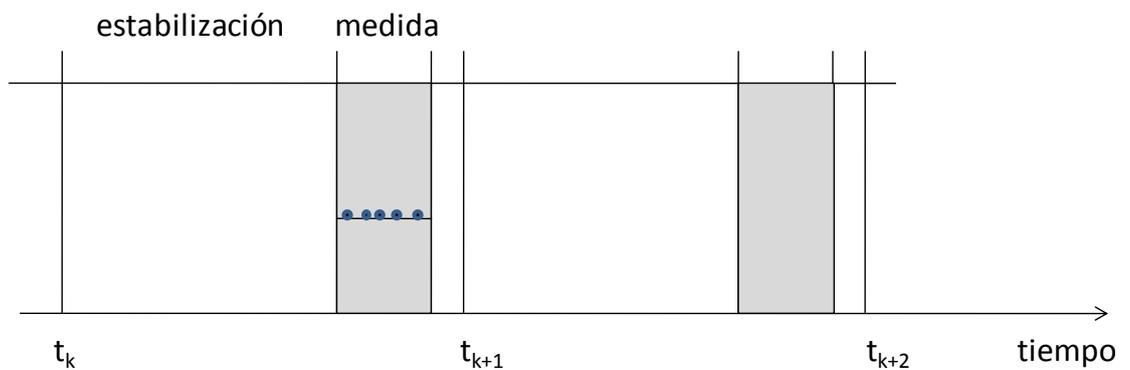
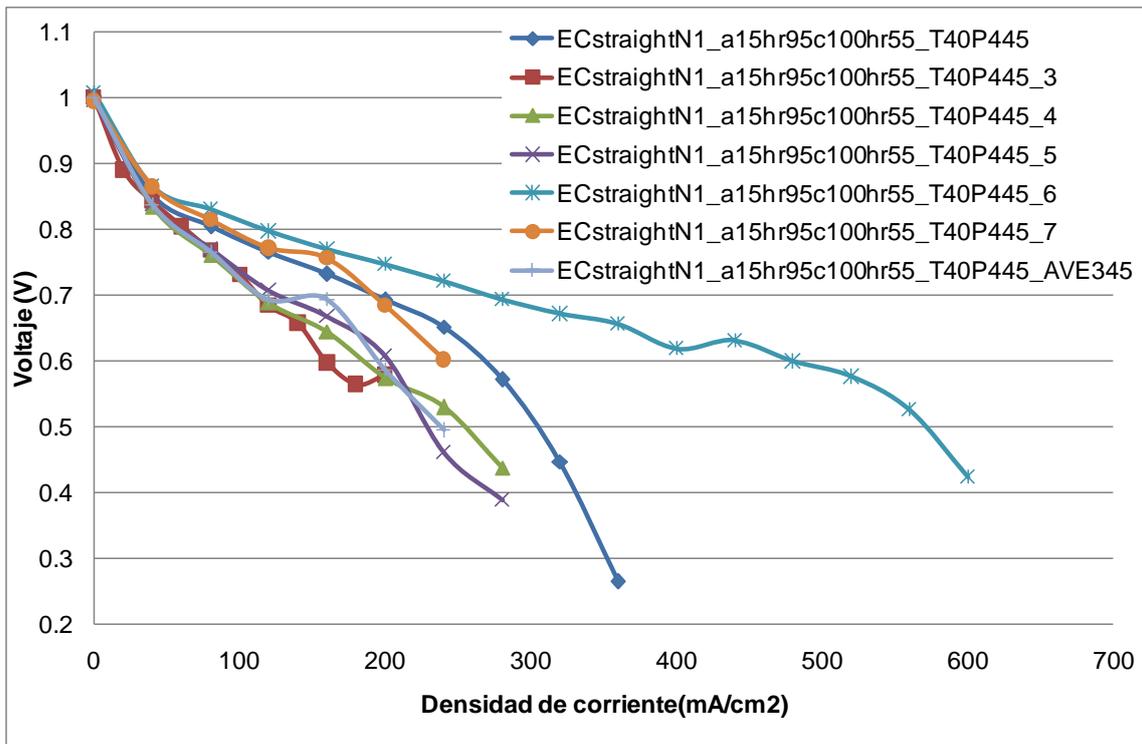


Figura 42. Procedimiento de medida para cada punto de la curva de polarización.

- **Procesado de resultados.** Se aplica un filtrado de los resultados obtenidos para cada densidad de corriente. El filtrado utiliza los datos obtenidos y almacenados en tiempo real durante los 1.5 minutos de medida. Para el voltaje se obtienen valores de la media, desviación estándar, valores máximo y mínimo, estabilidad de la medida, y otros valores estadísticos.

La necesidad de un procedimiento estandarizado de medida se ilustra en la Figura 43, donde se han obtenido varias curvas de polarización para una única monocelda con idénticas condiciones de operación. La reproducibilidad de los resultados siguiendo los procedimientos de ensayo se ha comprobado mediante la repetición de las curvas de polarización en diferentes días de ensayos.



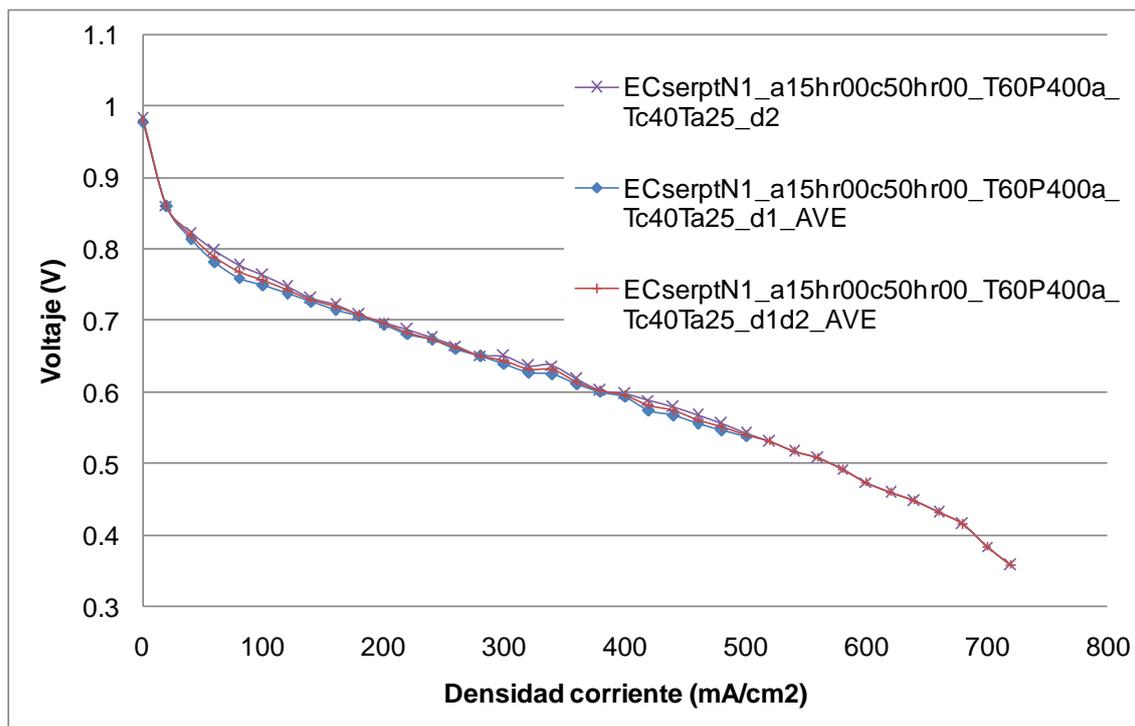


Figura 43. Curvas de polarización obtenidas para la misma monocelda y condiciones de operación a) sin procedimientos estandarizados, b) con procedimientos FCTESTNET.

De esta forma queda patente la importancia de utilizar un procedimiento estandarizado para la caracterización experimental de pilas de combustible. La obtención de resultados experimentales válidos y reproducibles, es en sí mismo un proceso que requiere un amplio grado de desarrollo. Del mismo modo, la determinación de estos procedimientos estandarizados es también un proceso complejo, por lo que ha surgido la necesidad de un desarrollo conjunto por parte de consorcios internacionales en el marco de los proyectos europeos anteriormente mencionados, entre otros.

5.5 Análisis y evaluación de los resultados obtenidos

En esta sección se presentan los resultados obtenidos a partir de las medidas experimentales. Como se anticipaba en la sección relativa al plan de ensayos, los objetivos de los resultados experimentales se corresponden con las siguientes necesidades:

- Caracterizar la operación de las monoceldas para diferentes diseños y condiciones de operación, con objeto de disponer de información para la validación de los modelos desarrollados.

- Obtener parámetros físico-químicos de las monoceldas que no hayan podido ser determinados, y que sean necesarios para el desarrollo del modelo.

De esta forma, a continuación se presentan los siguientes resultados:

- Curvas IV de cada monocelda (flujo paralelo y flujo serpentín) para diferentes condiciones de operación. Estos resultados se utilizarán para validar el modelo computacional.
- Resistencias de contacto entre placa bipolar y GDL. Estos resultados son necesarios para definir el valor de este parámetro en el modelo computacional.
- Ensayos de espectroscopía de impedancia electroquímica, con el objetivo último de determinar parámetros electroquímicos necesarios en el modelo computacional, en concreto el coeficiente de transferencia de carga. Como se detallará a continuación, este tipo de ensayos es también de utilidad para el estudio de los procesos electroquímicos y de transporte en la monocelda.

5.5.1 Curvas IV de las monoceldas

Se han realizado ensayos para ambas placas bipolares y diferentes condiciones de operación. El objetivo es disponer de una serie de resultados experimentales que permita una validación exhaustiva del modelo. En la mayoría de los trabajos encontrados en la literatura (capítulo 3) se encuentran modelos desarrollados y validados, pero únicamente para un diseño de placa bipolar y un rango mínimo de condiciones de operación.

Las curvas de polarización para diferentes condiciones de operación se muestran en las figuras siguientes, donde las leyendas definen las condiciones de operación de cada curva: a y c se refiere a ánodo y cátodo respectivamente, donde a continuación se define el factor estequiométrico utilizado (λ_a, λ_c). RH indica el porcentaje de humedad relativa en la corriente. La etiqueta O₂ indica que se ha utilizado oxígeno como gas reactante en el cátodo.

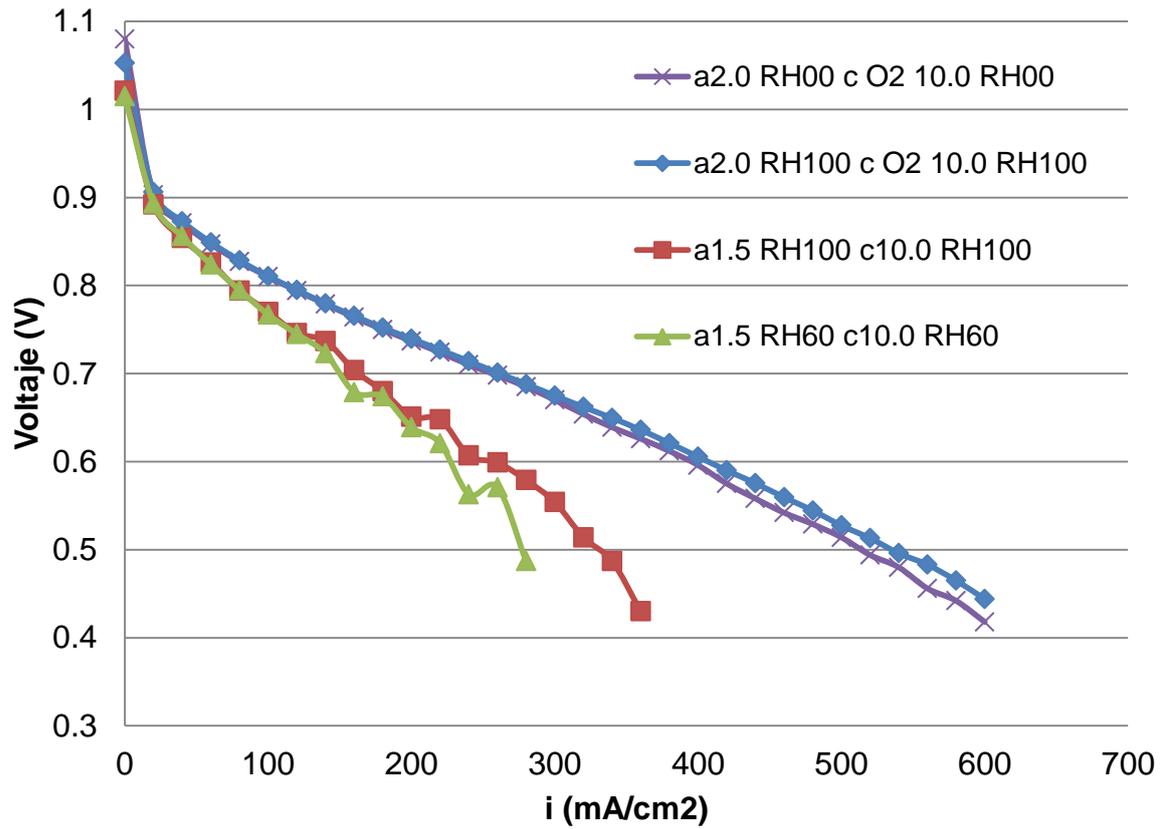


Figura 44. Curvas de polarización obtenidas para la placa bipolar tipo paralelo, para diferentes condiciones de operación.

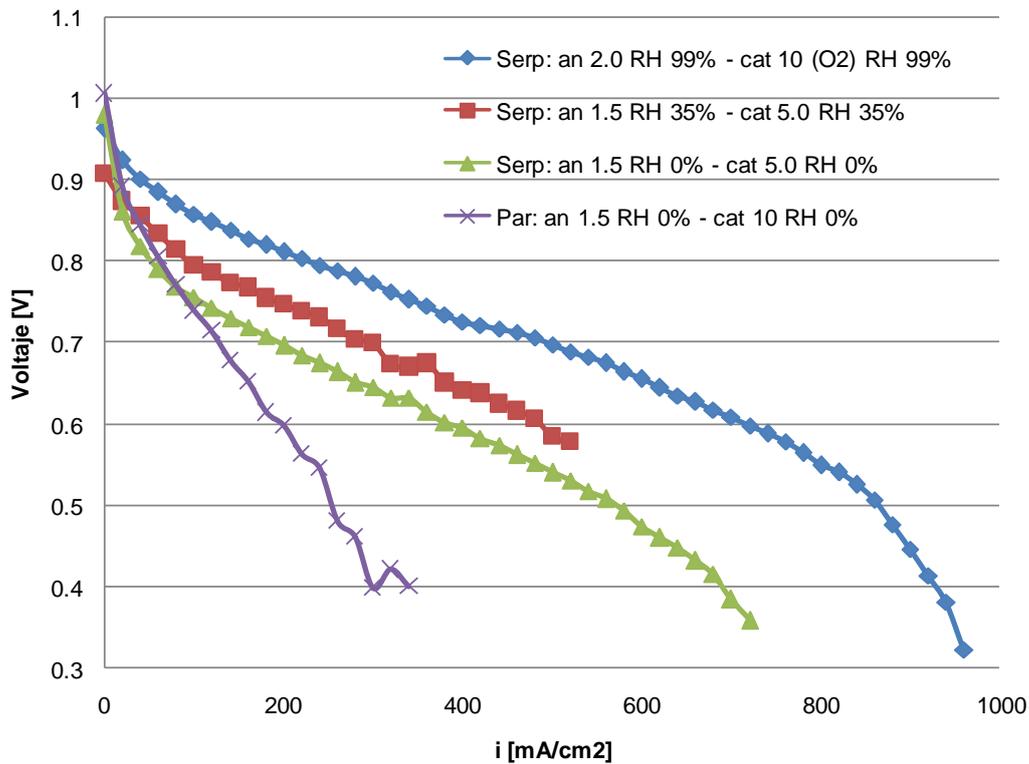


Figura 45. Curvas de polarización obtenidas para la placa bipolar tipo paralelo y serpentin, para diferentes condiciones de operación.

Se observa que la placa serpentin presenta unas prestaciones significativamente mejores que la placa con flujo paralelo, ya que para la misma intensidad de corriente generada el voltaje de la monocelda es mayor, y por tanto la potencia eléctrica generada es mayor. Esto se ha reportado frecuentemente en la literatura [16], donde las razones principales son la mejor distribución de reactantes y evacuación de productos de los diseños en serpentin. Adicionalmente, se demostrará a continuación que la resistencia de contacto entre placa bipolar y GDL es significativamente menor en la placa bipolar de diseño en serpentin, lo que también contribuye a la mejora de las prestaciones con una menor caída de voltaje.

En todos los casos la operación con oxígeno puro como reactante mejora la curva de polarización con respecto a la alimentación con aire, al aumentar la presión parcial del reactante en la cinética de reducción del oxígeno y disminuir las pérdidas por concentración. En la curva de polarización, esto se traduce en valores más altos de voltaje para una misma intensidad de corriente, y en una operación estable de la monocelda a mayores densidades de corriente antes del decaimiento final de la curva.

Adicionalmente, la operación con reactantes humidificados también mejora la curva de polarización al aumentar la hidratación de la membrana y consecuentemente su conductividad protónica, y por lo tanto reducir las pérdidas óhmicas.

La operación con placa bipolar en paralelo se ha realizado siempre a altos factores estequiométricos en el cátodo, para evitar las inestabilidades en el voltaje que pueden darse en este tipo de placas bipolares [16, 184, 185].

5.5.2 Medida de la resistencia de contacto BP-GDL

La resistencia de contacto entre placa bipolar y GDL es un parámetro importante tanto en el diseño de la placa bipolar como en la operación de la misma, ya que introduce pérdidas óhmicas adicionales a las resistividades propias de cada material. La resistencia de contacto ($\text{Ohm} \cdot \text{m}^2$) es función de:

- Presión de contacto (par de apriete del sistema de fijación de la monocelda). Altas presiones de contacto disminuyen la resistencia de contacto, pero pueden llegar a dañar la GDL.
- Características de las superficies: rugosidad, etc.
- La resistencia de contacto total (Ohm) es función también de la relación de áreas de canal/costilla en la placa bipolar. Mayores áreas de canales mejoran la transferencia de reactantes, pero disminuyen el área de contacto placa bipolar/GDL, aumentando de esta forma la resistencia de contacto.

El procedimiento de medida seguido es el descrito en [40], donde la resistencia GDL/CL (GDL-GDL en este caso) se desprecia por su escasa contribución en comparación con la resistencia propia del contacto BP-GDL [38]. En el caso bajo estudio es despreciable debido a la subcapa de tipo MPL (Micro Porous Layer) del tipo de GDL utilizado, que asegura un buen contacto entre GDL y CL.

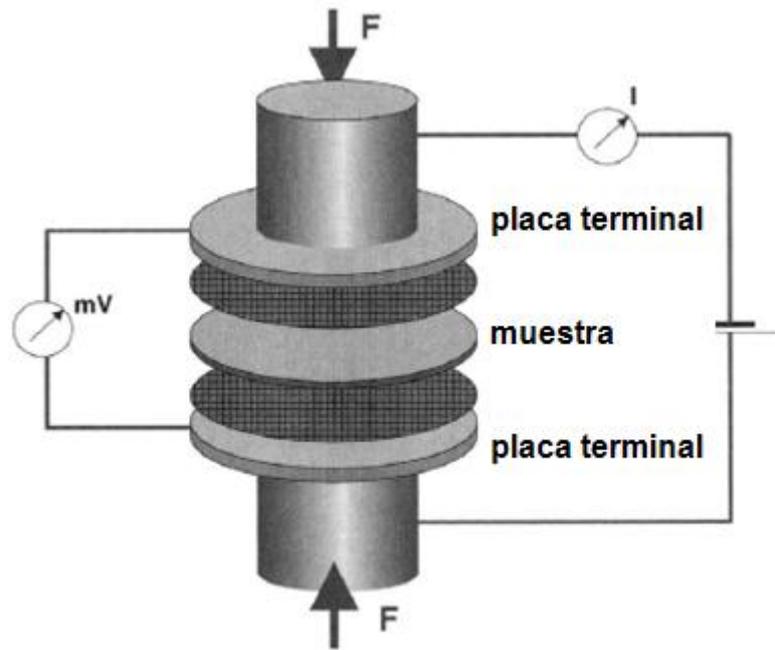


Figura 46. Disposición esquemática de la muestra para la medida de resistencia de contacto, según F. Barbir [40].

La medida de la resistencia de contacto se basa en hacer pasar una intensidad conocida por la muestra, y medir la caída de voltaje asociada (Figura 46). La resistencia de contacto es función de la presión de apriete como se ha mencionado anteriormente, por lo que las medidas se realizan con el mismo par de apriete que en la monocelda en operación convencional (4.52 N·m, según recomendaciones del fabricante).

Por otra parte, la resistencia del conjunto membrana-electrodo (MEA) no se desea contabilizar en las medidas, ni es un valor conocido a priori, por lo que se prepara la monocelda para la medida sin incluir la MEA. En esta disposición, el esquema de resistencias en serie es el mostrado en la Figura 47.

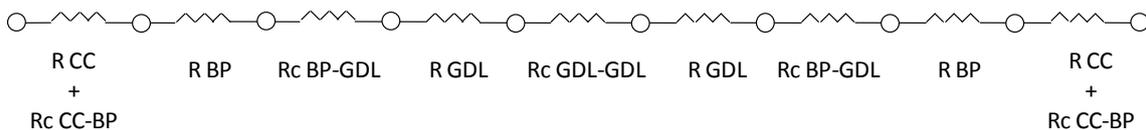


Figura 47. Esquema de resistencias eléctricas en serie en la media experimental.

La resistencia medida equivale al total de las resistencias conectadas en serie:

$$R_{medida} = 2R_{CC} + 2R_{c-CC-BP} + 2R_{BP} + 2R_{c-BP-GDL} + 2R_{GDL} + R_{c-GDL-GDL} \quad (50)$$

Como se ha mencionado anteriormente, el término $R_{c-GDL-GDL}$ se elimina de la ecuación. R_{GDL} y R_{BP} son conocidos por los datos técnicos suministrados por el fabricante. Los términos R_{CC} y $R_{c-CC-BP}$ son desconocidos, pero son resistencias que se encuentran tanto en la monocelda real en operación como en el montaje experimental para la determinación de la resistencia de contacto, y que para el mismo par de apriete presentan los mismos valores. Por ello los términos R_{CC} y $R_{c-CC-BP}$ se pueden incluir dentro de $R_{c-BP-GDL}$. De esta forma, a partir de los valores medidos para la resistencia se obtiene la resistencia de contacto $R_{c-BP-GDL}$.

$$R_{c-BP-GDL} = (R_{medida} - (2R_{BP} + 2R_{GDL})) / 2 \quad (51)$$

Para la realización de las medidas se han aplicado intensidades mediante una fuente Topward Electric Instruments Co. LMD DC modelo TPS-4000, y se han medido los voltajes obtenidos mediante un multímetro de alta precisión Fluke 8840a. Las medidas de resistencia obtenidas para cada intensidad son totalmente reproducibles, y la resistencia final para cada placa bipolar se ha tomado como la media ponderada de las diferentes medidas.

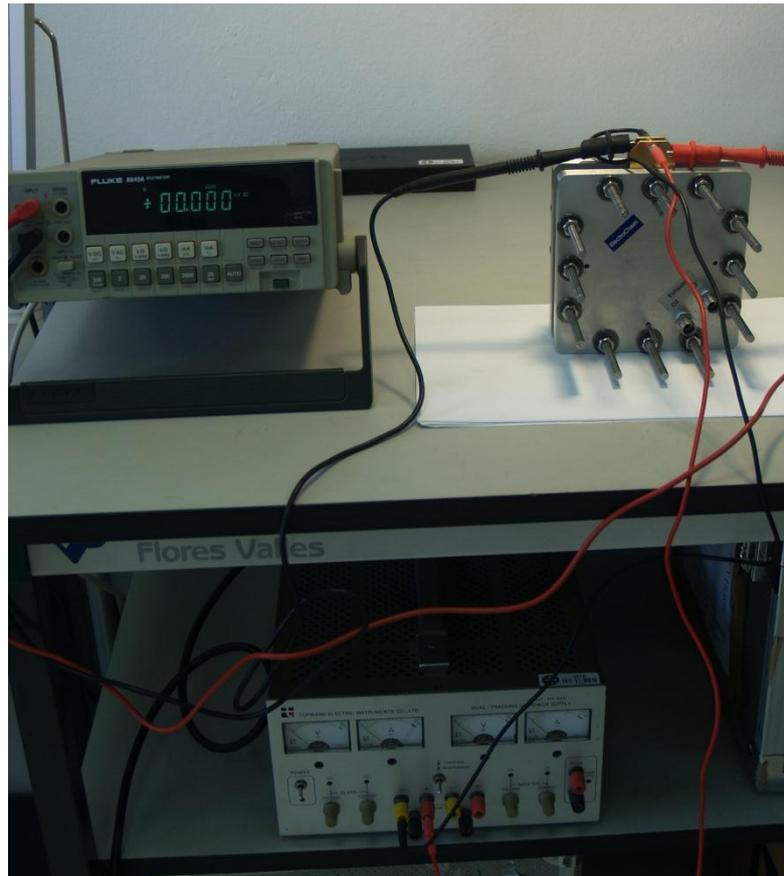


Figura 48. Vista general del montaje experimental para la determinación de la resistencia de contacto BP-GDL. Abajo: fuente de alimentación. Arriba izquierda: voltímetro. Arriba derecha: monocelda montada según procedimiento detallado [40].

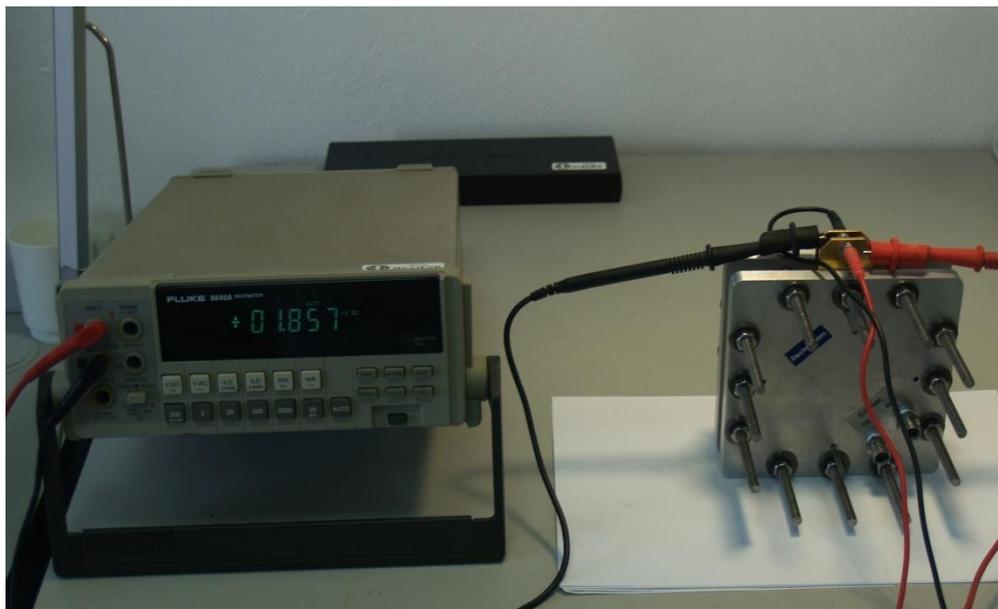


Figura 49. Medida de voltaje para la determinación de la resistencia de contacto BP-GDL.

Los valores determinados para la resistencia de contacto BP-GDL son $4.5E-06$ ohm- m^2 para placa paralelo y $3.52E-07$ ohm- m^2 para placa serpentín. En ambos casos los materiales de GDL y BP son idénticos, así como el par de apriete, por lo que los diferentes resultados se deben únicamente a la diferente configuración de placa bipolar, es decir, al área de costilla (en contacto con la GDL) con respecto al área de canal. Este es el llamado channel-to-land ratio o relación de área de canales y área de costillas. Los resultados de resistencia de contacto para ambas placas bipolares se muestran en la Figura 50, donde el factor channel-to-land ratio es cercano a 3.0 para la placa paralelo y 1.0 para la placa serpentín. Todos los diseños de placas bipolares se mueven típicamente entre estos valores.

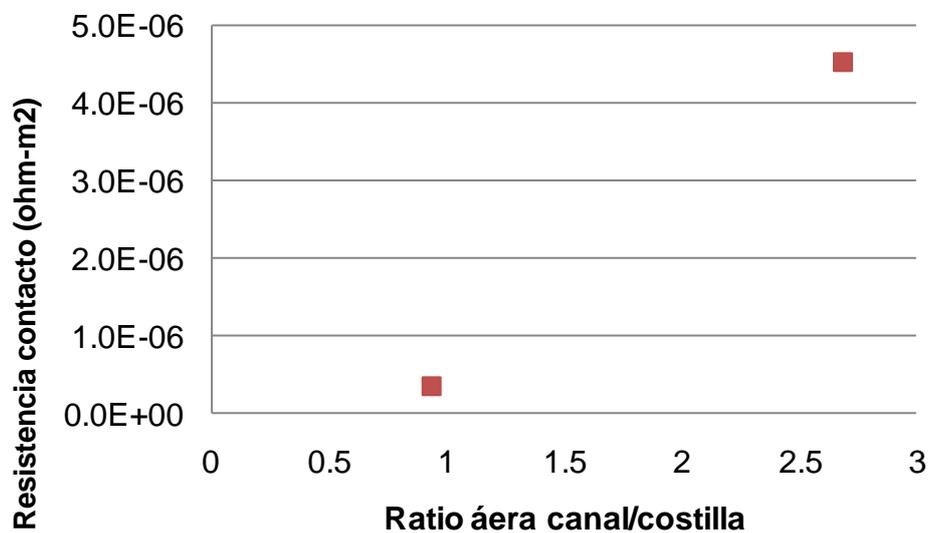


Figura 50. Resistencias de contacto placa bipolar/GDL, obtenidas para las placas bipolares de diseño en paralelo y en serpentín, con un par de apriete de 4.5 Nm.

Como se observa en la Tabla 9, la importancia relativa de la resistencia de contacto en las pérdidas óhmicas totales es significativa, particularmente para la placa de flujo en paralelo. Representa más del 70% de la resistividad total de la celda (excluyendo la MEA) en la celda con flujo paralelo, y un 15% para la celda con flujo serpentín. Por este motivo es fundamental determinar e incluir este parámetro en los términos de pérdidas óhmicas en pilas de combustible. Los datos numéricos de la Tabla 9 se representan gráficamente en la Figura 51.

BP Paralelo	Espesor (mm)	ρ (Ω -m)	σ (Ω -m) ⁻¹	ρ_t (Ω -m ²)	σ_t (Ω -m ²) ⁻¹
BP _a	9.5	1.1E-05	9.3E+04	1.0E-07	9.7E+06
RC _a				4.5E-06	2.2E+05
GDL _a	0.42	3.6E-03	280	1.5E-06	6.7E+05
GDL _c	0.42	3.6E-03	280	1.5E-06	6.7E+05
RC _c				4.5E-06	2.2E+05
BP _c	9.5	1.1E-05	9.3E+04	1.0E-07	9.7E+06
Total				1.2E-05	2.1E+07

BP Serpentin	Espesor (mm)	ρ (Ω -m)	σ (Ω -m) ⁻¹	ρ_t (Ω -m ²)	σ_t (Ω -m ²) ⁻¹
BP _a	9.5	1.1E-05	9.3E+04	1.0E-07	9.7E+06
RC _a				3.5E-07	2.8E+06
GDL _a	0.42	3.6E-03	280	1.5E-06	6.7E+05
GDL _c	0.42	3.6E-03	280	1.5E-06	6.7E+05
RC _c				3.5E-07	2.8E+06
BP _c	9.5	1.1E-05	9.3E+04	1.0E-07	9.7E+06
Total				3.9E-06	2.6E+07

Tabla 9. Resistividades y conductividades eléctricas de los diferentes componentes de la monocelda (excluyendo MEA). A (ánodo), b (cátodo).

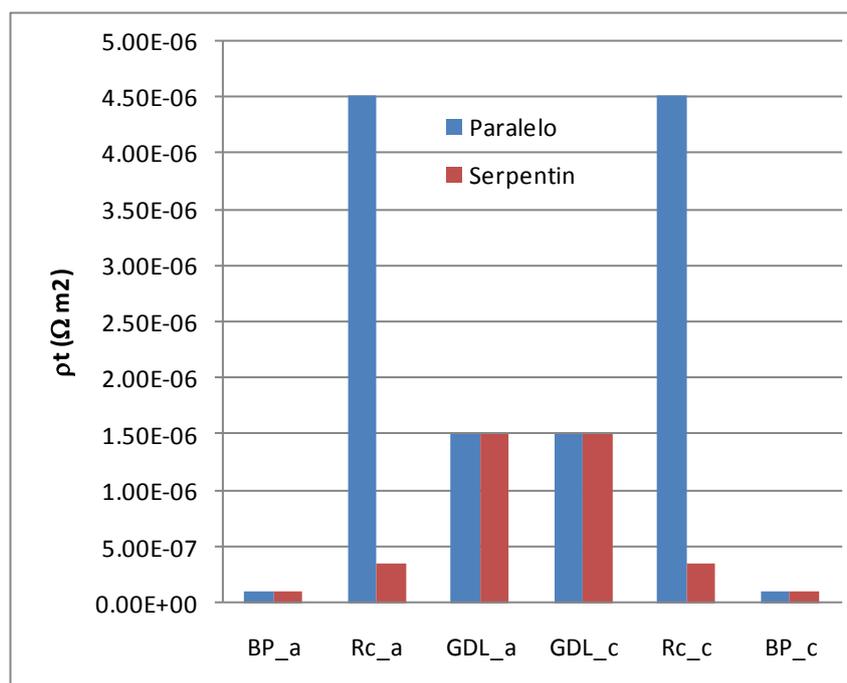


Figura 51. Resistividades y conductividades eléctricas de los diferentes componentes de la monocelda (excluyendo MEA). a (ánodo), b (cátodo).

5.5.3 Voltaje a circuito abierto

El voltaje a circuito abierto (OCV) se determina bajo condiciones estables de operación para demanda de intensidad de corriente nula. El valor medido se presenta en la Tabla 10.

Placa bipolar / condiciones de operación	Voltaje a circuito abierto
Paralelo / a 1.5 HR 100 c 10.0 HR 100	1.02
Paralelo / a 2.0 HR 100 c O ₂ 10.0 HR 100	1.05
Paralelo / a 2.0 HR 0 c O ₂ 10.0 HR 0	1.08
Serpentín / a 1.5 HR 0 c 5.0 HR 0	0.98
Serpentín / a 1.5 HR 60 c 5.0 HR 60	0.99
Serpentín / a 1.5 HR 60 c 3.5 HR 60	1.0
Serpentín / a 2.0 HR 100 c O ₂ 10.0 HR 100	1.03

Tabla 10. Valores de voltaje a circuito abierto obtenidos experimentalmente.

5.5.4 Determinación del coeficiente de transferencia de carga (charge transfer coefficient)

El coeficiente de transferencia de carga (α en Ecuación (10)) es un parámetro fundamental en la ecuación de Butler-Volmer que gobierna la cinética electroquímica. Físicamente representa la fracción de energía invertida en la reacción electroquímica:

$$\Delta G = \Delta G_{ch} + \alpha_{HOR} FE \quad (52)$$

$$\Delta G = \Delta G_{ch} - \alpha_{ORR} FE \quad (53)$$

Donde ΔG_{ch} denota la fracción química de la energía libre de Gibbs, F es la constante de Faraday y E el potencial. α_{HOR} y α_{ORR} son los coeficientes de transferencia de las reacciones de oxidación (HOR, α_a) y reducción (ORR, α_c). Por lo tanto existen dos coeficientes de transferencia: ánodo y cátodo.

Diferentes autores de trabajos tanto a nivel experimental como a nivel de simulación numérica reportan valores muy dispares para este coeficiente [100, 107, 186, 187], que sin embargo modifica de una forma fundamental el comportamiento de la pila de combustible. Por ello se ha determinado experimentalmente para la monocelda analizada. Ambos coeficientes α_a y α_c son desconocidos, pero sin embargo el fundamental es el correspondiente al cátodo, ya que la cinética de reducción del oxígeno es el proceso controlante en la electroquímica de la pila de combustible [39]. Min et al [188] realizaron un análisis de sensibilidad de diferentes parámetros de una monocelda, variando entre otros α_a y α_c (entre 0.2 y 1). Sus resultados muestran que la influencia de α_c en la curva de polarización es mucho mayor que la influencia de α_a . Por ello, el parámetro α_a se definirá de acuerdo a la información encontrada en la literatura y el parámetro α_c se determinará experimentalmente para el electrodo analizado.

La determinación experimental de este parámetro se realiza a partir de diagramas de Tafel [38, 58], que se basan en la expresión semi-empírica de Tafel [157] para la polarización por activación:

$$\eta_{act} = a + b \log i \quad (54)$$

donde:

$$a = 2.303 \frac{RT}{\alpha_j F} \log i_0 \quad (55)$$

$$b = -2.303 \frac{RT}{\alpha_j F} \quad (56)$$

Las expresiones anteriores permiten construir un diagrama de Tafel, donde se representa la polarización por activación (voltaje de la celda, libre de influencias óhmicas y de concentración) frente al logaritmo de la densidad de corriente efectiva (que debe incluir la fracción de densidad de corriente de tipo cross-over; $i_{\text{eff}} = i_{\text{cell}} + i_{\text{cross-over}}$). El fenómeno de cross-over corresponde a la fracción de hidrógeno que permea a través de la membrana hasta el cátodo, donde se oxida consumiendo electrones que por lo no participan en las reacciones electroquímicas de la celda. El fenómeno de cross-over se caracteriza por la densidad de corriente equivalente al caudal de hidrógeno permeado [174].

Según la expresión de Tafel, a partir de la pendiente de la línea resultante se puede obtener el valor del coeficiente de transferencia de carga (exchange transfer coefficient), a partir de la expresión (56).

Para poder construir los diagramas de Tafel se han de obtener valores I-V de curvas de polarización, y corregir ambos ejes:

- Abcisas (densidad de corriente): se corrige el valor de la curva IV con el valor de la densidad de corriente tipo cross-over. Este valor se ha estimado en base al tipo de membrana y condiciones de operación. El espesor del Nafion-117 es de 190 μm , por lo que el cross-over es bajo, pero sin embargo la presión de operación es alta (4 bara) lo que favorece el cross-over. El valor estimado para $i_{\text{cross-over}}$ es de 3.0 mA/cm², en base a los resultados experimentales de Kocha [189] y de Gasteiger et al. [39, 176], así como a partir de simulaciones numéricas de Seddiq et al. [190].
- Ordenadas (voltaje): el valor de la polarización se debe exclusivamente a la activación, por lo que se deben eliminar las áreas contribuciones.
 - o Para eliminar las pérdidas por transporte se trabaja a altas concentraciones de reactantes (factores estequiométricos) y con reactantes puros [39, 172]. Las condiciones de operación utilizadas han sido de $\lambda_a = 2.0$, $\lambda_c = 10.0$, con humidificación del 100% y H₂ y O₂ puros.
 - o Para eliminar la influencia de las pérdidas óhmicas se debe corregir el voltaje con el término iR , siendo R la resistencia total de la monocelda. Este término es la suma de las resistencias eléctricas de los componentes, las resistencias eléctricas de contacto entre componentes, y la resistencia protónica de la membrana. Las resistencias eléctricas anteriores se pueden calcular a partir de los datos de resistividades de los materiales y de las resistencias de contacto

calculadas anteriormente. Sin embargo, la resistencia protónica de la membrana no es conocida a priori. Ésta es función del contenido en agua de la membrana, que varía para cada densidad de corriente. Por ello se debe determinar experimentalmente el valor de la resistencia total de la monocelda, lo que se ha realizado mediante técnicas de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica.

5.5.4.1 Medidas de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS o AC impedance)

Las técnicas de espectroscopía de impedancia electroquímica se utilizan comúnmente en la experimentación e investigación de pilas de combustible, ya que permite conocer información fundamental acerca de los fenómenos y procesos que tienen lugar durante el funcionamiento de la pila [40],[58], como por ejemplo grado de encharcamiento o deshidratación de la MEA y GDL, actividad de los electrodos, fallos y estado de la MEA, cuestiones relativas a la durabilidad, influencia de parámetros diseño como carga de catalizador, estructura de GDL, y otros muchos parámetros.

En este método, una señal de corriente alterna de frecuencia y amplitud conocida se hace pasar a través de la celda, y se monitoriza la amplitud y el cambio de fase de la señal resultante. Esto se realiza para un amplio espectro de frecuencias. El resultado se representa en un diagrama de Nyquist, donde a través de la interpretación de las diferentes características del diagrama se obtiene información relevante acerca de las características y funcionamiento de la celda.

Típicamente, a altas frecuencias (> 1 kHz), donde la curva corta el eje de la impedancia real (para impedancia imaginaria = 0), se obtiene el valor de la resistencia total de la celda (electrónica y protónica) [40],[58]. Este es el valor que se necesita para corregir los voltajes (iR-free voltage) de los diagramas de Tafel correspondientes.

A continuación (Figura 52 y Figura 53) se muestran los diagramas de Nyquist obtenidos para diferentes condiciones de operación.

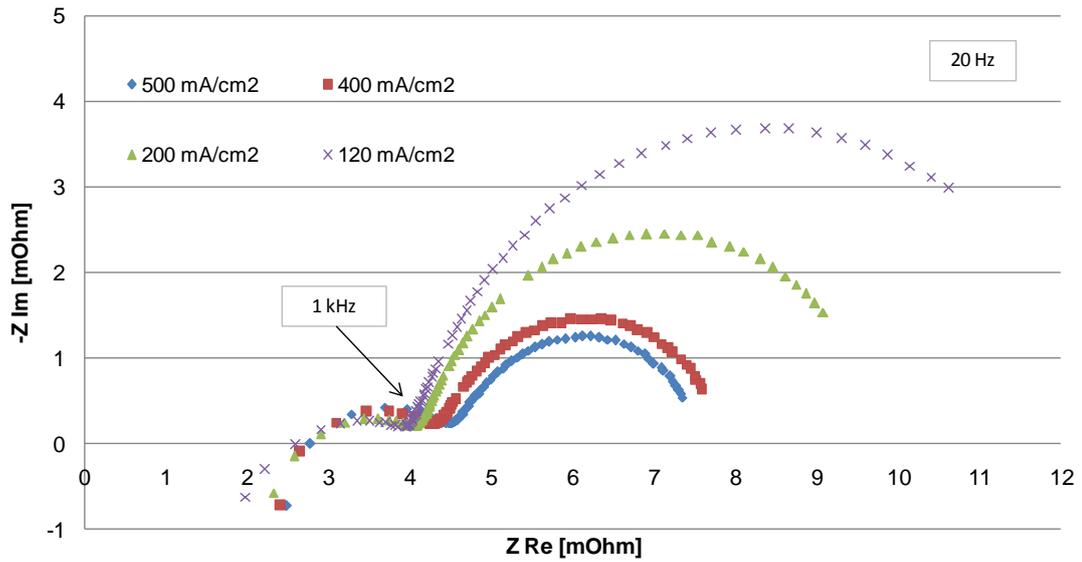


Figura 52. Diagrama de Nyquist para placa bipolar serpentin, a diferentes intensidades de corriente, para H_2/O_2 con humidificación 100%, y factores estequiométricos $\lambda_a=2.0$, $\lambda_c=10.0$.

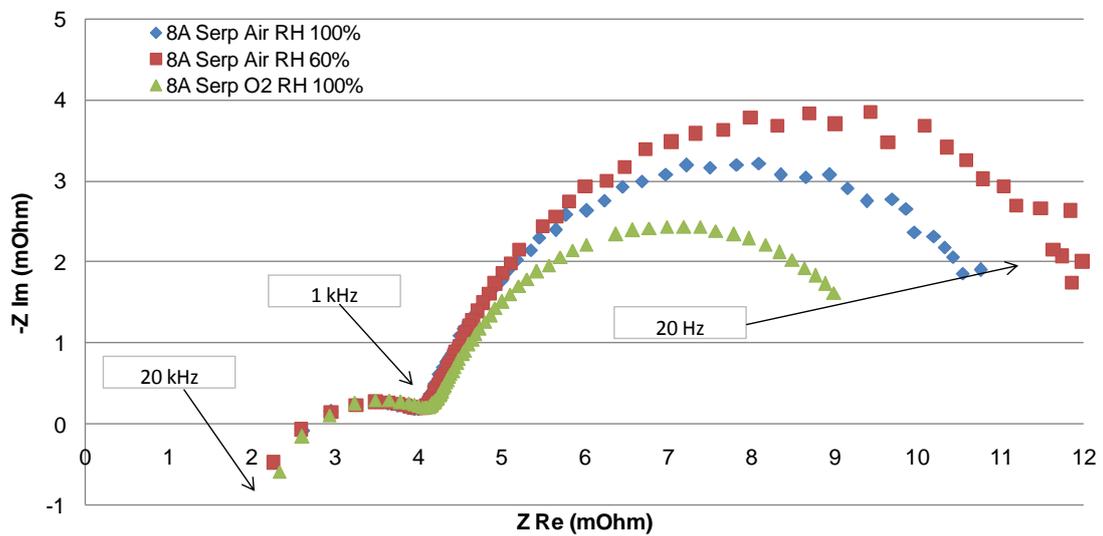


Figura 53. Diagrama de Nyquist para placa bipolar serpentin, diferentes condiciones de operación, para factores estequiométricos $\lambda_a=2.0$, $\lambda_c=10.0$, y densidad de corriente 160 mA/cm^2 (8 amperios).

A partir de los diagramas se obtiene la resistencia total de la celda (HFR o High Frequency Resistance), que se ha representado en la Figura 55 para las placas paralelo y serpentín. Se presentan resultados de dos medidas independientes para comprobar la reproducibilidad de los resultados. Como se ha mencionado, el valor de HFR se obtiene del diagrama de Nyquist a partir del valor de la impedancia real (Z_{Re}) cuando el valor de la impedancia imaginaria es cero ($Z_{Im} = 0$).

A partir de los arcos de los semicírculos se obtienen parámetros importantes acerca de la celda. El semicírculo correspondiente a medias frecuencias representa las pérdidas por activación, mientras que el semicírculo correspondiente a bajas frecuencias representa las pérdidas por concentración o transporte. Sin embargo, en celdas operando con oxígeno a altos factores estequiométricos este último semicírculo típicamente no aparece hasta densidades de corriente muy elevadas [147], como es el caso de los resultados presentados en la Figura 52 y Figura 53. Adicionalmente, las pérdidas por concentración aparecen en el diagrama de Nyquist para frecuencias entre 0.1 Hz y 10 Hz, mientras que la más baja frecuencia de los resultados experimentales presentados es de 20 Hz. A más bajas frecuencias no se pudieron obtener resultados reproducibles por la inestabilidad del sistema de medida en el FRA (Frequency Response Analyzer).

Por lo tanto, los dos semicírculos que se observan en las diferentes medias de la Figura 52 y Figura 53 están asociados a las resistencias a la transferencia de carga o polarización por activación. Esta resistencia está presente tanto para la reacción de oxidación en el ánodo (HOR) como para la reacción de reducción en el cátodo (ORR), y esta es la razón por la que se encuentran dos semicírculos en los resultados presentados. El menor corresponde a la resistencia en el ánodo (que siempre es mucho menor que la del cátodo [39]) y el mayor a la resistencia en el cátodo. La reacción controlante en la cinética electroquímica es por tanto la reducción del oxígeno en el cátodo (ORR), cuya resistencia a la transferencia de carga se determina a partir el diámetro del arco correspondiente en el diagrama de Nyquist.

En los resultados presentados en la Figura 52 se observa claramente la disminución de diámetro del semicírculo asociado al cátodo conforme aumenta la densidad de corriente, siendo por tanto la activación por polarización el fenómeno controlante a bajas densidades de corriente. A mayores densidades de corriente el sobrepotencial del cátodo disminuye (ver ecuación (54) donde la pendiente b es siempre negativa) ya que hay más energía disponible para la reacción de reducción.

El efecto de las condiciones de los reactantes en el sobrepotencial del cátodo se observa en la Figura 53. El semicírculo asociado a la transferencia de carga del cátodo es sensiblemente menor para el caso de oxígeno puro con humidificación completa. Esto es debido a que el término i_0 (exchange current density) en ecuación de Butler-Volmer contiene un término dependiente de la concentración del reactante:

$$i_0 = i_0^{ref} \left(\frac{[O_2]}{[O_2]^{ref}} \right)^\gamma \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (57)$$

El exponente γ asociado a la concentración de reactante se asume cercano a 1 para la reacción ORR [140, 142, 143], aunque algunos trabajos recientes sugieren un valor de $\frac{1}{2}$ [38]. En cualquier caso el término i_0 es mayor para el caso operando con oxígeno puro como reactante, y por ello la resistencia a la transferencia de carga en la ORR disminuye.

La Figura 53 también muestra diferencias en la resistencia a la transferencia de carga al operar con diferentes niveles de humidificación en los reactantes. Este hecho ha sido reportado por numerosos autores [145, 146, 191], y que se observa en los resultados obtenidos.

Es interesante mencionar que los resultados reportados en los diagramas de Nyquist proporcionan un tipo de información adicional sobre los tiempos característicos y escalas temporales de los diferentes procesos que tienen lugar en la pila de combustible. La constante de tiempo de un fenómeno particular corresponde con el pico de frecuencia del semicírculo correspondiente [192]. De forma que:

$$\tau = 1/f_{pico} \quad (58)$$

Típicamente, los diferentes procesos acoplados ocurren en paralelo y de forma simultánea, por lo que los semicírculos se solapan y es complicado asignar una frecuencia pico a cada uno de ellos.

Por otra parte, los diagramas de Nyquist no son adecuados para determinar la frecuencia pico ya que no se representan los valores de frecuencia directamente. Para ello se utilizan diagramas de Bode, donde se representan las impedancias frente a los valores de frecuencia. En la Figura 54 se representa un diagrama de Bode para los resultados de 120 mA/cm² and 500 mA/cm² de la Figura 52. A partir del diagrama se determinan los tiempos característicos de la reacción electroquímica ORR (líneas discontinuas en la Figura), resultando en 9.0 ms para 500 mA/cm² y 25 ms para 120 mA/cm². La disminución de los tiempos característicos a mayores densidades de corriente indica una menor resistencia a la transferencia de carga en estas condiciones.

Este tipo de análisis abre una línea de investigación de interés en el campo del análisis adimensional de los procesos físico-químicos y de transporte en pilas de combustible. Una breve exposición de estas actividades se presenta en el capítulo 7 correspondiente a las líneas de trabajo futuro.

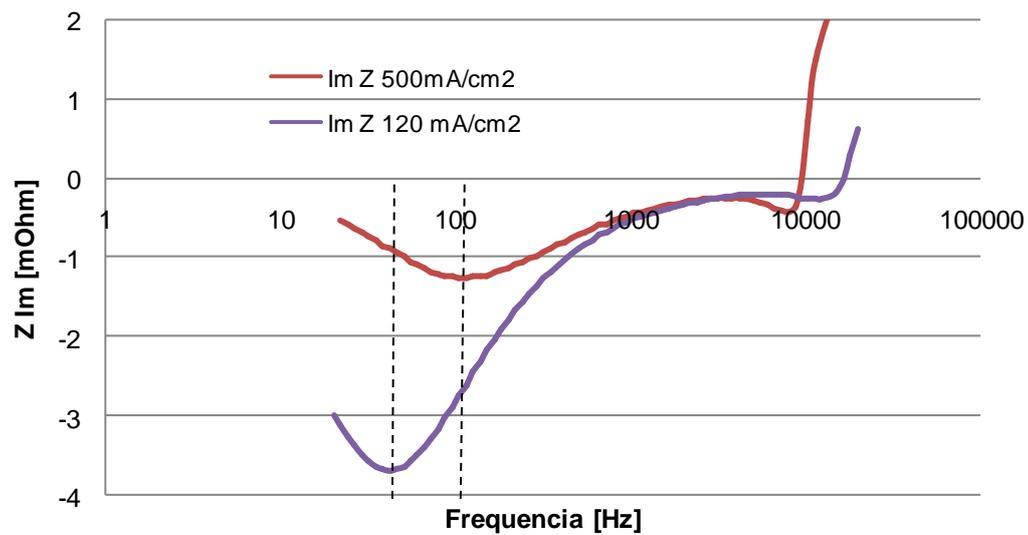


Figura 54. Diagrama de Bode para los resultados presentados en la Figura 52

Los resultados de resistencia total de la celda (HFR) se presentan en la Figura 55, donde se observa que en todos los casos la resistencia es alta para bajas densidades de corriente, donde se produce poca cantidad de agua que asegure la correcta humidificación de la membrana. Una vez que se alcanzan mayores densidades de corriente la mayor humidificación de la membrana hace que la conductividad protónica de la membrana aumente y por tanto la resistencia global de la celda disminuya.

Adicionalmente, se observa que la celda con placa bipolar de tipo serpentín presenta menores resistencias óhmicas que la paralelo, fundamentalmente por las diferencias en la resistencia de contacto.

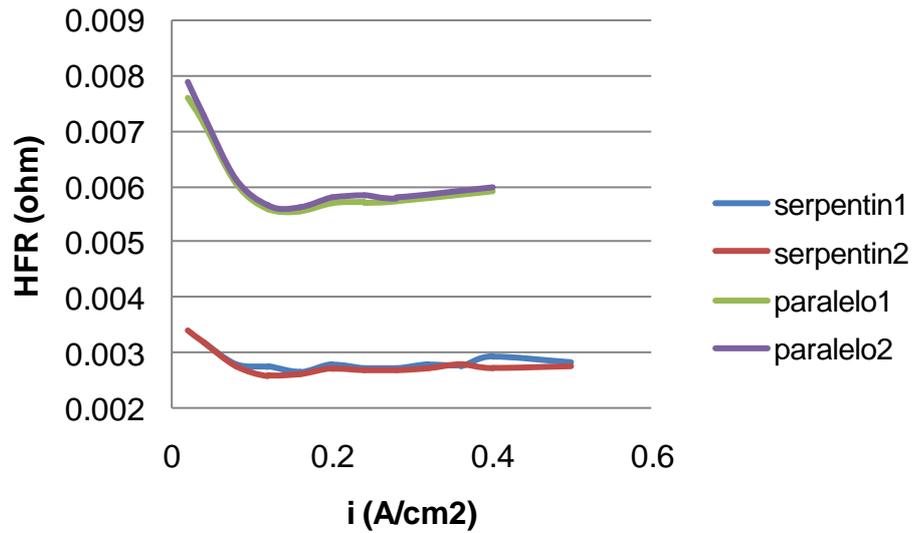


Figura 55. Resistencia total de la celda (High Frequency Resistance), para las placas bipolares paralelo y serpentin, para factores estequiométricos $\lambda_a=2.0$, $\lambda_c=10.0$ y 100% de humidificación.

Como se ha mencionado, los valores HFR representan la resistencia global de la celda (electrónica en componentes, de contacto en interfases, y protónica en la membrana). A partir de los valores obtenidos para la HFR se puede obtener la resistencia protónica de la membrana para cada condición de operación. Para ello se sustraen del valor de HFR las resistencias presentadas en la Tabla 9, ya que los valores reportados en la tabla son siempre constantes para toda condición de operación siempre que los materiales y el par de apriete se mantengan constantes. De esta forma R_{mem} es la única contribución restante para HFR, y se calcula como [193]:

$$R_{mem} = HFR - R_{bulk} - 2R_c \quad (59)$$

La Figura 56 presenta los resultados de la resistividad de la MEA para diferentes densidades de corriente.

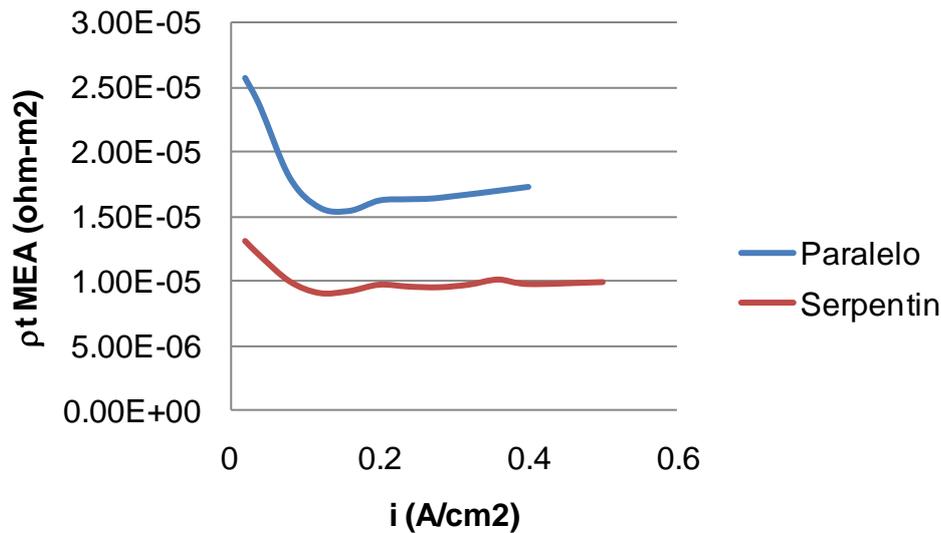


Figura 56. Resistividad de la MEA en función de la densidad de corriente para placas bipolares de flujo paralelo y serpentin. Alimentación de H₂/O₂ con humidificación 100%.

R_{mem} es debida a la resistencia iónica de la membrana, que es fundamentalmente función del contenido en agua (λ) según el modelo de Springer et al [33] para membranas de Nafion, ver ecuación (38). λ aumenta al operar a mayores densidades de corriente, ya que se genera una mayor cantidad de agua en el cátodo, que se transporta parcialmente hasta la membrana por difusión. Sin embargo, debido al arrastre electro-osmótico, la parte anódica de la membrana puede secarse a altas densidades de corriente si los reactantes no son humidificados convenientemente. Este efecto es particularmente importante en membranas de Nafion de elevado espesor (como en el caso del Nafion-117), ya que el fenómeno de back-diffusion no es capaz de contrarrestar el arrastre electro-osmótico.

Tanto en la Figura 55 como en la Figura 56 se observa que a pesar de las condiciones de humidificación completa de los gases la resistividad a bajas densidades de corriente es elevada en la membrana utilizada. Al aumentar la densidad de corriente la mayor cantidad de agua generada en el cátodo es capaz de hidratar en mayor medida la membrana y la resistividad disminuye alcanzando un mínimo a 0.15 A/cm². Después de este punto la resistividad aumenta gradualmente con la densidad de corriente. Este efecto es probablemente causado por los gradientes de λ en la membrana según el equilibrio entre arrastre electro-osmótico y back diffusion, que ha sido identificado a partir de las simulaciones numéricas realizadas en la presente tesis doctoral, donde se han determinado diferencias de hasta un 30% de λ entre la parte anódica y catódica de la membrana en el rango 0.1-0.8 A/cm². La mejor conductividad protónica de la MEA con la placa bipolar de tipo serpentin (Figura 56), debida al mayor contenido en agua de la membrana, debe ser una consecuencia de la mejor gestión del balance del agua de los diseños en serpentin con respecto a los diseños en paralelo [16].

Comparando los resultados obtenidos se puede concluir que la resistividad de la membrana representa en torno al 70% de la resistencia óhmica total de la celda a bajas densidades de corriente, y en torno al 50% a altas densidades de corriente cuando el contenido en agua aumenta. Por ello se trabaja en la actualidad con membranas de menores espesores (Nafion 111 por ejemplo), que permiten una mejor humidificación de la membrana y una mejor gestión del transporte de agua [49] (back-diffusion equilibra con mucha mayor efectividad el arrastre electro-osmótico), y se investiga activamente en membranas basadas en materiales diferentes al Nafion (tipo PBI por ejemplo) que no requieren humidificación para asegurar una buena conductividad protónica [194].

Los valores de HFR obtenidos para diferentes condiciones de humidificación de los reactantes se presentan en la Figura 57. Se observa claramente que menores humidificaciones aumentan la resistencia total de la celda (HFR) en un 50% al pasar de humidificación completa a humidificación del 60%, ya que la resistividad de la conductividad de la membrana disminuye.

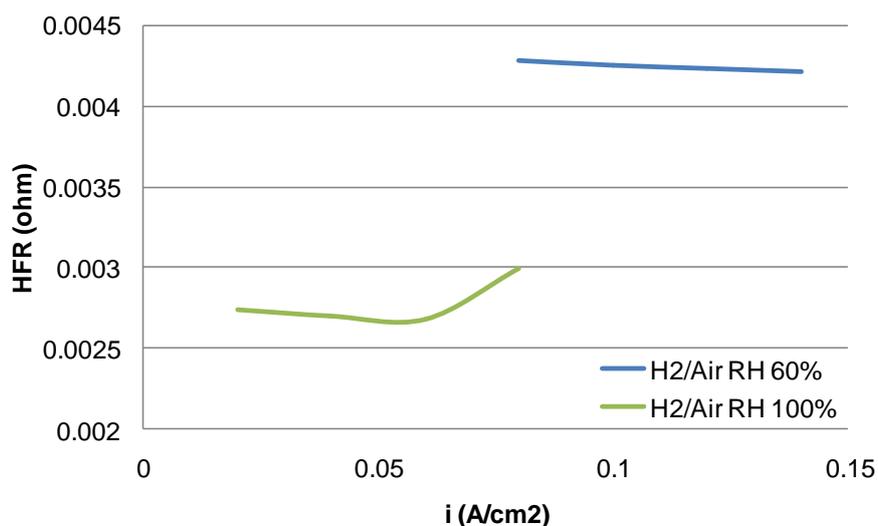


Figura 57. Valores de HFR para placa bipolar de flujo en serpentín bajo diferentes condiciones de humidificación.

5.5.4.2 Cálculo del coeficiente de transferencia (charge transfer coefficient)

Una vez determinado el valor de HFR para las diferentes condiciones de operación se puede calcular el término iR necesario para corregir el sobrepotencial de polarización por activación en el diagrama de Tafel. La densidad de corriente efectiva también se ha determinado según se ha especificado en la sección 5.5.4 relativa a la determinación del coeficiente de transferencia de carga.

Los diagramas de Tafel correspondientes se muestran en la Figura 58 para las diferentes condiciones de operación, donde el coeficiente de transferencia de carga α_c se obtiene a partir de las pendientes de la curva a bajas densidades de corriente, para evitar efectos de pérdidas de concentración que no pueden ser asimilados en el sobrepotencial de activación en el electrodo.

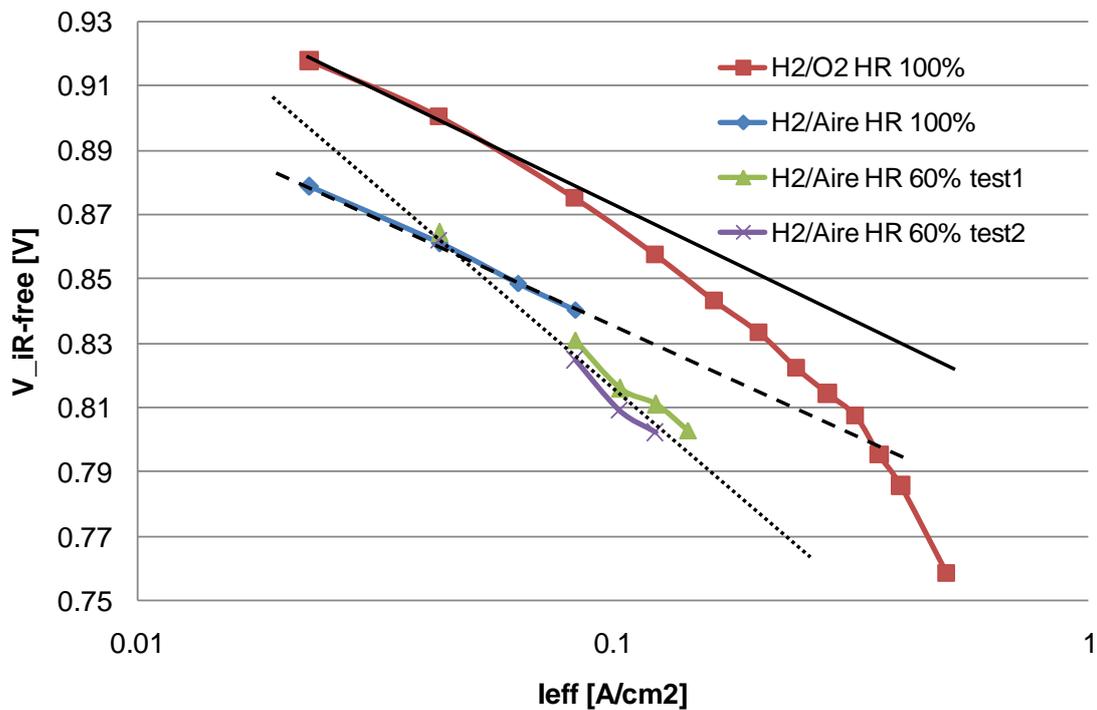


Figura 58. Diagrama de Tafel para placa bipolar serpentin, a diferentes condiciones de operación, para factores estequiométricos $\lambda_a=2.0$, $\lambda_c=10.0$.

En primer lugar se observa que las pendientes obtenidas (marcadas como rectas trazadas sobre el gráfico) para las condiciones de operación ensayadas son diferentes. Sin embargo α_c no depende de las condiciones de operación (concentración de O_2 o humedad relativa) por lo que los diferentes valores obtenidos implican la intervención de fenómenos no deseados en los resultados.

La pendiente obtenida para 60% de humedad relativa (-120 mV/década) equivale a un $\alpha_c = 0.55$. Sin embargo, a humidificaciones no completas los resultados obtenidos no son exactos debido a resistencias protónicas del electrodo no compensadas [191]. Por ello se recomienda trabajar con reactantes completamente humidificados [58]. En estas condiciones, las pendientes obtenidas son de 60 mV/década, correspondientes a un valor medio de $\alpha_c = 1.0$ (0.95 para O_2 y 1.05 para aire). Este es el valor determinado finalmente para α_c .

La distancia entre las curvas correspondientes a O_2 y aire se deben a las diferencias en el valor de i_0 , debidas a la dependencia de este parámetro con la concentración del reactante (ecuación (57)).

El cambio aparente en la pendiente de la curva (ver por ejemplo curva correspondiente a O_2) puede estar inducido por diferentes fenómenos. En primer lugar, la pendiente aumenta con la densidad de corriente debido a la aparición de pérdidas por concentración o transporte. La parte de la curva afectada por estas pérdidas no debe considerarse en el diagrama de Tafel para la determinación de parámetros cinéticos, ya que debe asegurarse que el sobrepotencial es debido únicamente a las pérdidas por activación. Las pérdidas por transporte ya sea por la difusión del O_2 o por los gradientes de potencial en el electrodo pueden inducir cambios en la pendiente aparente de Tafel [38].

Algunos autores [140, 143] indican que además de estos efectos se produce un cambio en el mecanismo cinético de la reducción del O_2 , lo que implicaría una influencia de las diferentes isothermas de adsorción (Langmuir, Temkin) y diferentes reacciones limitantes en el mecanismo de reacción. Según este mecanismo, el bajo valor de la pendiente de Tafel (-60 mV/década) correspondería a un rango de potencial donde la reducción del O_2 se produce sobre una superficie de Pt oxidada. El valor alto de la pendiente de Tafel (-120 mV/década) correspondería a un rango de potencial donde la reducción del O_2 se produce sobre una superficie de Pt libre de óxido. De hecho existen trabajos analizando la influencia de la naturaleza de la superficie de Pt sobre la cinética de reducción del O_2 [195, 196].

Sin embargo en los resultados obtenidos el cambio en la pendiente aparente de la pendiente de Tafel está producido por la aparición de las pérdidas por concentración, ya que el cambio de pendiente se produce de forma gradual desde los -65 mV/década a bajas densidades de corriente (donde las pérdidas por concentración son despreciables) hasta los -125 mV/década a altas densidades de corriente. La variación gradual de la pendiente indicaría una aparición progresiva de las pérdidas por transporte.

Para el rango de trabajo donde los sobrepotenciales se deben exclusivamente a la cinética del electrodo, excluyendo pérdidas óhmicas y de concentración, se concluye que el valor del coeficiente de transferencia de carga α_c es 1.0, con un error del 5%.

En principio, el valor de i_0 (exchange current density) para las diferentes condiciones de operación se podría determinar también a partir del diagrama de Tafel, a partir de la intersección de la curva con el eje de ordenadas para $i_{\text{eff}} = 0$ y aplicando las ecuaciones (54) y (55). Cualitativamente se observa que i_0 es mayor para el caso operando con O_2 por las razones expuestas anteriormente. Sin embargo la determinación cuantitativa no es posible a partir del diagrama ya que los errores son muy elevados [38], ya que un pequeño error en la pendiente de Tafel induce grandes errores en i_0 , debido a la necesidad de extrapolar los valores y a la escala semi-logarítmica del diagrama.

5.5.5 Densidad de intercambio de corriente de referencia

El parámetro "reference exchange current density", i_0^{ref} en la ecuación (57) puede ser calculado a partir de i_0 , determinando i_0 experimentalmente a partir de los diagramas de Tafel. Sin embargo, el cálculo cuantitativo no es posible como se ha mencionado en el apartado anterior.

Por lo tanto este parámetro se ha utilizado como parámetro de ajuste para la calibración del modelo computacional. En el apartado de validación se dan los valores obtenidos para este parámetro y se comparan con los encontrados en la literatura.

5.6 Validación de las curvas IV de la monocelda

Se han realizado varias series de simulaciones variando los valores del reference exchange transfer coefficient. Es importante recalcar que estos valores dependen del electrodo, y al haber trabajado siempre con las mismas MEAs, los valores del reference exchange transfer coefficient han de ser únicos y válidos para todos los casos (diseño de placa bipolar y condiciones de operación).

Para un valor de $448 \mu\text{A}/\text{cm}^2_{\text{Pt}}$ en cátodo y $448\text{E}5 \mu\text{A}/\text{cm}^2_{\text{Pt}}$ en ánodo, se han obtenido las siguientes curvas de polarización:

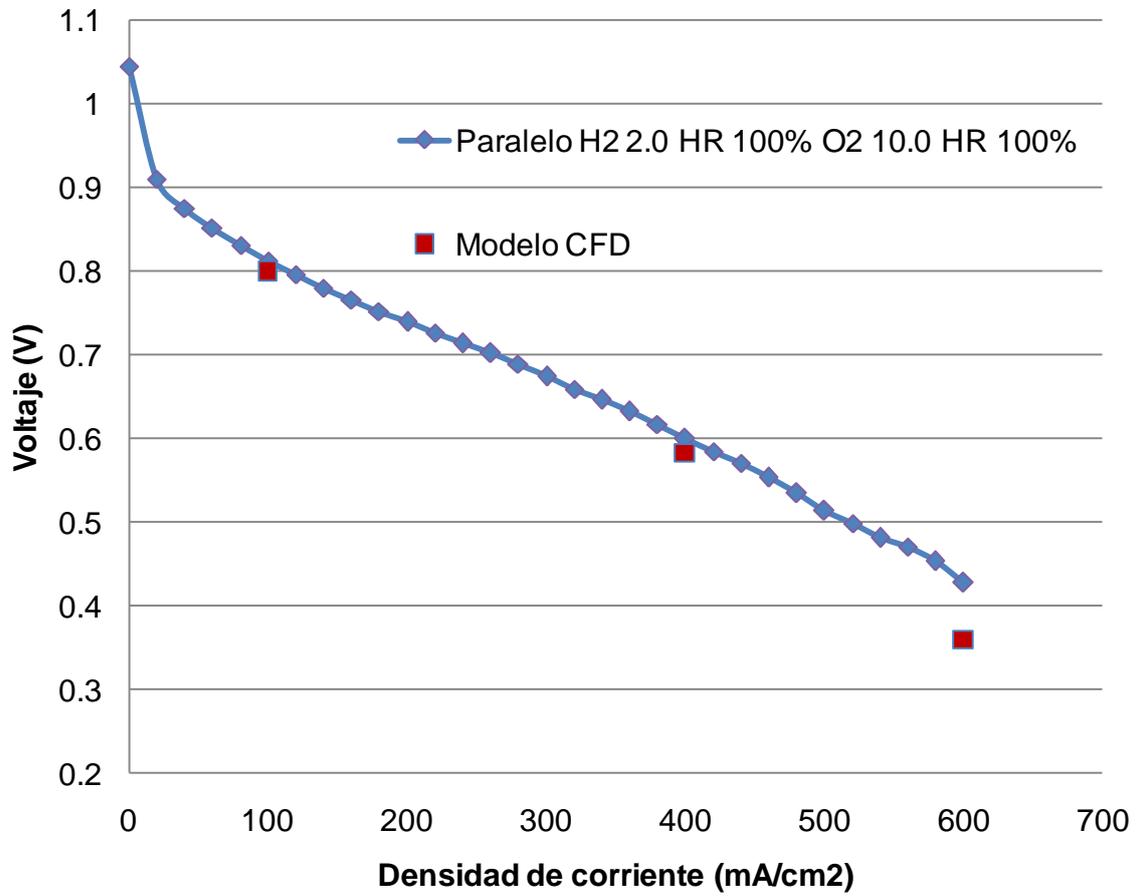


Figura 59. Comparación curva IV experimental vs. CFD para placa bipolar de flujo paralelo, factores estequiométricos $\lambda_a=2.0$, $\lambda_c=10.0$, humedad relativa 100%.

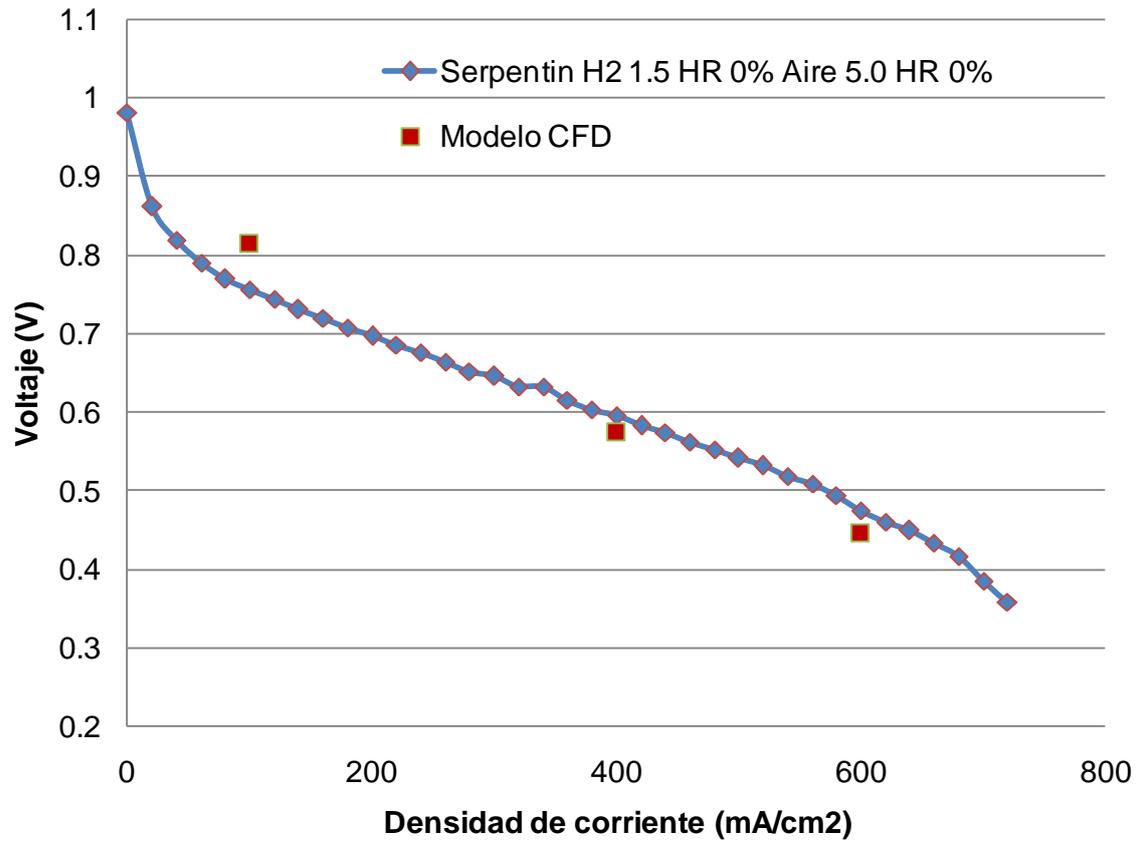


Figura 60. Comparación curva IV experimental vs. CFD para placa bipolar de flujo serpentin, factores estequiométricos $\lambda_a=1.5$, $\lambda_c=5.0$, humedad relativa 0%.

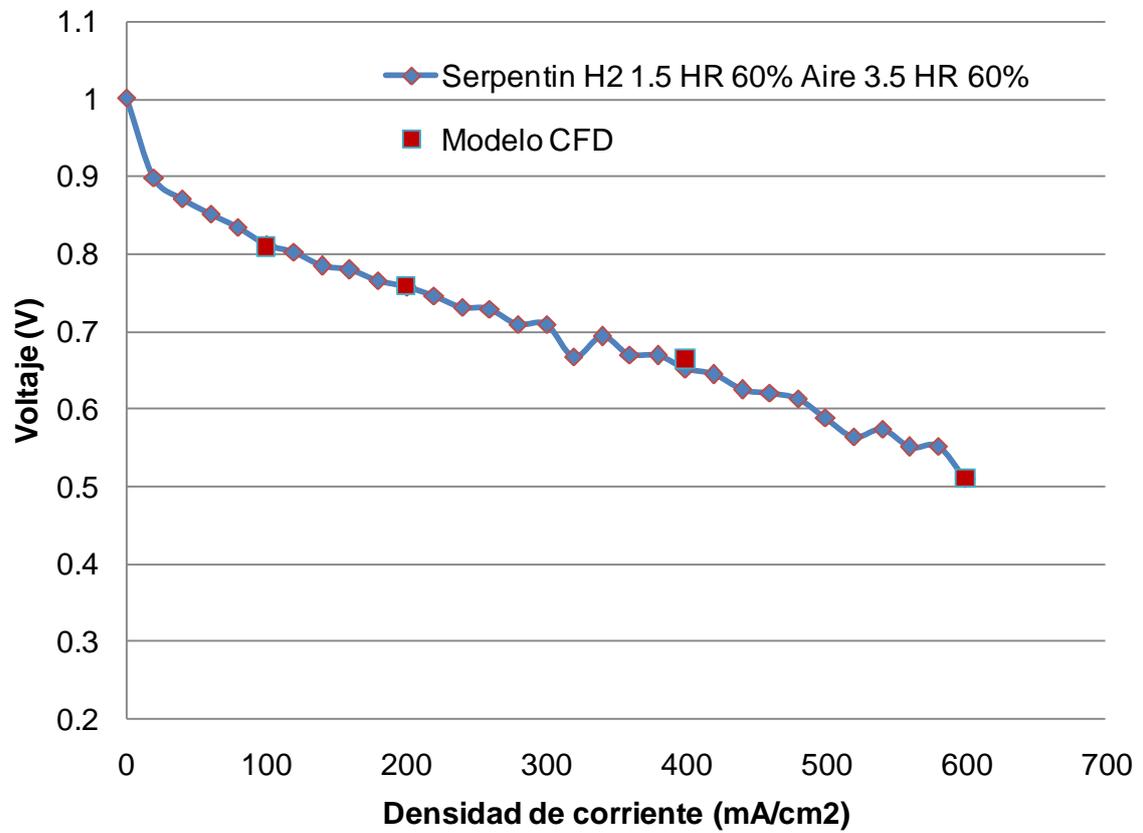


Figura 61. Comparación curva IV experimental vs. CFD para placa bipolar de flujo serpentin, factores estequiométricos $\lambda_a=1.5$, $\lambda_c=3.5$, humedad relativa 60%.

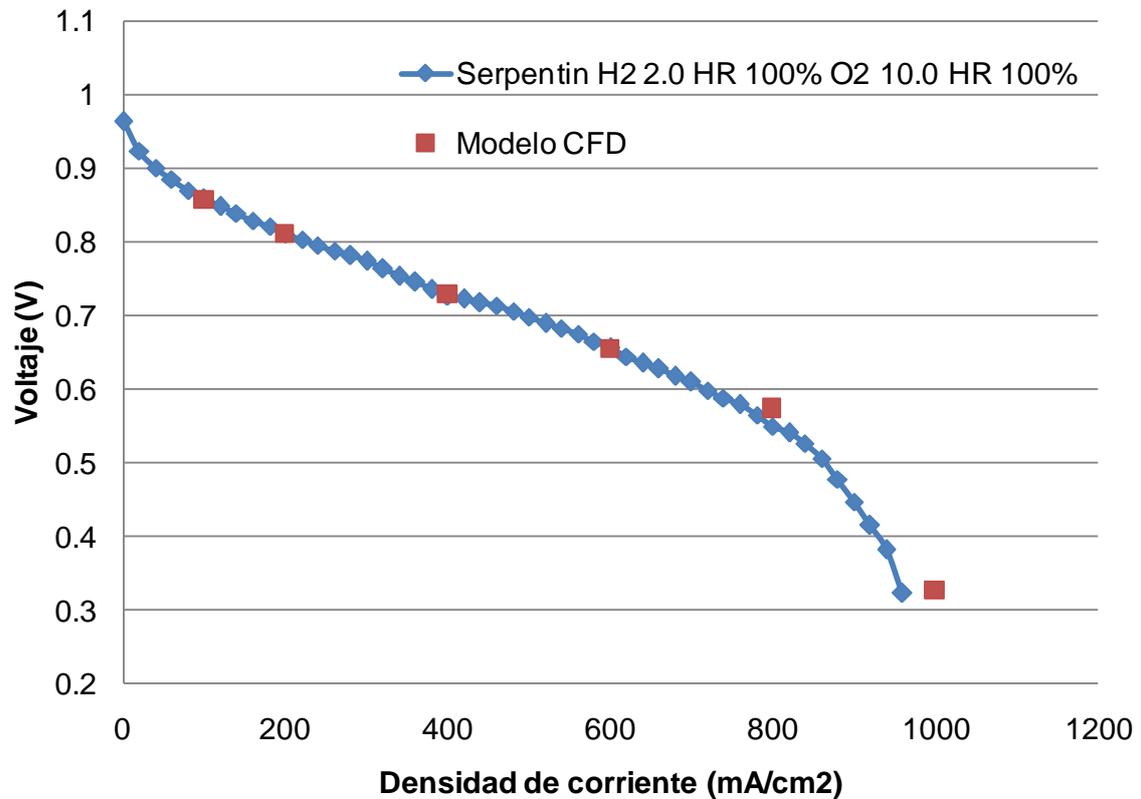


Figura 62. Comparación curva IV experimental vs. CFD para placa bipolar de flujo serpentin, factores estequiométricos $\lambda_a=2.0$, $\lambda_c=10.0$, humedad relativa 100%.

Se observa un correcto ajuste entre los datos experimentales y los resultados de las simulaciones, que reproducen adecuadamente el funcionamiento de la celda real.

En la Figura 62 se observa que incluso a altas densidades de corriente los resultados de la simulación numérica reproducen con precisión la caída de voltaje de la celda real debida a las pérdidas por polarización.

Un análisis cuantitativo de la validación de los resultados del modelo se presenta en la Tabla 11, donde se ha calculado el error relativo en el cálculo del voltaje como:

$$Error(\%) = 100 \times \left(\frac{V_{\text{modelo}} - V_{\text{experimental}}}{V_{\text{experimental}}} \right) \quad (60)$$

Se observa que en los cuatro casos analizados los errores cometidos por el modelo en el cálculo del voltaje de la monocelda son mínimos. El error medio en el cálculo del voltaje de la curva de polarización para la placa bipolar paralelo es del 8 %, mientras que para la placa bipolar en serpentín los resultados numéricos para una de las condiciones de operación presentan un error medio del 6 %, y para las otras dos condiciones de operación el error promedio en el cálculo de la curva de polarización es inferior al 1 %.

Paralelo H ₂ 2.0 HR 100% O ₂ 10.0 HR 100%	i (mA/cm²)	V Experimental (V)	V modelo CFD (V)	Error (%)
	100	0.81	0.80	1.30
	400	0.61	0.58	3.80
	600	0.44	0.36	19.14
Serpentín H ₂ 1.5 HR 0% Aire 5.0 HR 0%				
	100	0.76	0.81	7.67
	400	0.60	0.57	3.86
	600	0.47	0.44	6.33
Serpentín H ₂ 1.5 HR 60% Aire 3.5 HR 60%				
	100	0.81	0.81	0.48
	200	0.76	0.76	0.18
	400	0.65	0.66	1.89
	600	0.51	0.51	0.18
Serpentín H ₂ 2.0 HR 100% O ₂ 10.0 HR 100%				
	100	0.86	0.86	0.23
	200	0.81	0.81	0.12
	400	0.73	0.73	0.41
	600	0.66	0.65	0.24
	800	0.55	0.57	4.48
	1000	0.32	0.33	1.24

Tabla 11. Comparación resultados IV modelo CFD vs. ensayos experimentales.

La Figura 63 muestra el conjunto de curvas de polarización para la placa bipolar en serpentín, donde se observa la variabilidad en los valores de voltaje en función de las condiciones de operación, y cómo el modelo CFD reproduce los valores IV de las curvas de polarización.

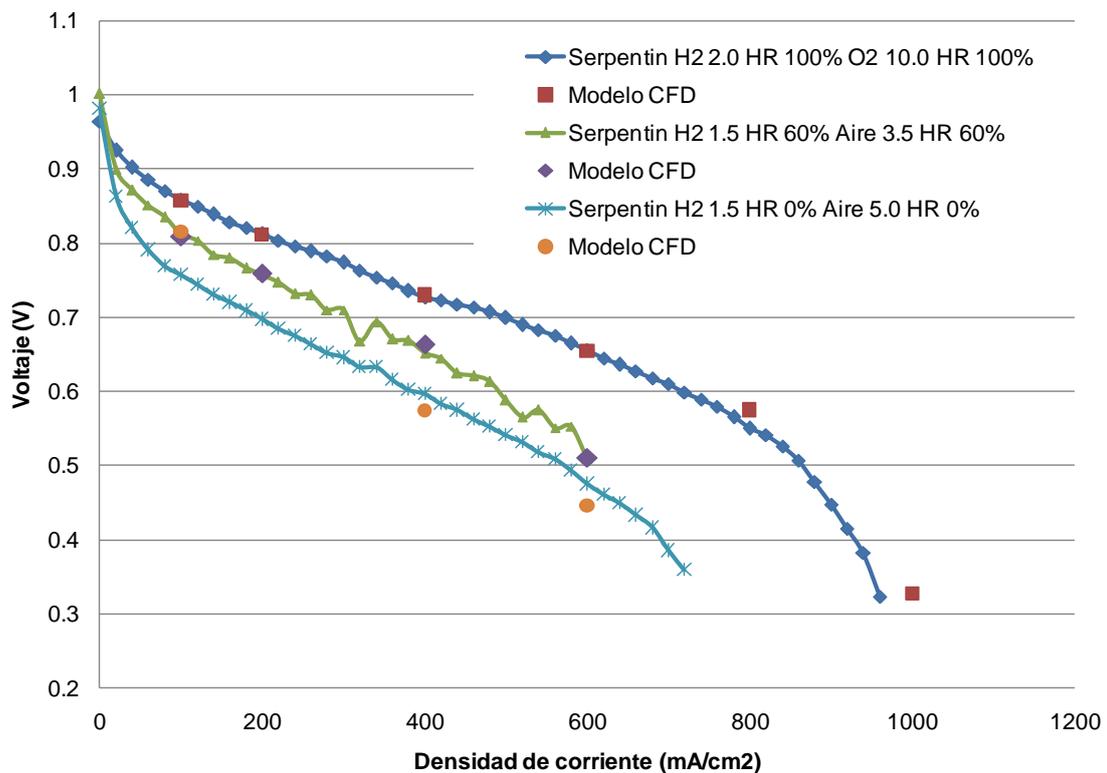


Figura 63. Curvas de polarización experimentales y resultado del modelo CFD para la placa bipolar serpentina.

De nuevo se destaca el hecho de que el modelo CFD contiene un único parámetro de ajuste (la densidad de corriente de intercambio de referencia i_0). Todos los demás parámetros físicos del modelo y relativos al método CFD han sido determinados por los métodos descritos en la presente tesis doctoral. La validez de los valores de los parámetros tanto determinados como de ajuste se asegura por el hecho de disponer de un modelo que representa fielmente el comportamiento de las monoceldas para diferentes diseños de placas bipolares y condiciones de operación.

Cabe destacar por tanto que los resultados obtenidos así como la metodología de modelado seguida en la presente tesis doctoral representan una aportación relevante en el modelado e investigación de pilas de combustible tipo PEM.

*General Motors absolutely sees the long-term future of the world
being based on a hydrogen economy.*

Larry Burns, Vice President of R&D and Planning,
General Motors Corporation, February 2003.

6 APLICACIÓN DEL MODELO COMPUTACIONAL AL ANÁLISIS DE MONOCELDAS

En la presente tesis doctoral se ha abordado la necesidad de comprender los fenómenos electroquímicos y de transporte que tienen lugar en una pila de combustible antes de proceder a un diseño y especificación de condiciones de operación adecuadas. Se ha incidido también en la importancia del diseño tanto de las placas bipolares como del resto de componentes en las prestaciones finales del stack. Como ejemplo, las funciones de la placa bipolar (distribución de reactantes sobre los electrodos, evacuación de productos y agua líquida, y contacto eléctrico entre celdas) son satisfechas en mayor o menor medida en función del diseño de la placa bipolar. Por todo ello la optimización tanto del diseño de placas bipolares como del resto de componentes de la pila de combustible ha recibido una atención importante, donde en los últimos años el uso de la Fluidodinámica Computacional ha crecido significativamente.

Como se ha visto en el estado del arte, el diseño de placas bipolares se ha abordado frecuentemente con herramientas CFD sin contemplar otros fenómenos (reacciones electroquímicas, fenómenos de transporte en la membrana, etc.) como por ejemplo en el trabajo de Kumar y Reddy [57]. Sin embargo, los fenómenos que tienen lugar en la pila de combustible están íntimamente acoplados, y en general desacoplarlos implica una pérdida importante de representatividad. Por ejemplo, este tipo de trabajos suele presentar como ventajosos los diseños de canales anchos o de sección trapezoidal debido a que se favorece el transporte de reactantes al electrodo, donde se indica como única restricción la integridad mecánica de la GDL/MEA. Sin embargo los diseños de este tipo presentan desventajas importantes en su implementación real, debidas fundamentalmente a la elevada resistencia de contacto placa bipolar-GDL, dado el escaso ratio de áreas costilla/canal [58]. De esta forma, se hace preciso el diseño basado en un modelado que englobe todos los fenómenos fundamentales que tienen lugar en la pila de combustible.

En el presente capítulo se pretende utilizar los resultados del modelo obtenido para el análisis de las monoceldas con placa bipolar paralelo y serpentín, así como aplicar el modelo al desarrollo de una placa bipolar de mejores prestaciones.

6.1 Análisis de los resultados de las monoceldas

Además de poder predecir el comportamiento global de una monocelda a nivel de curvas de polarización IV, las simulaciones CFD permiten obtener gran cantidad de información acerca de las distribuciones locales de las variables de interés de la monocelda así como de los fenómenos que tienen lugar en su funcionamiento. El procesamiento adecuado de esta información resulta de una gran utilidad para comprender los fundamentos del comportamiento de la monocelda, las dependencias con respecto a diferentes variables y condiciones de operación, y poder realizar de esta forma mejoras y optimizaciones en los diseños.

Los resultados obtenidos para las placas bipolares analizadas se presentan en las secciones siguientes.

6.1.1 Monocelda placa bipolar paralelo

En las figuras siguientes se muestran resultados para la monocelda de flujo paralelo, operando con factores estequiométricos $\lambda_a=1.5$ y $\lambda_c=10.0$ con oxígeno, y humedad relativa 100%. En cada figura se muestran los resultados a 100 mA/cm^2 y 600 mA/cm^2 .

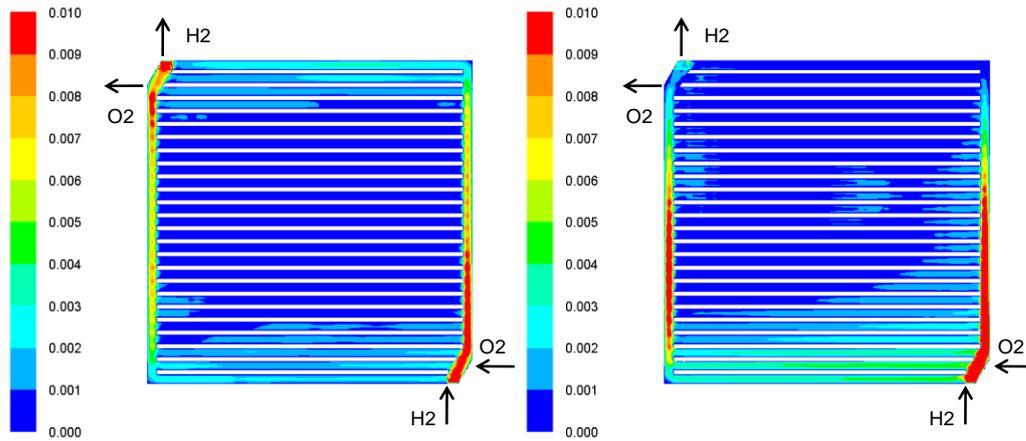


Figura 64. Distribución de velocidades en los canales de placa bipolar (ánodo) a 100 mA/cm^2 y 600 mA/cm^2 .

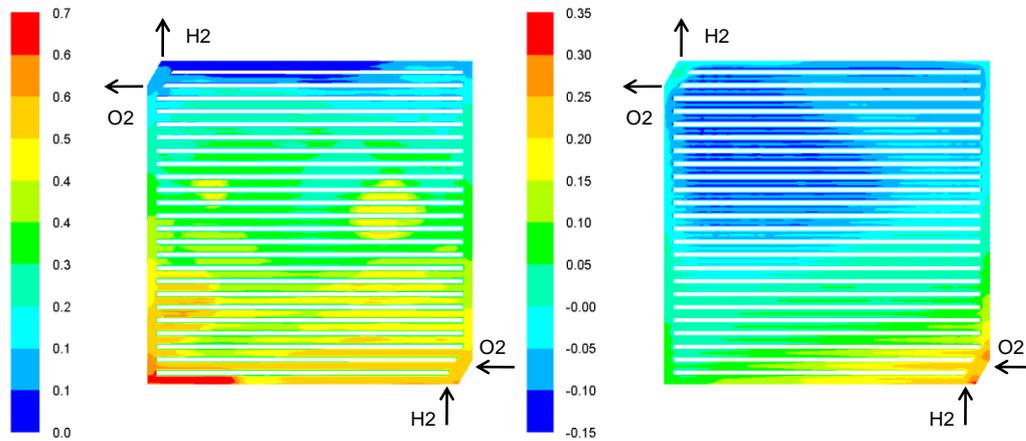


Figura 65. Distribución de presiones en los canales de placa bipolar (ánodo) a 100 mA/cm^2 y 600 mA/cm^2 .

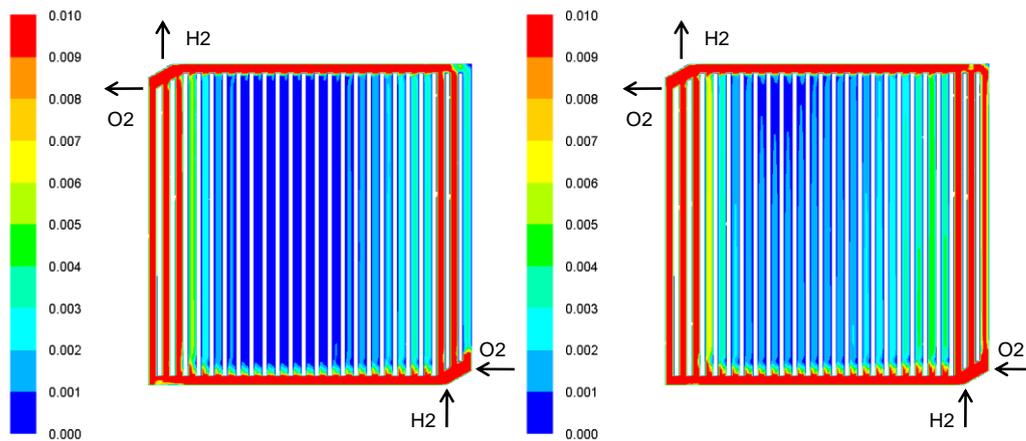


Figura 66. Distribución de velocidades en los canales de placa bipolar (cátodo) a 100 mA/cm^2 y 600 mA/cm^2 .

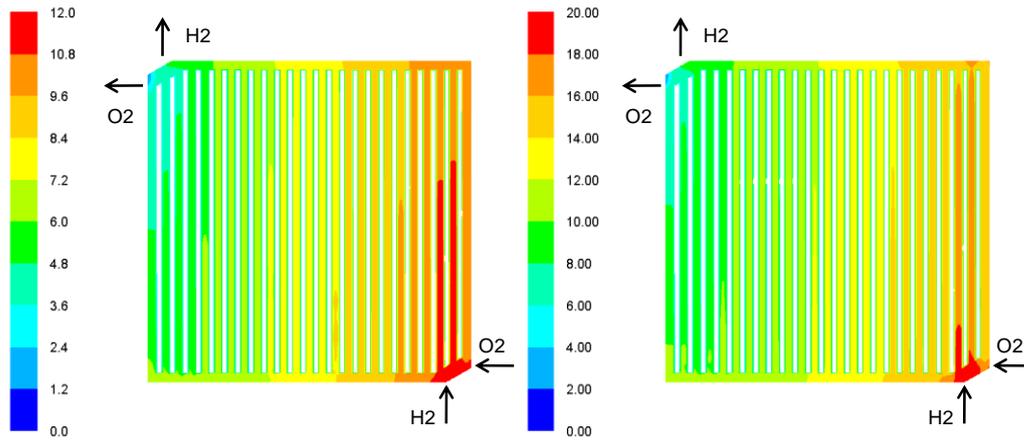


Figura 67. Distribución de presiones en los canales de placa bipolar (cátodo) a 100 mA/cm^2 y 600 mA/cm^2 .

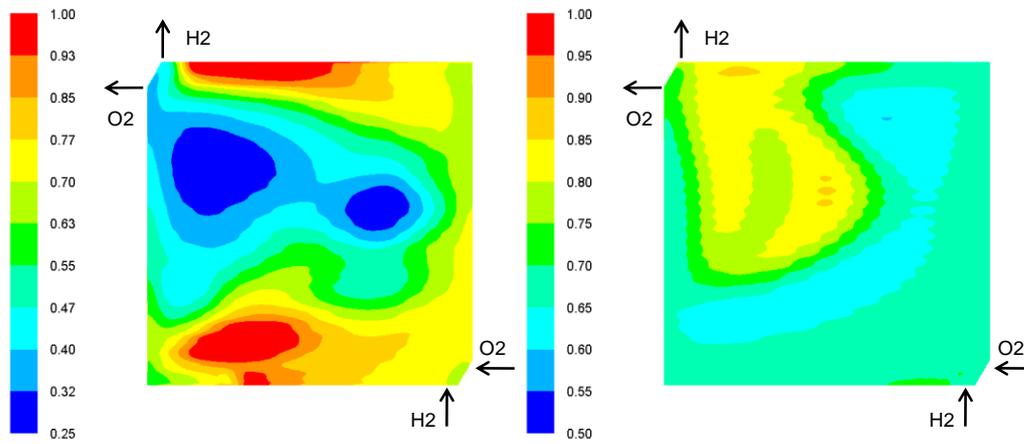


Figura 68. Distribución de H_2 sobre el electrodo (ánodo) a 100 mA/cm^2 y 600 mA/cm^2 .

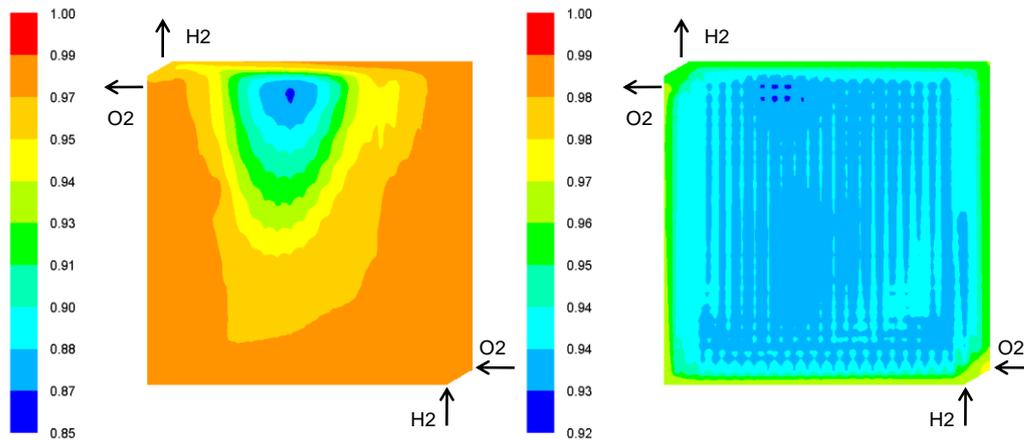


Figura 69. Distribución de O_2 sobre el electrodo (cátodo) a 100 mA/cm^2 y 600 mA/cm^2 .

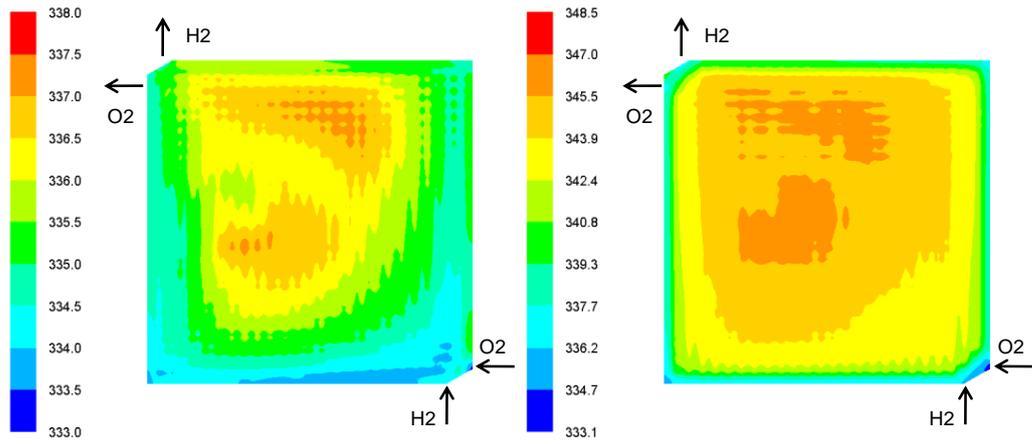


Figura 70. Distribución de temperaturas en el plano medio de la membrana a 100 mA/cm² y 600 mA/cm².

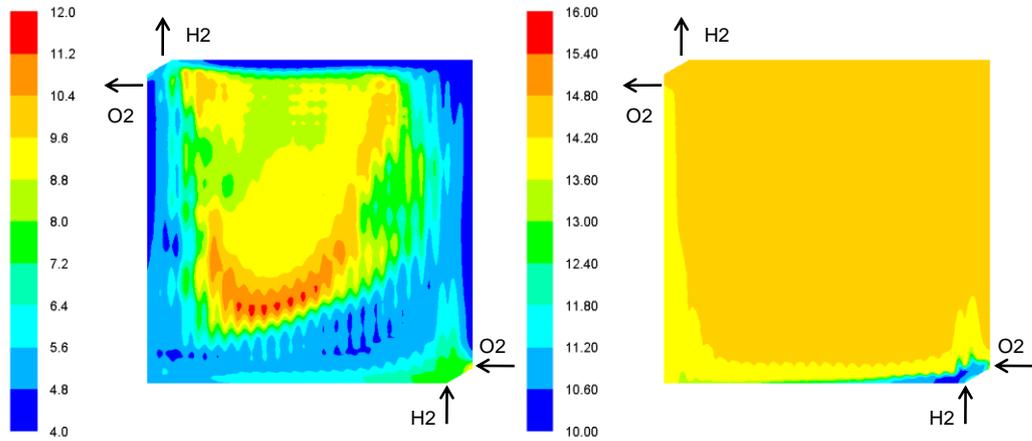


Figura 71. Distribución de contenido de agua (λ) en la interfase capa catalítica – GDL del cátodo, a 100 mA/cm² y 600 mA/cm².

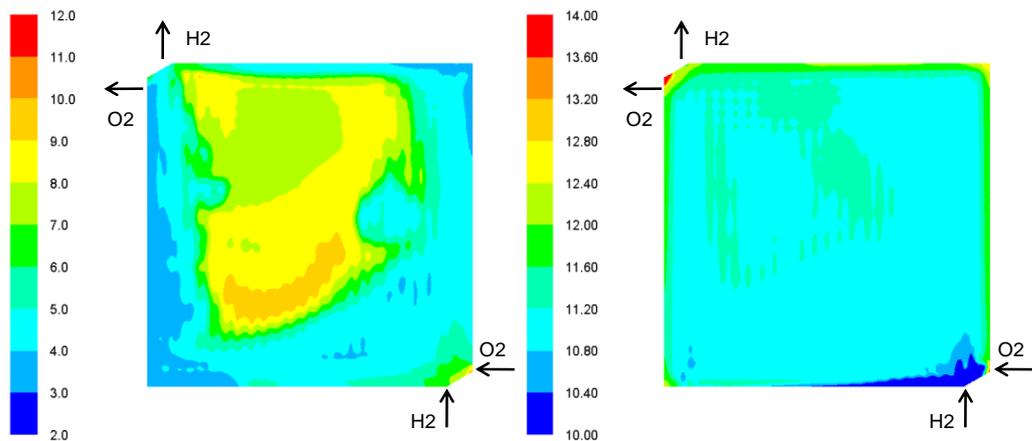


Figura 72. Distribución de contenido de agua (λ) en el plano medio de la membrana, a 100 mA/cm² y 600 mA/cm².

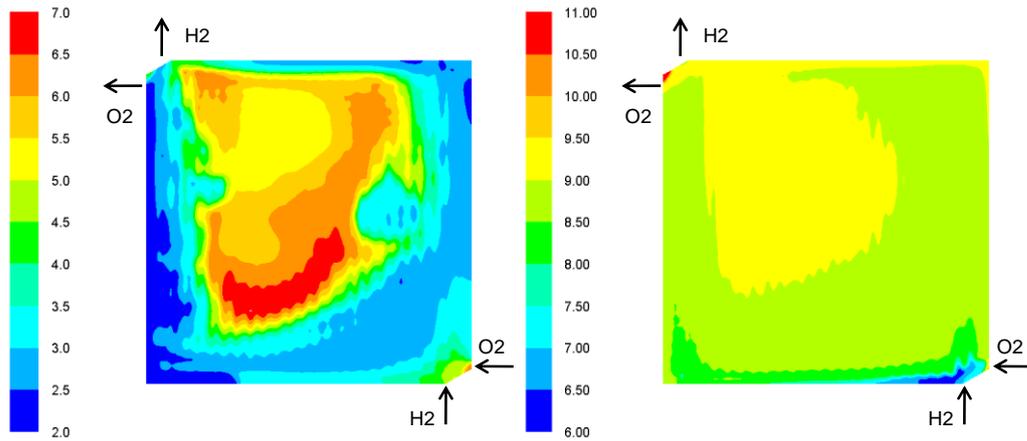


Figura 73. Distribución de conductividad protónica en el plano medio de la membrana, a 100 mA/cm² y 600 mA/cm².

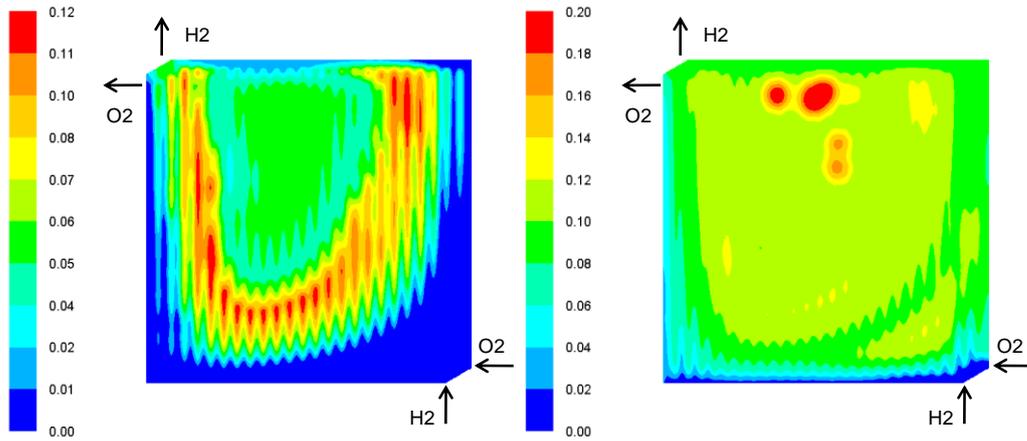


Figura 74. Distribución de agua (fracción másica de fase líquida) en la interfase capa catalítica – GDL del cátodo, a 100 mA/cm² y 600 mA/cm².

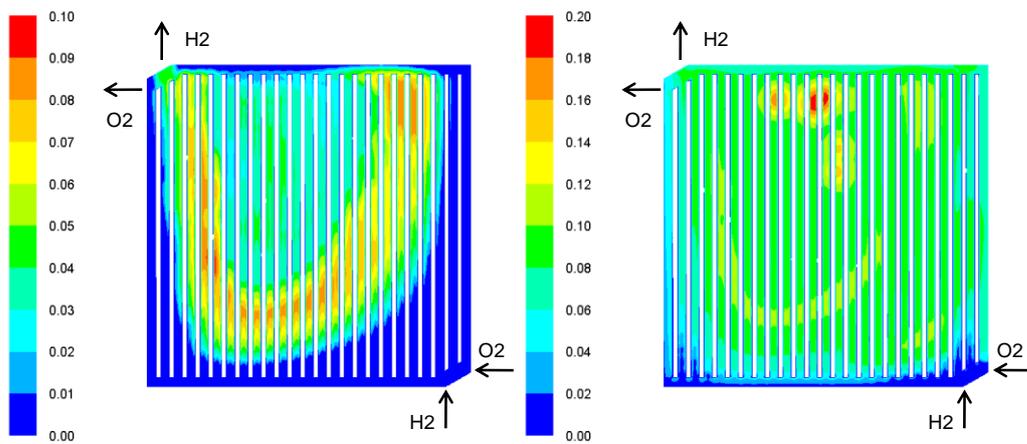


Figura 75. Distribución de agua (fracción másica de fase líquida) en los canales del cátodo, a 100 mA/cm² y 600 mA/cm².

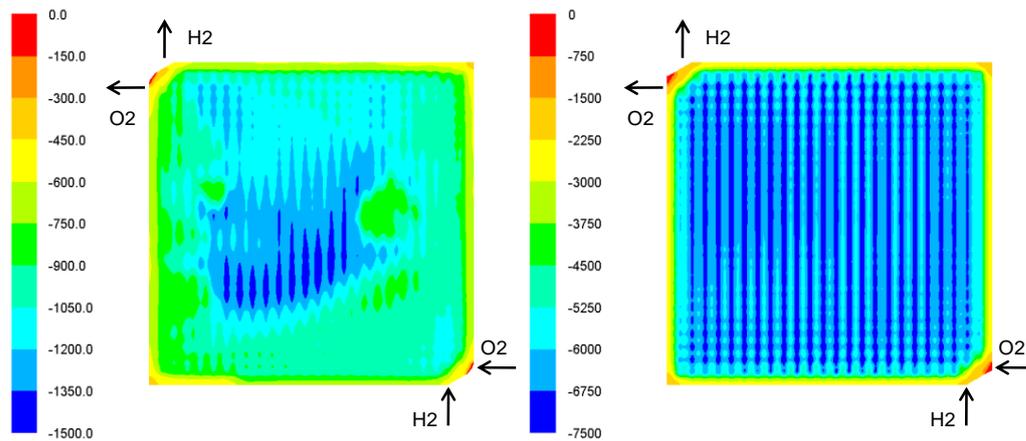


Figura 76. Distribución de densidad de corriente en el plano medio de la membrana, a 100 mA/cm² y 600 mA/cm².

Las figuras anteriores muestran las principales particularidades del funcionamiento interno de la monocelda, así como el acoplamiento entre los diferentes fenómenos que gobiernan sus prestaciones finales.

En primer lugar, se aprecia una falta de uniformidad en la distribución de velocidades entre los diferentes canales de la placa paralelo, especialmente en el cátodo (Figura 66). Este es uno de los inconvenientes principales de este tipo de diseño [16]. La aparición de agua líquida en los canales del cátodo (Figura 74) especialmente a altas densidades de corriente, también está contribuyendo a la mala distribución del flujo de reactantes.

La distribución de concentración de reactantes sobre los electrodos tiene una importancia fundamental en el funcionamiento de la celda, ya que determina la distribución de la densidad de corriente producida. En este caso particular, esta distribución no resulta tan determinante debido tanto a los altos factores estequiométricos como a la alta concentración de los reactantes suministrados, que en ambos casos se suministran puros (aunque humidificados). Sin embargo sí que se observa una dependencia de la concentración local de H₂ en el ánodo (Figura 68) con respecto a la distribución de presiones en los canales de la placa bipolar mostrada en la Figura 65, especialmente a altas densidades de corriente.

El resto de las figuras muestra la interrelación entre los fenómenos de generación y transporte de agua y la generación de corriente eléctrica y transferencia de calor en la celda. La densidad de corriente generada (Figura 76) conlleva una generación de H₂O en el cátodo, que contribuye tanto a humidificar la membrana (Figura 71 y Figura 72) como a aumentar la conductividad protónica de la misma (Figura 73). El campo de temperaturas en la membrana es resultado tanto de la generación térmica por la entalpía de reacción (ORR en especial) como por el transporte de la densidad de corriente, donde la resistividad de los materiales provoca un calentamiento por el efecto Joule. Por ello las temperaturas en la membrana (Figura 70) siguen los mismos

patrones y tendencias tanto en su distribución como en su rango de valores que la densidad de corriente. La monocelda presenta por tanto temperaturas más elevadas a mayores densidades de corriente, y también mayores diferencias de temperatura entre los diferentes puntos de la membrana. Esto puede llegar a provocar en última instancia una degradación acelerada de la membrana, ya que la temperatura influye en la saturación de agua, ésta en el contenido de humedad, éste en la conductividad de la membrana, y ésta última en el calentamiento por efecto Joule. De esta forma, en última instancia se pueden originar puntos calientes que degraden la membrana localmente (pin-holes). En general se recomiendan diferencias de temperatura menores de 5 °C para asegurar la durabilidad de la membrana [48], lo que no está garantizado en la operación a 600 mA/cm² con el diseño y condiciones de operación simuladas.

El patrón de condensación (fracción másica de agua líquida) se muestra en la Figura 74 y Figura 75, donde se observa una mayor cantidad de agua líquida en la operación a 600 mA/cm² por la mayor generación de agua en la reacción electroquímica. En operación a mayores densidades de corriente, un aumento en la cantidad de agua líquida llevaría a un bloqueo parcial de los poros de GDL y CL (y parcialmente incluso de los canales de la placa bipolar) lo que limitaría el transporte de oxígeno al cátodo y por tanto la reacción electroquímica y la generación de corriente. Esto se traduciría en el decaimiento de la curva de polarización de la celda (Figura 59).

Ya que no se disponen de datos experimentales en este rango de la curva para la monocelda con la placa bipolar de tipo paralelo, este análisis se realizará con mayor detalle en la siguiente sección para la placa bipolar de tipo serpentín.

Además de las distribuciones locales de las variables, se han obtenido valores integrales de variables de interés para la operación de la monocelda. Estos valores se muestran en la Tabla 12. Se observa un incremento del contenido en agua en la membrana (λ) a elevadas densidades de corriente, así como un gradiente en el grado de humidificación entre la parte anódica y catódica de la membrana que se acusa para altas densidades de corriente (19% a 600 mA/cm² frente a 10% a 100 mA/cm²). Ambas corrientes de reactantes se humidifican por igual, y en este caso el arrastre electro-osmótico está equilibrado con el back-diffusion, pero la generación de agua en el cátodo desequilibra el contenido en agua de la MEA entre ánodo y cátodo. En cualquier caso, la mayor generación de agua a 600 mA/cm² provoca una mayor humidificación absoluta, lo que conlleva una mejor conductividad protónica de la membrana.

La temperatura de la membrana aumenta también a altas densidades de corriente debido al mayor calor de reacción y efecto Joule (Tabla 12). La aparición de agua líquida por condensación (mg/s en Tabla 12) es más acusada a altas densidades de corriente, lo que se observa también en la Figura 74 y Figura 75.

Variable	Posición	Unidades	Condiciones operación	
			100 mA/cm ²	600 mA/cm ²
λ_{MEAa}	Membrana ánodo	-	5.39	8.56
λ_{MEAc}	Membrana cátodo	-	6.64	12.71
λ_{MEAave}	Membrana	-	6.02	10.64
λ_{CLc}	Electrodo cátodo	-	7.30	14.31
T_{MEAave}	Membrana	K	335.66	343.68
σ_{MEAa}	Membrana ánodo	1/ohm-m	3.67	6.61
σ_{MEAc}	Membrana cátodo	1/ohm-m	4.65	10.20
σ_{MEAave}	Membrana	1/ohm-m	4.16	8.41
ΔP_a	canales ánodo	Pa	0.60	0.34
ΔP_c	canales cátodo	Pa	11.50	17.50
Flujo arrastre electro-osmótico	Electrodo cátodo	mg/s	0.52	3.53
Flujo back-diffusion	Electrodo ánodo	mg/s	0.67	3.33
Flujo condensación	Electrodo cátodo	mg/s	0.01	0.06
Flujo condensación	GDL cátodo	mg/s	0.25	2.50
Calor reacción	Electrodo cátodo	W/m ³	1.230	7.300
Calor resistencia óhmica	Membrana ánodo	W/m ³	0.134	2.550
Calor resistencia óhmica	Membrana cátodo	W/m ³	0.100	1.635
Calor resistencia óhmica	GDL ánodo	W/m ³	0.033	1.025
Calor resistencia óhmica	GDL cátodo	W/m ³	0.031	1.000

λ ánodo 1.5 HR=100% H₂

λ cátodo 10 HR=100% O₂

Tabla 12. Principales resultados obtenidos para la monocelda paralelo, a 100 mA/cm² y 1000 mA/cm².

6.1.2 Monocelda placa bipolar serpentin

En las figuras siguientes se muestran resultados para la monocelda de flujo en serpentin, operando con factores estequiometricos $\lambda_a = 2.0$ y $\lambda_c = 10.0$ y humedad relativa 100%, para alimentaci3n del c3todo con oxigeno. En cada figura se muestran los resultados a 100 mA/cm² y 1000 mA/cm².

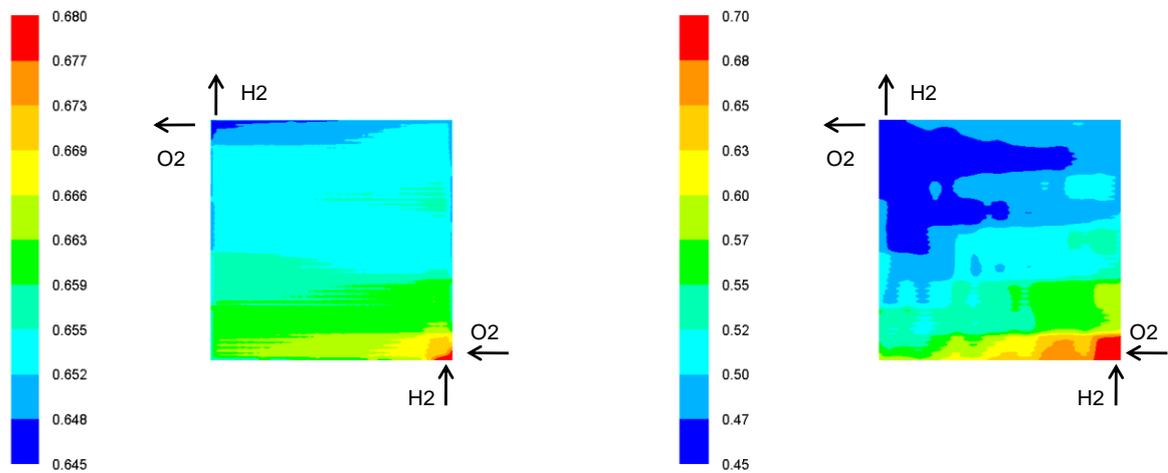


Figura 77. Distribuci3n de H₂ sobre el electrodo (3nodo) a 100 mA/cm² y 1000 mA/cm².

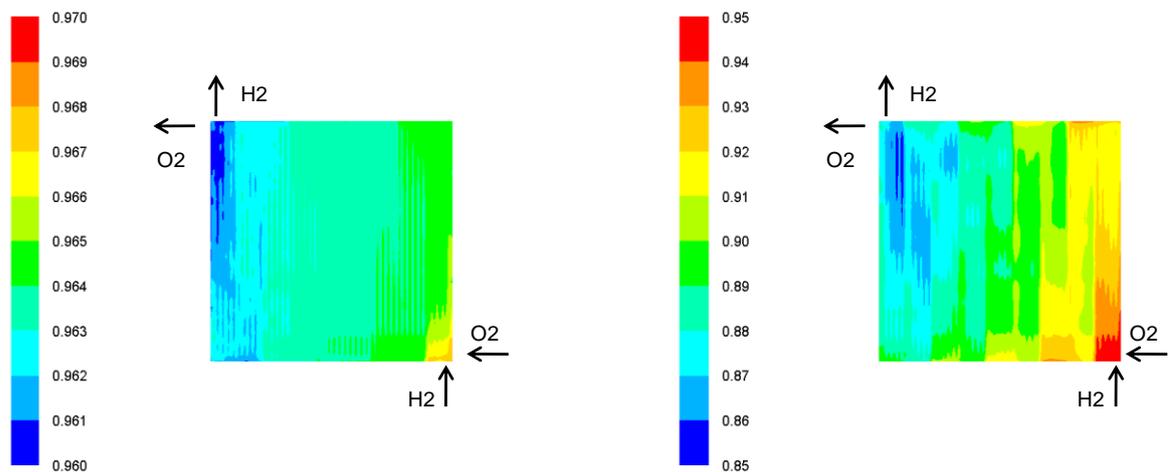


Figura 78. Distribuci3n de O₂ sobre el electrodo (c3todo) a 100 mA/cm² y 1000 mA/cm².

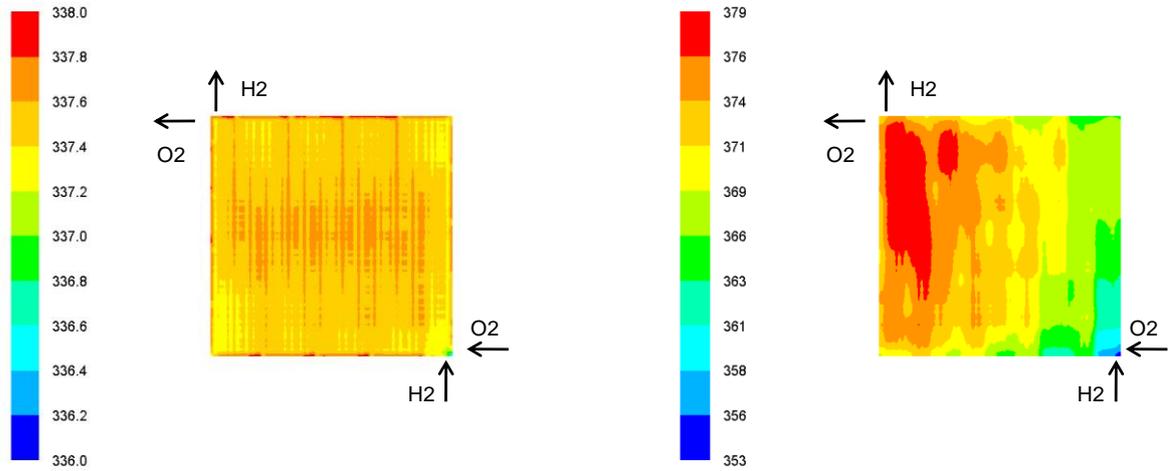


Figura 79. Distribución de temperaturas en el plano medio de la membrana a 100 mA/cm² y 1000 mA/cm².

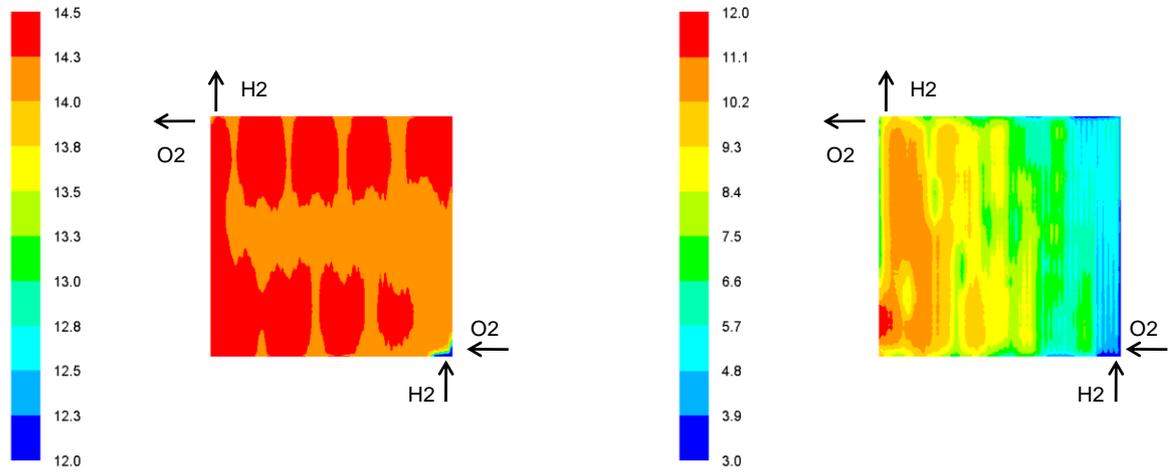


Figura 80. Distribución de contenido de humedad en la interfase capa catalítica – GDL del cátodo, a 100 mA/cm² y 1000 mA/cm².

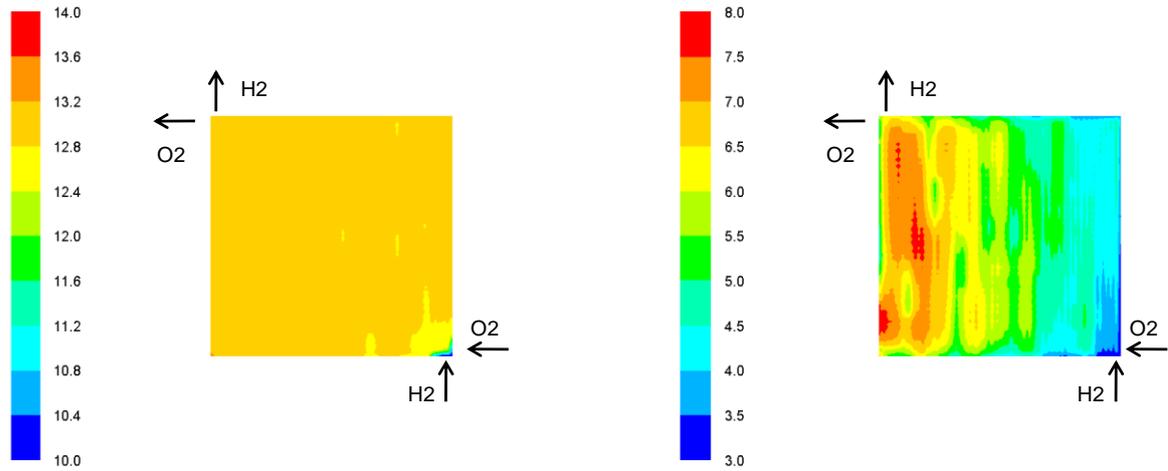


Figura 81. Distribución de contenido de humedad en el plano medio de la membrana, a 100 mA/cm² y 1000 mA/cm².

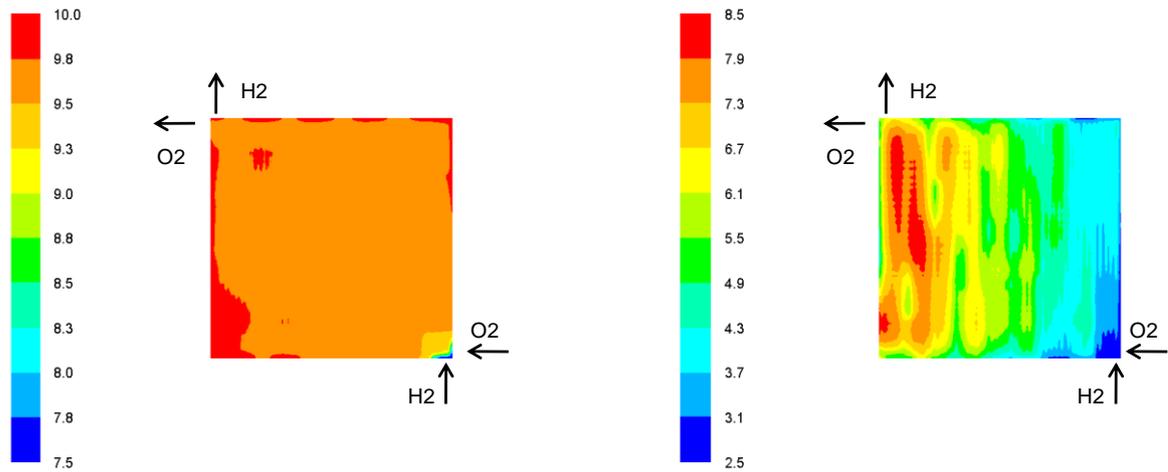


Figura 82. Distribución de conductividad protónica en el plano medio de la membrana, a 100 mA/cm² y 1000 mA/cm².

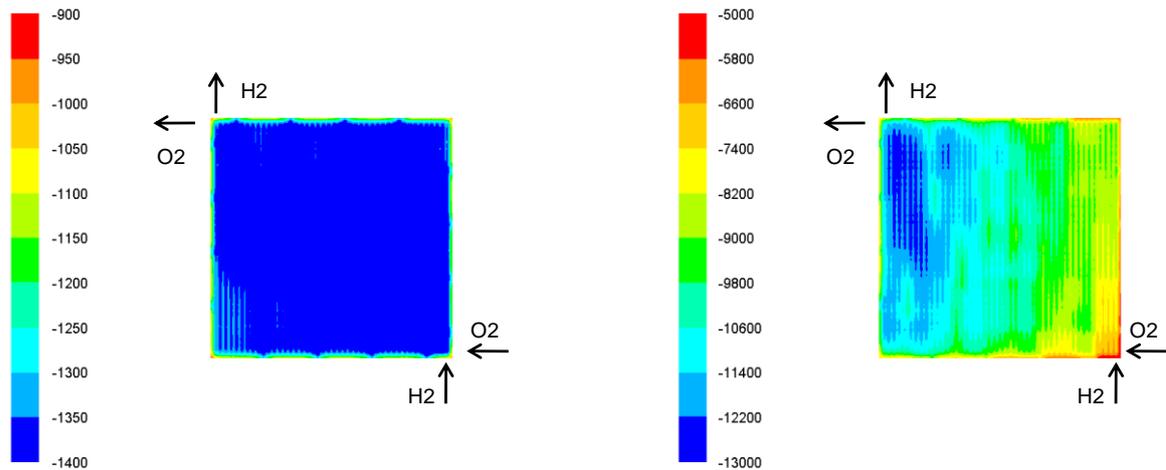


Figura 83. Distribución de densidad de corriente en el plano medio de la membrana, a 100 mA/cm^2 y 1000 mA/cm^2 .

En la Figura 77 y Figura 78 se presentan la distribución de reactantes sobre los electrodos. En todos los casos se observa el consumo de reactante a lo largo de los canales, aunque debido a que se alimentan puros y con elevados factores estequiométricos las concentraciones de reactante son siempre elevadas. Las temperaturas de la membrana así como los gradientes de su distribución son claramente más elevados a altas densidades de corriente como se observa en la Figura 79. Esto es debido a la mayor generación térmica a altas densidades de corriente tanto por la entalpía de reacción como por el efecto Joule (cuyas contribuciones se muestran en la Tabla 13). Estas elevadas temperaturas implican un aumento de la presión de saturación, lo que contribuye a que exista una menor humidificación de la membrana a altas densidades de corriente (Figura 81). Esto ocurre a pesar de la mayor generación de agua en el cátodo, que sin embargo no es capaz de humidificar la membrana de una forma efectiva. El acoplamiento entre generación de densidad de corriente, temperatura y humidificación de la membrana se observa claramente en la Figura 79, Figura 81 y Figura 83.

Variable	Posición	Unidades	Condiciones operación		
			1000 A/m ²	6000 A/m ²	10000 A/m ²
λ_{MEAa}	Membrana				
	ánodo	-	11.73	8.61	4.07
λ_{MEAc}	Membrana				
	cátodo	-	13.45	12.45	6.54
λ_{MEAave}	Membrana	-	12.59	10.53	5.31
λ_{CLc}	Electrodo				
	cátodo	-	14.30	14.05	8.00
T_{MEAa}	Membrana				
	ánodo	K	336.99	351.43	367.7
T_{MEAc}	Membrana				
	cátodo	K	337.84	355.10	373.25
T_{MEAave}	Membrana	K	337.42	353.27	370.48
σ_{MEAa}	Membrana				
	ánodo	1/ohm-m	8.70	7.32	3.71
σ_{MEAc}	Membrana				
	cátodo	1/ohm-m	10.14	11.24	6.75
σ_{MEAave}	Membrana	1/ohm-m	9.42	9.28	5.23
ΔP_a	canales ánodo	Pa	29.5	69.0	155.0
ΔP_c	canales cátodo	Pa	95.0	1062.0	2685.0
Flujo arrastre electro-osmótico	Electrodo				
	cátodo	mg/s	1.50	3.89	3.36
Flujo back-diffusion	Electrodo				
	ánodo	mg/s	1.48	3.82	3.43
Flujo condensación	Electrodo				
	cátodo	mg/s	0.00	0.04	0.17
Flujo condensación	GDL cátodo	mg/s	0.62	2.23	2.06
Calor reacción	Electrodo				
	cátodo	W/m3	7.690	34.090	53.60
Calor resistencia óhmica	Membrana				
	ánodo	W/m3	0.098	2.500	12.74
Calor resistencia óhmica	Membrana				
	cátodo	W/m3	0.084	1.590	7.08

λ ánodo 1.5 HR=100% H₂

λ cátodo 10.0 HR=100% O₂

Tabla 13. Principales resultados obtenidos para la monocelda serpentin, a 100 mA/cm², 600 mA/cm² y 1000 mA/cm².

6.1.3 Comparación resultados placas bipolares paralelo/serpentín

Con objeto de realizar una comparación más detallada entre los resultados de ambas monoceldas, en las figuras siguientes se muestran resultados para ambas monoceldas operando a 600 mA/cm^2 , con los diferentes factores estequiométricos y humedades relativas analizadas.

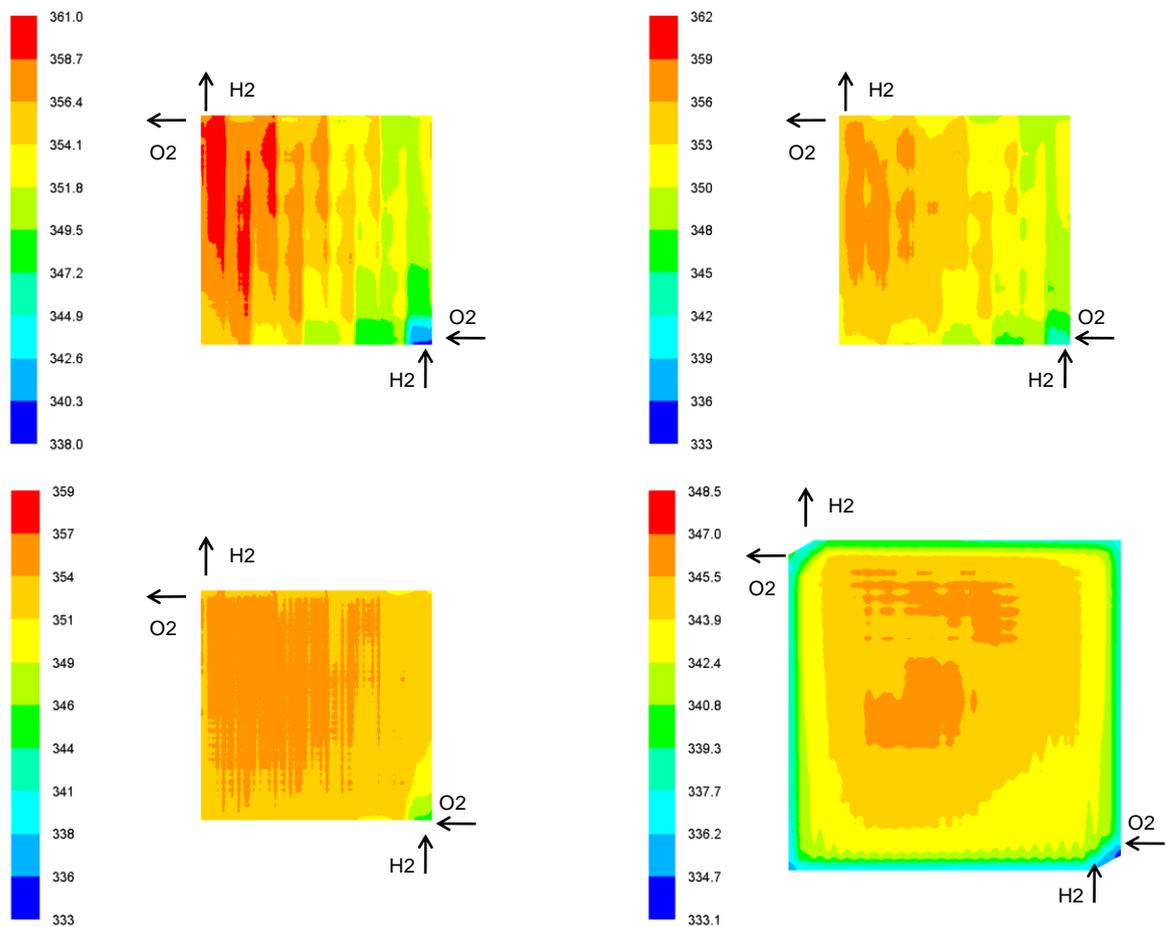


Figura 84. Distribución de temperaturas en el plano medio de la membrana a 600 mA/cm^2 :
 arriba izquierda: serpentín a15HR00_c50HR00
 arriba derecha: serpentín a15HR60_c50HR60
 abajo izquierda: serpentín a15HR100_cO2100HR100
 abajo derecha: paralelo a15HR100_cO2100HR100

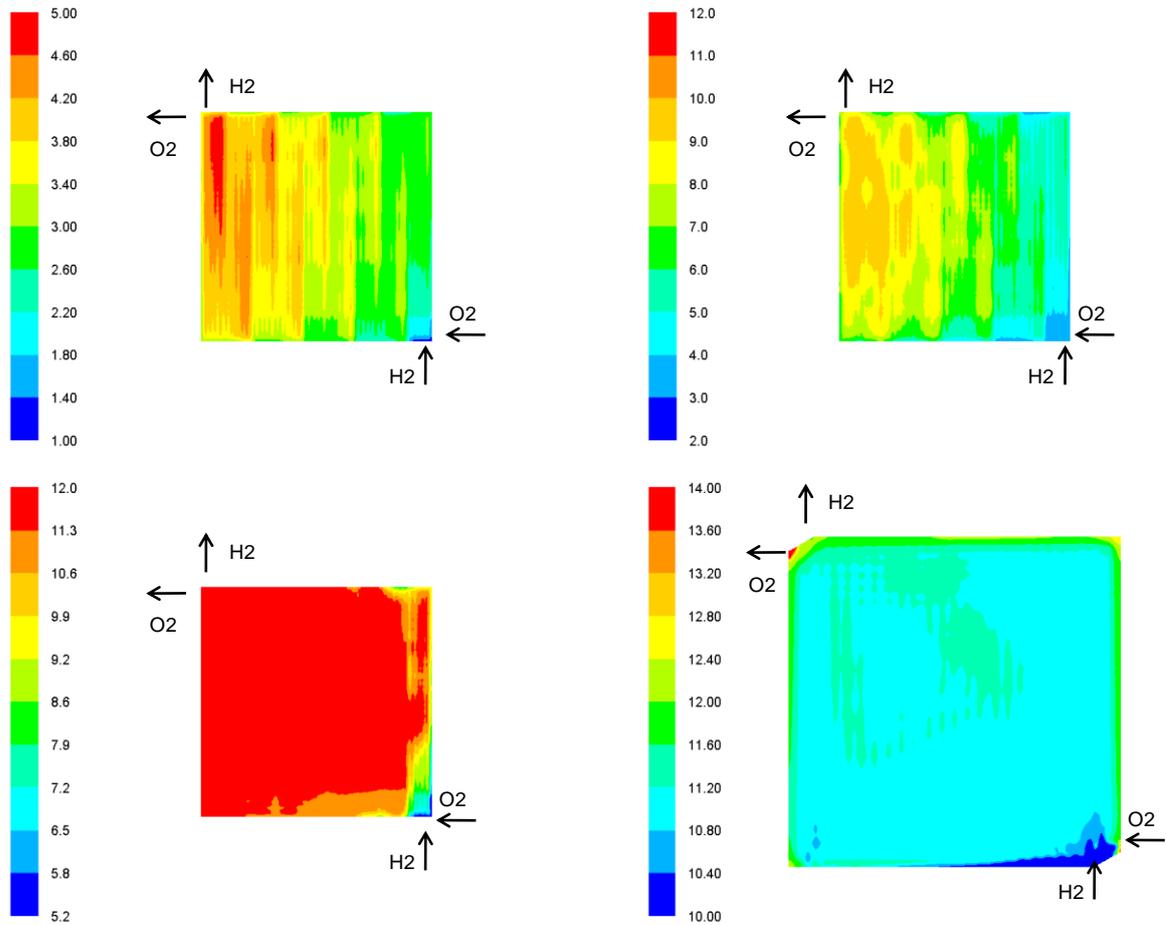


Figura 85. Distribución de contenido en humedad en el plano medio de la membrana a 600 mA/cm²:

arriba izquierda: serpentín *a15HR00_c50HR00*

arriba derecha: serpentín *a15HR60_c50HR60*

abajo izquierda: serpentín *a15HR100_cO2100HR100*

abajo derecha: paralelo *a15HR100_cO2100HR100*

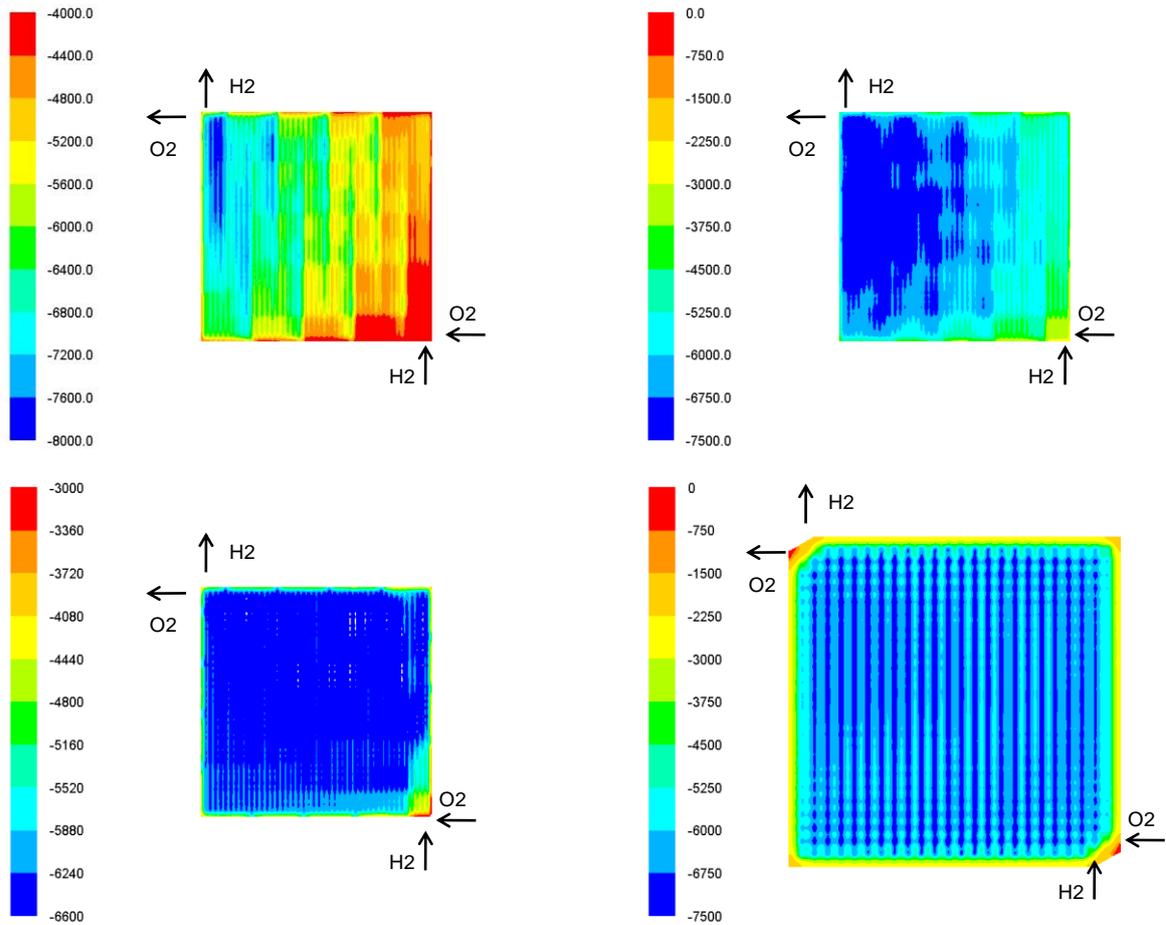


Figura 86. Distribución de densidad de corriente en el plano medio de la membrana a 600 mA/cm²:

arriba izquierda: serpentín a15HR00_c50HR00

arriba derecha: serpentín a15HR60_c50HR60

abajo izquierda: serpentín a15HR100_cO2100HR100

abajo derecha: paralelo a15HR100_cO2100HR100

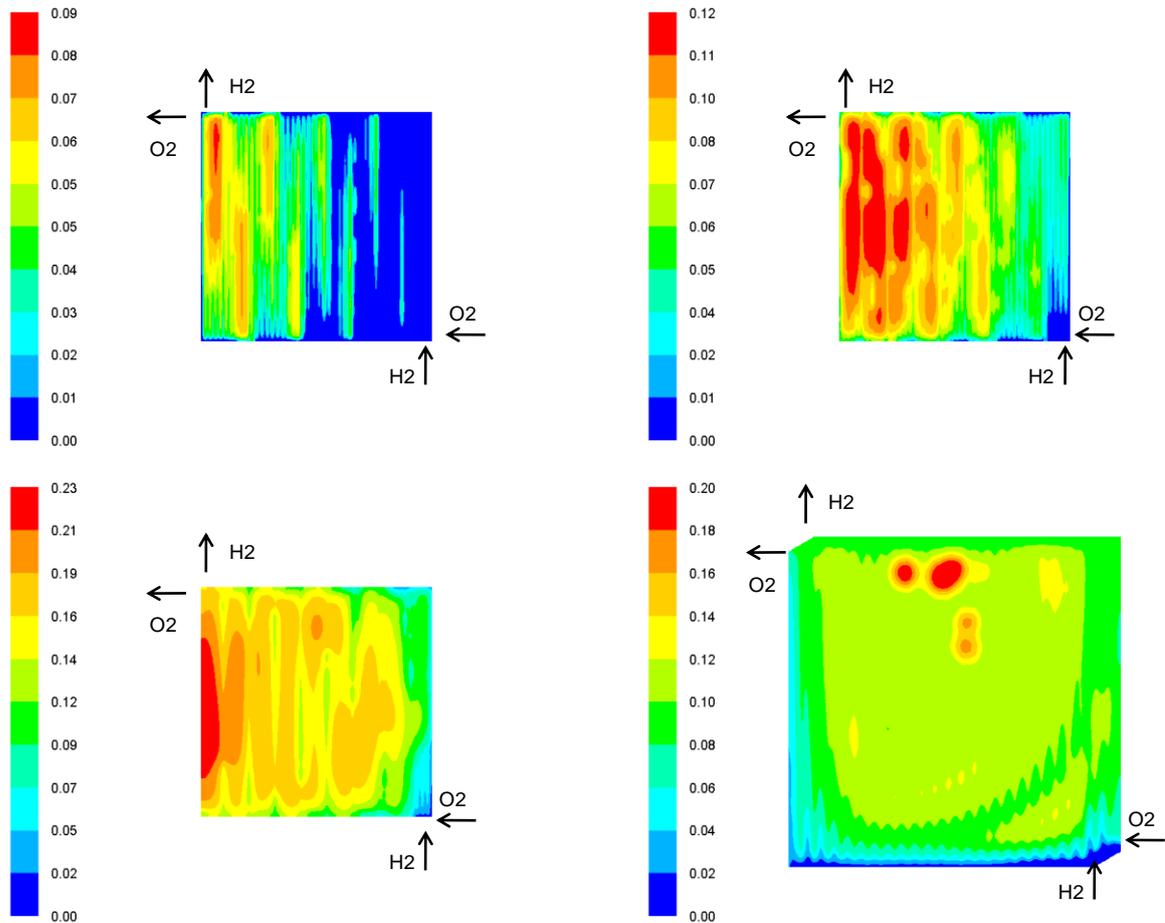


Figura 87. Distribución de fracción másica de agua condensada en la interfaz electrodo-GDL del cátodo a 600 mA/cm^2 :

arriba izquierda: serpentin a15HR00_c50HR00

arriba derecha: serpentin a15HR60_c50HR60

abajo izquierda: serpentin a15HR100_cO2100HR100

abajo derecha: paralelo a15HR100_cO2100HR100

En las figuras anteriores se observa una serie de fenómenos de interés. En primer lugar, el contenido en humedad de la membrana así como la fracción másica de agua líquida en el cátodo y GDL es máxima para la placa bipolar con flujo en serpentin operando con oxígeno y mínima para la misma placa bipolar operando con aire seco sin humidificar. El aire seco diluye y arrastra mucha más humedad y agua líquida fuera de la monocelda. En todas las condiciones de operación de la monocelda con flujo en serpentin se observa una distribución progresiva de las diferentes variables presentadas en las figuras. Esta distribución sigue el mismo patrón que el flujo serpentin en su recorrido entrada/salida. Por ejemplo el contenido de humedad en la membrana crece progresivamente (Figura 85), así como la temperatura (Figura 84) y la densidad de corriente (Figura 86). Este fenómeno, junto con el excesivo grado de

deshumidificación de la membrana en la región de entrada (Figura 85), es típico de las placas bipolares en serpentín como se muestra en Li et al. [26]. La deshumidificación local de la membrana en la región de entrada es máxima en la placa bipolar serpentín operando con aire seco ($\lambda = 1$). Sin embargo el contenido en agua se acumula conforme el flujo de gases en el cátodo circula hacia la salida, siendo esta acumulación máxima en la operación con oxígeno como se ha descrito anteriormente. En el caso particular analizado esta acumulación no es todavía problemática por las buenas propiedades hidrófobas de la GDL, que evitan un encharcamiento prematuro del cátodo.

Para la placa bipolar con flujo paralelo se observa que el agua condensada tiende a acumularse en zonas muy concretas de los canales de la placa bipolar (Figura 87). Esta acumulación local puede llegar a bloquear los canales afectados, y debido a la configuración en paralelo, el flujo de gases se desvía al resto de los canales y no evacúa el agua acumulada, lo que favorece la mala distribución de los reactantes sobre el electrodo. Esto se observa en la Figura 69, donde la concentración de oxígeno sobre el electrodo es mínima en la zona donde el agua condensada en los canales y GDL es máxima (Figura 87).

6.2 Aplicación al desarrollo de placas bipolares de mejores prestaciones

Una vez analizados los resultados obtenidos para las placas bipolares estudiadas, se aplica el modelo CFD validado al desarrollo de una placa bipolar de mejores prestaciones. Con objeto de cuantificar de una forma precisa la influencia de la placa bipolar se utilizarán en todo momento los mismos electrodos, membrana y GDL, por lo que se simulará una monocelda de 50 cm² con los mismos componentes y un nuevo diseño de placa bipolar.

El nuevo diseño estará basado en un flujo tipo serpentín, pero de flujo triple en lugar de flujo quíntuple. La Figura 88 muestra un plano general de la placa bipolar.

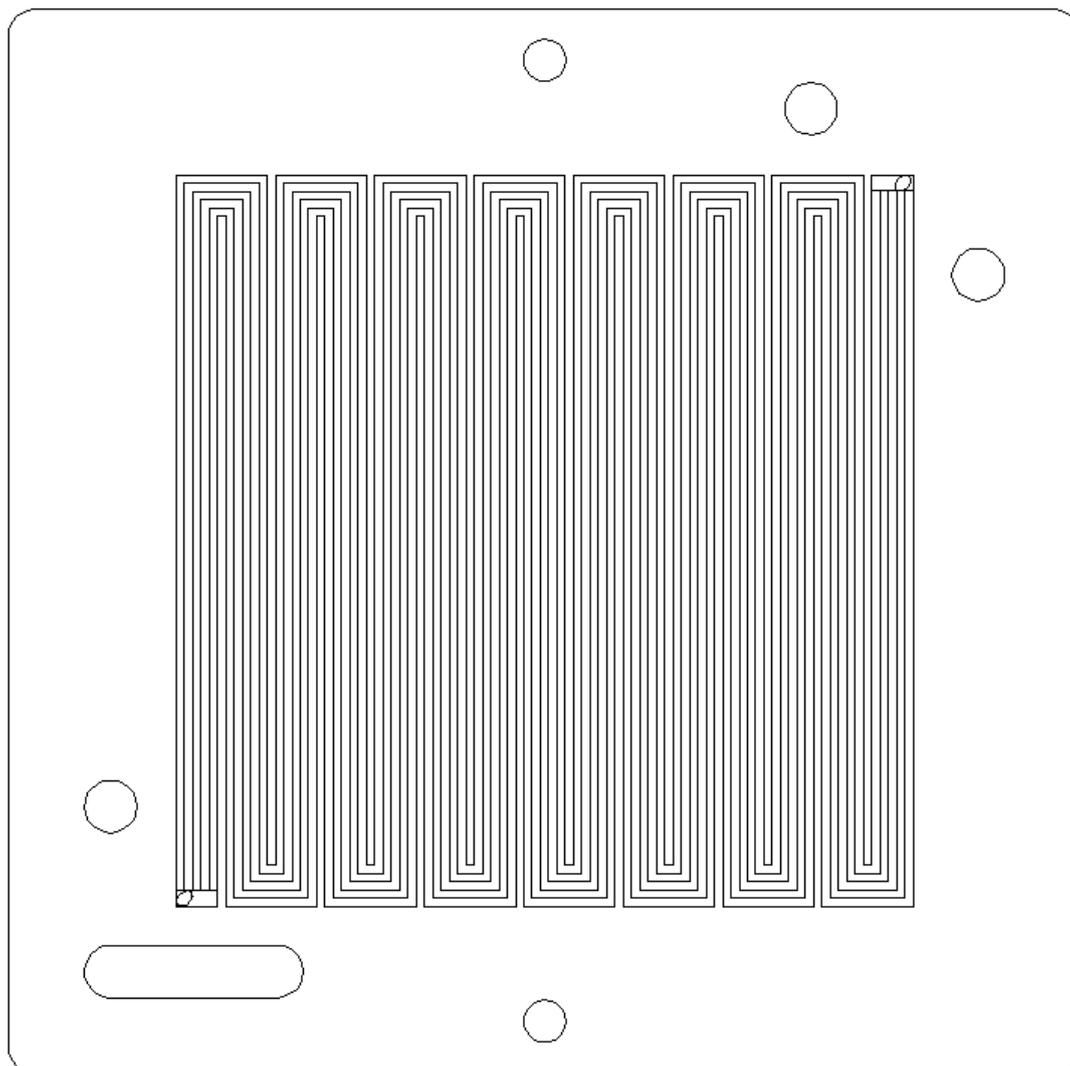


Figura 88. Placa bipolar diseño de flujo serpentin triple.

Este diseño se comparará con el diseño de serpentin quintuple de ElectroChem analizado a lo largo de la tesis doctoral. Adicionalmente se analizará el efecto de la variación de la profundidad del canal. Con objeto de evaluar las prestaciones de los diferentes diseños se ha utilizado el modelo computacional para obtener resultados de curvas de polarización y de pérdida de carga en la monocelda.

En el desarrollo del modelo de la nueva monocelda de flujo triple, se ha seguido en todo momento la metodología de mallado y modelado desarrollada en la presente tesis doctoral.

La Tabla 14 muestra las principales dimensiones y características de ambas placas bipolares. La nomenclatura seguida para la identificación de las placas bipolares es la siguiente:

- S5_09: placa original de ElectroChem Inc. (Serpentín, 5 canales, 9 pasos).
- S3_15_08: nuevo diseño (Serpentín, 3 canales, 15 pasos, profundidad 0.8 mm).
- S3_15_11: nuevo diseño (Serpentín, 3 canales, 15 pasos, profundidad 1.1 mm).

Diseño	Ancho canal (mm)	Ancho costilla (mm)	Profundidad canal (mm)	Ratio área canal/costilla (m ² /m ²)
S5_09	0.71	0.86	1.1	0.94
S3_15_08	0.78	0.78	0.8	1.05
S3_15_11	0.78	0.78	1.1	1.05

Tabla 14. Dimensiones y características de las placas bipolares analizadas.

En todos los casos la disposición de placas de ánodo y cátodo es en flujo cruzado, y el espesor total de la placa es de 9.5 mm.

El diseño original corresponde a profundidad de canales de 0.8 mm. Con objeto de observar la influencia en las prestaciones de la celda, se han realizado simulaciones adicionales para 1.1 mm de profundidad de canal. Esta recomendación se ha tomado de los trabajos de Kumar y Reddy [57] e Inoue et al [197].

Ya que tanto los materiales como el par de apriete son idénticos, la resistencia de contacto entre placa bipolar y GDL depende únicamente de la relación área de canal con respecto al área de la costilla, por lo que se ha determinado por interpolación a partir de los datos medidos para las placas bipolares de flujo paralelo y serpentín.

Las curvas de polarización para los diseños analizados se muestran en la Figura 89 para condiciones de operación con H₂/O₂, $\lambda_a = 2.0$, $\lambda_c = 10.0$, HR = 100%. Los resultados muestran que la placa con flujo en serpentín triple presenta mejores prestaciones en la zona de pérdidas por concentración que la placa con serpentín quintuple. Con respecto a la profundidad de los canales, los resultados obtenidos muestran mejoras en las prestaciones para canales de 0.8 mm con respecto a canales de 1.1 mm (curva más alta).

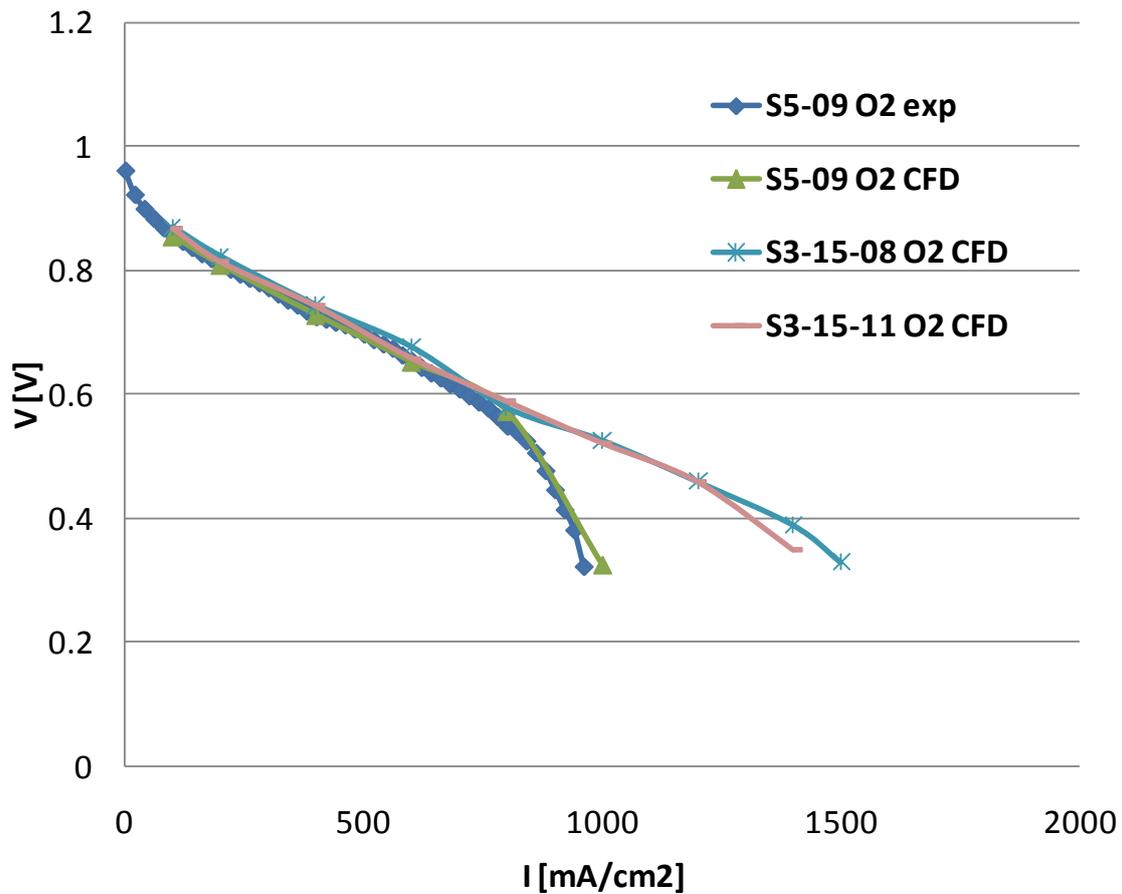


Figura 89. Curvas de polarización numéricas (CFD) y experimentales.

En el capítulo 5 se ha mostrado la validación para la monocelda ElectroChem de flujo serpentin (S5_09). Para las nuevas monoceldas tipo S3 no existen por el momento resultados experimentales. Las placas se han mecanizado según los planos de la Figura 88, pero no se han podido realizar medidas debido a que el grafito mecanizado ha de ser tratado superficialmente mediante un proceso de pirolisis con objeto de sellar los poros naturales del grafito. Este proceso no ha podido llevarse a cabo hasta la fecha y por lo tanto no se disponen de medidas experimentales. Sin embargo, la validación experimental del modelo desarrollado, frente a dos diseños de placa bipolar y diferentes condiciones de operación, hacen que se disponga de una alta confianza en los resultados obtenidos para la nueva placa bipolar.

En cuanto a las pérdidas de presión en la monocelda, los resultados obtenidos para diferentes densidades de corriente se muestran en la Tabla 15. Las pérdidas de presión repercuten directamente en el dimensionamiento y consumo del compresor asociado al stack, donde mayores pérdidas de carga indicarían una mayor potencia parásita consumida por el sistema total. Los resultados muestran una menor pérdida de carga

para el diseño original de ElectroChem (S5_09), por el menor número de pasos y el consecuente menor número de cambios en la dirección del flujo. Para la nueva placa bipolar, el diseño S3_15_11 de 1.1 mm de profundidad de canales presenta menores pérdidas de presión, por el mayor área de paso disponible y por tanto menor velocidad de la corriente de reactantes.

Diseño	$\Delta P(\text{Pa})$ 0.2 A/cm²	$\Delta P(\text{Pa})$ 0.6 A/cm²	$\Delta P(\text{Pa})$ 1.0 A/cm²
S5_09	221	1062	2685
S3_15_08	928	3517	7182
S3_15_11	459	1752	3404

Tabla 15. Pérdidas de presión en cátodo de la monocelda para los diseños analizados y operación con oxígeno

I believe fuel cell vehicles will finally end the hundred-year reign of the internal combustion engine as the dominant source of power for personal transportation. It's going to be a winning situation all the way around.

William C. Ford, Jr., Ford Chairman, International Auto Show, January 2000.

7 APORTACIÓN DE LA TESIS DOCTORAL AL ESTADO DEL CONOCIMIENTO

El desarrollo de la tesis doctoral ha supuesto una serie de aportaciones al estado del conocimiento en el modelado CFD de pilas de combustible tipo PEM. Entre las aportaciones realizadas se deben destacar los siguientes aspectos de importancia:

- El modelo desarrollado incorpora una serie de aspectos relacionados con las buenas prácticas en CFD. A pesar de constituir un aspecto muy importante en las diferentes aplicaciones académicas o industriales de las técnicas CFD, los criterios de buenas prácticas no se han aplicado en general hasta la fecha en pilas de combustible. La presente tesis doctoral supone una referencia en este sentido.
 - El modelo desarrollado simula el comportamiento de monoceldas reales, con su naturaleza tridimensional y su geometría completa.
-

- El modelo computacional se ha desarrollado bajo una metodología particularmente interesante aplicable en futuros trabajos de investigación tanto en monoceldas como en stacks. Esta metodología combina la determinación de parámetros a partir de datos de fabricantes, correlaciones de la literatura, y medidas experimentales in-situ. Esta metodología se puede utilizar para la evaluación y diseño de nuevas placas bipolares, así como para el análisis de sensibilidad de las condiciones de operación, propiedades de materiales, etc. Se dispone por tanto de una herramienta de diseño y análisis que permite un mayor conocimiento de las pilas de combustible.
- La relevancia y validez de la metodología desarrollada queda de manifiesto en el hecho de que un solo parámetro de la cinética de la reacción electroquímica se utiliza como parámetro de ajuste del modelo, que sin embargo reproduce fielmente el comportamiento de la monocelda con diferentes diseños de placa bipolar y condiciones de operación. Esto indica que el valor de los parámetros utilizados se corresponde con su valor real y tienen por tanto un significado físico intrínseco y real.
- La presente tesis doctoral resalta la necesidad de una validación experimental extensa que asegure de una forma cuantitativa la precisión de los resultados obtenidos numéricamente.
- Se ha establecido a nivel nacional una línea de investigación en modelado de pilas de combustible tipo PEM, que sirve de base para el establecimiento de actividades de investigación y desarrollo conjuntamente con otros grupos de investigación.

La combinación de estos factores en el desarrollo del modelo computacional supone un avance relevante con respecto al estado actual del modelado de pilas de combustible. En este sentido es relevante destacar el carácter altamente multidisciplinar de la investigación realizada, donde se combinan la mecánica de fluidos, electroquímica y cinética química, termodinámica, fenómenos de transporte, técnicas experimentales y aspectos de modelado CFD como técnicas de mallado y

parámetros de solver (Figura 90). Además de los aspectos expuestos anteriormente, la combinación multidisciplinar de estos campos del conocimiento en un único trabajo de investigación supone en sí misma un aporte a las metodologías de trabajo existentes.

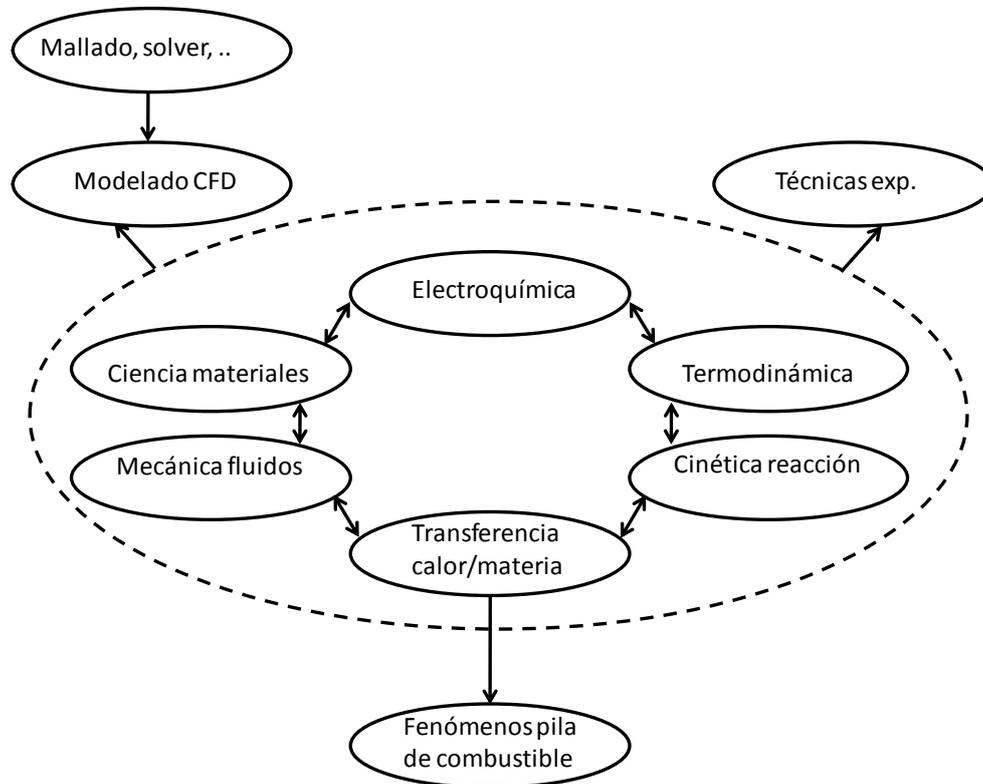


Figura 90. Interrelación de las diferentes disciplinas implicadas en el modelado CFD de pilas de combustible.

7.1 Resumen de publicaciones y proyectos de investigación

En el marco de la presente tesis doctoral se han desarrollado diferentes proyectos, asistencias técnicas y publicaciones relacionadas con el modelado de pilas de combustible tipo PEM y su validación experimental.

PROYECTOS DE INVESTIGACIÓN Y ASISTENCIAS TÉCNICAS

A continuación se refieren las actividades desarrolladas en este sentido:

- “Asistencia técnica modelado pilas de combustible tipo PEM con ANSYS-FLUENT”. INTA – Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial. 2008
- “Asistencia técnica modelado pilas de combustible tipo PEM con ANSYS-FLUENT”. INTA – Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial. 2009
- “Desarrollo de stacks de pila de combustible de baja potencia”. INTA – Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial. 2010
- “Validación experimental de una metodología de desarrollo de placas bipolares de pilas de combustible de polímero sólido”. Proyectos de investigación de excelencia de la Junta de Andalucía (Convocatoria 2008). Proyecto P08-TEP-4309.

Adicionalmente se encuentran en periodo de resolución otras propuestas de proyectos:

- “Desarrollo y construcción de stacks de pilas de combustible de polímero sólido de baja potencia”. Proyectos de investigación de excelencia de la Junta de Andalucía (Convocatoria 2010).
- Convenio de colaboración con el Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial “Esteban Terradas” (INTA) para la realización del proyecto: “Desarrollo de un stack de pila de combustible de polímero sólido de baja potencia”.

En todo momento se ha trabajado en la difusión de los resultados obtenidos en la tesis doctoral mediante comunicaciones en congresos y publicaciones en revistas científicas. Las actividades realizadas en este sentido durante la ejecución de la tesis doctoral han sido las siguientes:

COMUNICACIONES EN CONGRESOS

HYCELTEC 2008

En el congreso internacional HYCELTEC 2008 (I Iberian Symposium on Hydrogen, Fuel Cells, and Advanced Batteries) en Bilbao, se presentaron dos trabajos:

“A Simulation Tool for geometrical analysis and optimization of Fuel Cell Bipolar Plates. Development and validation”. A. Iranzo, F. Rosa, E. López, F. J. Pino, L. Valverde, P. Bermejo.

“Experimental and numerical investigation of a PEM Fuel Cell. Single cell and stack analysis”. A. Iranzo, F. Rosa, E. López, F. J. Pino, L. Valverde, P. Bermejo.

HYCELTEC 2009

En el congreso internacional HYCELTEC 2009 (II Iberian Symposium on Hydrogen, Fuel Cells, and Advanced Batteries) en Vila Real, Portugal se presentaron dos trabajos:

“Numerical model for the performance prediction of a PEM Fuel Cell. Model results and experimental validation”. A. Iranzo, M. Muñoz, F. Rosa, F.J.Pino.

“Experimental Fuel Cell performance analysis under different operating conditions and Bipolar Plate designs”. A. Iranzo, M. Muñoz, F. Rosa, E. López, F.J.Pino.

CONAPPICE 2010

En el congreso nacional CONAPPICE 2010 (IV Congreso Nacional de Pilas de Combustible) en Sevilla, se presentaron tres trabajos:

“Espectroscopía de impedancia electroquímica para Caracterización de la actividad de electrodos y resistencia iónica de membrana en pilas de combustible tipo PEM. Aplicaciones al análisis adimensional de procesos electroquímicos y de transporte”. A. Iranzo, M. Muñoz, F. Rosa, J. Pino.

“Diseño de placas bipolares para pilas de combustible tipo PEM basado en modelado con Fluidodinámica Computacional”. A. Iranzo, F. Rosa, M. Muñoz, J. Pino.

“Materiales para placas bipolares de pilas de combustible tipo PEM: análisis experimental de grafito y composite conductor”. A. Iranzo, F. Rosa, M. Muñoz, J. Pino.

PUBLICACIONES EN REVISTAS

Se han publicado los siguientes trabajos en revistas internacionales del SCI (Science Citation Index):

- **International Journal of Hydrogen Energy** (factor impacto en 2009 de 3.945):

Numerical model for the performance prediction of a PEM Fuel Cell. Model results and experimental validation. A. Iranzo, M. Muñoz, F. Rosa, F.J.Pino. International Journal of Hydrogen Energy, Volumen 35, Octubre 2010, Páginas 11533-11550.

Experimental Fuel Cell performance analysis under different operating conditions and Bipolar Plate designs. A. Iranzo, M. Muñoz, E. López, F.J.Pino, F. Rosa. International Journal of Hydrogen Energy, Volumen 35, Octubre 2010, Páginas 11437-11447.

- **Journal of Power Sources** (factor impacto en 2009 de 3.792):

Non-dimensional analysis of PEM Fuel Cell phenomena by means of AC impedance measurements. A. Iranzo, M. Muñoz, F. J. Pino, F. Rosa.

Adicionalmente se ha publicado un artículo en la revista **Energies**. Energies es una revista del Science Citation Index Expanded, que obtendrá su factor de impacto en 2012. El artículo publicado es:

A Simulation Tool for Geometrical Analysis and Optimization of Fuel Cell Bipolar Plates: Development, Validation and Results. A. Iranzo, F. Rosa, J. Pino. *Energies* 2009, 2(3), 582-594; doi:10.3390/en20300582

Como se aprecia en la Figura 91, las revistas *International Journal of Hydrogen Energy* y *Journal of Power Sources* se encuentran entre las primeras de su categoría por factor de impacto, con lo que se asegura la calidad y difusión de los trabajos publicados como resultado de las investigaciones realizadas en la presente tesis doctoral.

Rank	Abbreviated Journal Title (linked to journal information)	ISSN		
			Total Cites	Impact Factor
1	PROG ENERG COMBUST	0360-1285	3135	11.024
2	BIOFUEL BIOPROD BIOR	1932-104X	327	4.885
3	RENEW SUST ENERG REV	1364-0321	2580	4.842
4	BIORESOURCE TECHNOL	0960-8524	20537	4.253
5	INT J HYDROGEN ENERG	0360-3199	15069	3.945
6	SOL ENERG MAT SOL C	0927-0248	8327	3.858
7	J POWER SOURCES	0378-7753	33580	3.792
8	PROG PHOTOVOLTAICS	1062-7995	1634	3.742
9	INT J GREENH GAS CON	1750-5836	418	3.644
10	BIOMASS BIOENERG	0961-9534	5262	3.326
11	P COMBUST INST	1540-7489	6763	3.256
12	CHEM PHYS CARBON	0069-3138	361	3.250
13	FUEL	0016-2361	11670	3.179
14	ENERGY	0360-5442	4765	2.952
15	COMBUST FLAME	0010-2180	9552	2.923

Figura 91. Listado de revistas del Journal Citation Report, 2009, sección Energy&Fuels.

¡Levántate! ¡Tienes la eternidad para dormir!

Omar Khayyam, Rubaiyat

8 CONTRIBUCIÓN DE LA TESIS DOCTORAL AL ESTABLECIMIENTO DE LÍNEAS DE TRABAJO ACTUALES

Como resultado de la tesis doctoral se encuentran en desarrollo una serie de líneas de investigación relacionadas con las pilas de combustible tipo PEM. Estas líneas de trabajo ya en ejecución aseguran la continuidad de la labor investigadora iniciada en la tesis doctoral.

8.1 Aplicación a optimización de diseños de placas bipolares

Como se ha analizado a lo largo de la tesis doctoral, una de las aplicaciones inmediatas de los modelos desarrollados se centra en la optimización de componentes de pilas de combustible, entre ellos los diseños geométricos de los canales de flujo de las placas bipolares. Esta es una línea de actividad a la que se pretende conferir un carácter fundamental y una continuidad en el tiempo, con objeto de profundizar en la

optimización de diseños e incluso establecer colaboración con sectores industriales interesados en la fabricación de placas bipolares para pilas de combustible.

A corto y medio plazo se ensayarán nuevas geometrías en función de la experiencia obtenida hasta la fecha, y de la información publicada en la literatura (como por ejemplo los criterios de diseño para una evacuación efectiva de agua líquida [198, 199]). Se validarán experimentalmente los nuevos diseños obtenidos, entre ellos el diseño descrito en el capítulo 6.2. A largo plazo, una línea de investigación consistiría en el acoplamiento de las herramientas de simulación actuales con software de optimización, por ejemplo basado en algoritmos genéticos. La infraestructura para ello está ya desarrollada en el software comercial ANSYS DesignXplorer de ANSYS Inc., por lo que la aplicación a la optimización de los diseños de placas bipolares podría realizarse en un plazo moderado.

En paralelo a esta actividad se pretende pasar de los análisis de monoceldas a pequeños stacks de 2-5 celdas. Para ello será necesario utilizar la computación en paralelo para lo que se deberá disponer idealmente de varias estaciones de trabajo interconectadas para permitir la computación distribuida o bien de un equipo tipo cluster.

Se ha discutido anteriormente sobre las limitaciones de los modelos a simular, debido a los altos requerimientos de capacidad de computación. En cuanto a las previsiones del desarrollo de la capacidad de computación de los ordenadores es bien conocida la ley de Moore [200, 201], que estableció que la capacidad de computación se doblaría cada 18 meses, y que sorprendentemente ha venido produciéndose de este modo desde entonces hasta la fecha. En estudios realizados sobre la influencia de esta ley sobre los modelos de simulación, se ha comprobado que efectivamente el número de elementos en los mallados de las simulaciones publicadas desde 1980 siguen esta tendencia [202], por lo que es previsible que en un medio plazo sea posible la resolución de stacks de mediana potencia.

Por último, resaltar que a lo largo de próximos proyectos de investigación se ha planteado la necesidad de adquirir equipos de medida de distribución de densidad de corriente en la monocelda, lo que permitiría validar no sólo la curva de polarización (que es un resultado integral de todo el conjunto de los fenómenos que tienen lugar en la celda) sino la distribución de una variable fundamental como es la densidad de corriente. La combinación de esta herramienta experimental junto con el modelo CFD desarrollado potenciarían de manera significativa las capacidades de investigación en este campo, como muestran los trabajos de Geske et al. [203], Schulze et al [204], Liu et al [205] y Higier, Liu [59, 206], o Hwnag et al. [207].

8.2 Análisis de materiales para placas bipolares

La selección del material de la placa bipolar va a condicionar el funcionamiento de la pila de combustible a través de las propiedades físicas del material [208]. Otros

parámetros de relevancia del stack dependen también del material de la placa bipolar, como la densidad de potencia, las posibles aplicaciones y la durabilidad del stack.

8.2.1 Introducción

La placa bipolar está expuesta a un medio muy agresivo (pH 2-3) por lo que el material de la placa bipolar debe ser resistente a medios ácidos, a la oxidación, y a la fragilización. Además de ser resistentes al medio, las placas bipolares deben ser construidas con un material ligero, ya que las placas bipolares representan la mayor parte del peso (hasta un 80-90%) y del volumen de un stack [194], y que permita procesos de manufactura de bajo coste.

Los requerimientos funcionales de las placas bipolares son por tanto [194]:

- Impermeabilidad a los gases
- No deformabilidad
- Espesor mínimo, con objeto de reducir pérdidas por la resistividad del material y aumentar la densidad de potencia.
- Alta conductividad eléctrica y térmica.

De esta forma, con carácter general las especificaciones mínimas de los materiales empleados en placas bipolares son [209]:

- Conductividad Eléctrica $> 10 \text{ S/cm}$.
- Conductividad Térmica $> 20 \text{ W/mK}$.
- Permeabilidad de $\text{H}_2 < 10\text{E-}6 \text{ cm}^3/\text{s cm}$.
- Resistencia a la corrosión en medios ácidos, y resistencia frente a la exposición al O_2 , H_2 , calor y humedad.

También es importante que la resistencia de contacto entre placa bipolar y GDL sea mínima. Los valores máximos admisibles son de $50 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$. La resistencia de contacto es función del tipo de material y de la fuerza de compresión, que suele variar entre 20 y 140 N/cm^2 . Una alta fuerza de compresión resulta en menores resistencias de contacto, pero puede deformar excesivamente e incluso dañar la GDL.

En la actualidad se utilizan diferentes tipos de materiales para la construcción de placas bipolares. En Middelman et al. [210] y en los artículos de revisión de Mehta y Cooper [15], y de Bruijn et al. [194], se exponen los principales materiales:

- Grafito
 - Composites tipo C-C
 - Grafito tipo "expanded foil"
 - Composites de grafito y polímeros.
 - Materiales metálicos.
-

A continuación se reproduce un esquema de estos tipos de materiales:

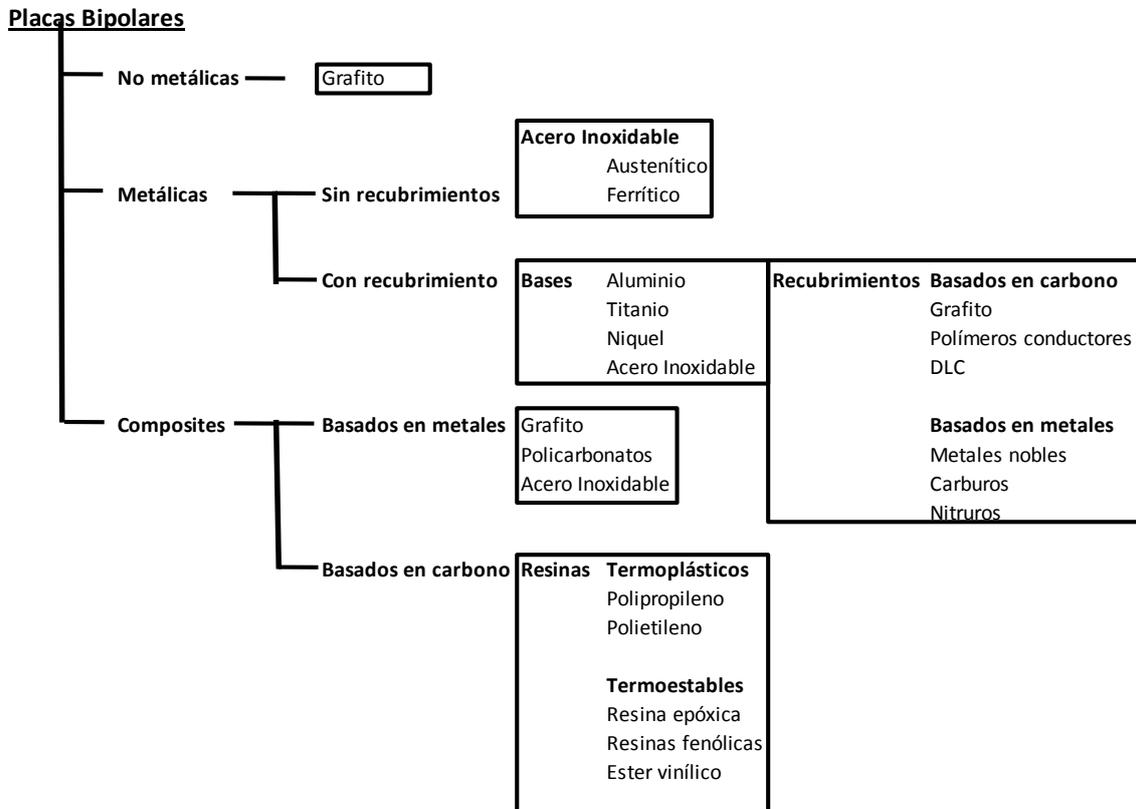


Figura 92. Clasificación de los tipos de materiales comúnmente utilizados en placas bipolares [15, 211].

El material seleccionado depende también de la aplicación concreta. Por ejemplo, para aplicaciones estacionarias donde el peso y volumen no son factores críticos, se suelen utilizar placas de grafito. Para aplicaciones donde peso y volumen son importantes, como por ejemplo en automoción, las placas bipolares de grafito expandido o placas metálicas son más utilizadas. Si existen altas solicitaciones mecánicas, vibraciones, etc., las placas metálicas son las más adecuadas.

A continuación se detallan las principales ventajas e inconvenientes de los diferentes tipos de materiales.

Grafito

El grafito presenta altos valores de conductividad, es químicamente estable y puede soportar altas temperaturas. El principal inconveniente es que es frágil y con bajas prestaciones mecánicas, además de ser relativamente permeable al hidrógeno. Por

este motivo las placas de grafito han de ser relativamente gruesas, del orden de 5-6 mm. La única manufactura posible es por mecanizado, que es costoso y con poca capacidad de producción. Los principales productores son POCO Graphite (USA) y SGL Carbon (Alemania). El grafito se suele impermeabilizar mediante una resina, que por otra parte reduce la temperatura de operación a 150°C, o bien mediante un procedimiento pirolítico, sellando los poros de la capa superior de la placa.

A pesar de estos inconvenientes de tipo funcional y económico, el grafito es un material históricamente muy utilizado en placas bipolares. Su alta conductividad, durabilidad y baja resistencia de contacto lo hacen atractivo para su utilización en pilas de combustible.

Jayakumar et al. [14] remarca la idea de que las placas de grafito son comúnmente adoptadas como estándares, especialmente como referencia para la comparación de propiedades de nuevos materiales (conductividad, porosidad, resistencia a la corrosión).

Composites tipo C-C

Un composite tipo C-C es una estructura de carbono y fibras de carbono. El método para manufacturar este tipo de material ha sido desarrollado por Oak Ridge National Laboratory. La naturaleza del material es porosa, por lo que la densidad es del orden de 1 kg/m³. Sin embargo se realiza un proceso de sellado pirolítico para cerrar los poros superficiales y minimizar la permeabilización del H₂. Los valores de conductividad eléctrica son del orden de 1/3 de los del grafito, en torno a 200-300 S/cm. Mejorando el proceso de manufactura se pueden alcanzar conductividades de hasta 500-700 S/cm. Con este material, la anchura mínima de placa es de 0.4 mm, por lo que se pueden obtener stacks de muy poco espesor y peso. Los costes de producción estimados por el ONRL para placas de 500 S/cm son de \$2/placa para altos volúmenes de producción, lo que resulta en aproximadamente 10-20 \$/kW.

Grafito tipo "expanded foil"

Este tipo de material se basa en partículas de grafito de alta área específica, que se aglomeran mediante un proceso térmico para formar láminas de grafito de diferente espesor y porosidad. Este material se puede utilizar para manufacturar placas bipolares.

Para impermeabilizar el material frente a la difusión del H₂ se impregna la superficie con una resina. Los principales productores son SGL Technologies, Graftech (que utilizan un método diferente basado en extrusión y curado) y Grafcell. Las placas de Grafcell son las utilizadas por Ballard Power Systems en las series Mark 902.

Los espesores admisibles de las placas bipolares basadas en este material son del orden de 0.6-1.3 mm.

Composites de grafito y polímeros

Estos composites son mezclas de diferentes tipos de grafito, polvo de carbono, fibras, y resinas poliméricas [212]. La relación de carbono a polímero es típicamente del orden de 80/20 %. Las propiedades finales del material dependen básicamente del tipo de resina polimérica y de la relación en la composición de carbono/resina. Mayores concentraciones de grafito ofrecen mejores valores de conductividad, mientras que mayores concentraciones de resina implican mejores prestaciones mecánicas. La resina puede ser un material termoplástico o termoestable.

- Materiales termoplásticos.

Las ventajas de los materiales termoplásticos son su bajo coste, estabilidad química, buenas propiedades mecánicas, y mínima permeabilidad al H₂. Adicionalmente, los tiempos de producción son muy pequeños en procesos típicos de inyección en moldes. Algunas posibilidades son materiales basados en polipropileno (PP) o polietileno (PE). Los principales productores son SGL Technologies GmbH, Nedstack y BASF.

La principal desventaja de este tipo de materiales es la baja durabilidad frente a la temperatura y el bajo rango de temperatura que soportan. Una excepción es el material manufacturado por DuPont, basado en cristal líquido polimérico, que presenta una excelente resistencia a la temperatura.

- Materiales termoestables

Posibles resina termoestables que se utilizan en placas bipolares son ésteres fenólicos o de vinilo, epoxis o poliésteres.

Las principales ventajas son su estabilidad química y su bajo coste para resinas epoxy y fenólicas. Pueden trabajar a altas temperaturas pero sus ciclos de producción son en general largos. Principales productores son Bulk Moulding Compounds (BMC), Kohlenstofftechnik GmbH y SGL Technologies GmbH.

Materiales metálicos

Las placas bipolares metálicas son en principio óptimas ya que pueden manufacturarse mediante métodos económicos (estampación por ejemplo), y pueden fabricarse en espesores mínimos, hasta 0.1 mm, ya que son muy impermeables y resistentes mecánicamente. Presentan además muy buena conductividad térmica y

mecánica. De esta forma se pueden conseguir stacks muy compactos y de altas densidades de potencia, de hasta 2.5 kW/l según Intelligent Energy.

Sin embargo, las placas bipolares metálicas presentan problemas asociados a la estabilidad química y corrosión, al estar en contacto con un medio muy ácido en el interior de la celda de combustible. La corrosión libera cationes multivalentes que conllevan un incremento significativo de la resistividad de la membrana y un envenenamiento del catalizador de los electrodos.

Muchos metales generan una capa pasivada que previene en alguna medida la corrosión, pero la resistencia eléctrica se incrementa significativamente y las prestaciones de la pila se ven muy afectadas. En general se intenta proteger el material metálico con un recubrimiento conductor y protector de la corrosión. Los metales que se utilizan para las placas bipolares son básicamente aluminio, titanio, acero inoxidable. DeNora (ahora Nuvera) utiliza aluminio, mientras que ECN utiliza titanio para sus pilas PEM reversibles, aunque el coste es mayor.

En el trabajo de Tawfik [213] o de Antunes et al. [214] se desarrolla una excelente revisión de placas bipolares metálicas.

Comparación de materiales para placas bipolares

En la Figura 93 se muestran las propiedades más relevantes para los materiales comúnmente utilizados en placas bipolares.

Grafito	C-C composite	Grafito expandido (expanded foil)	Composite grafito (termoplástico)	Composite grafito (termoestable)	Metal
1800-2000	1200	1800	1800-2000	1800-2000	8000
500	500	10	18	40	13000
80	35	4	14	20	15
11		14	17	15	200
Si	Si	Si	No	Si	Si
Baja resistencia contacto	Baja resistencia contacto	Baja resistencia contacto Bajo espesor	Baja resistencia contacto	Baja resistencia contacto	Muy bajo espesor Alta resistencia mecánica
Frágil	Elevadas tolerancias Coste				Alta resistencia contacto Corrosión

Figura 93. Resumen de propiedades relevantes en placas bipolares para diferentes materiales [194].

8.2.2 Selección de materiales

Esta actividad se centra en la investigación de materiales para placas bipolares de pilas de combustible tipo PEM.

El grafito constituye el material base sobre el que analizar las diferentes propiedades de los nuevos materiales a analizar. Sus propiedades principales se listan en la Tabla 16.

Propiedad	Valor
Resistencia mecánica	10000 psi
Conductividad térmica	120 W/mK
Resistividad específica	10.8 $\mu\Omega$ m
Densidad	1990 kg/m ³
Temperatura máxima de trabajo	180 °C

Tabla 16. Propiedades del grafito de las placas bipolares originales de ElectroChem Inc.

Además del grafito original de las placas bipolares comerciales analizadas se han seleccionado otros materiales para el estudio y la fabricación de placas bipolares:

- **Composite conductor** (ElectroPhen EP-1105). Adquirido a Bac2, Reino Unido. Placas de 100x100x4 mm mecanizadas. Las principales propiedades de este material se listan a continuación en la Tabla 17:

Propiedad	Valor
Resistencia mecánica	30 Mpa
Conductividad eléctrica (in-plane)	207 S/cm
Conductividad eléctrica (through-plane)	35 S/cm
Densidad	1880 kg/m ³
Temperatura máxima de trabajo	180 °C

Tabla 17. Propiedades composite EP-1105

- **Aluminio** (aleaciones 1050 y 5083), por sus características de ligereza y resistencia a la corrosión. Adquirido a Mesima Sevilla. Placas de 100x100x4 mm sin mecanizar.

- **Titanio** grado 1. Es un material de mayor coste pero que presenta buenas propiedades frente a la corrosión. Adquirido a SMP (Special Metals and Products), Barcelona. Placas de 100x100x4 mm sin mecanizar.

El mecanizado de las placas bipolares se ha encargado a la empresa Construcciones Mecánicas José Vega e Hijos S.L., de Alcalá de Guadaira, Sevilla. Para proceder con el mecanizado se han realizado los planos de las placas a partir de las dimensiones medidas sobre las mismas. En las figuras siguientes se muestran los planos realizados.

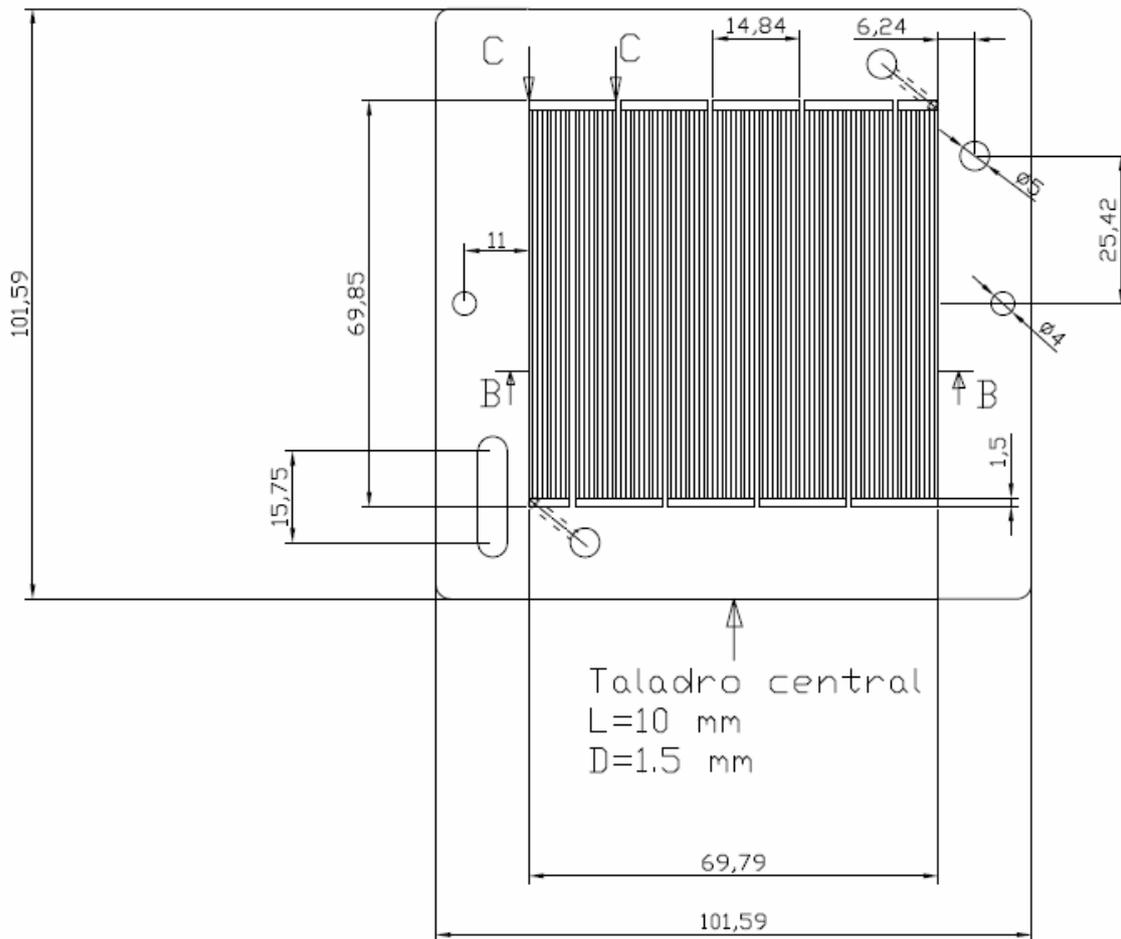


Figura 94. Vista en planta de la placa bipolar comercial de ElectroChem Inc., lado ánodo.

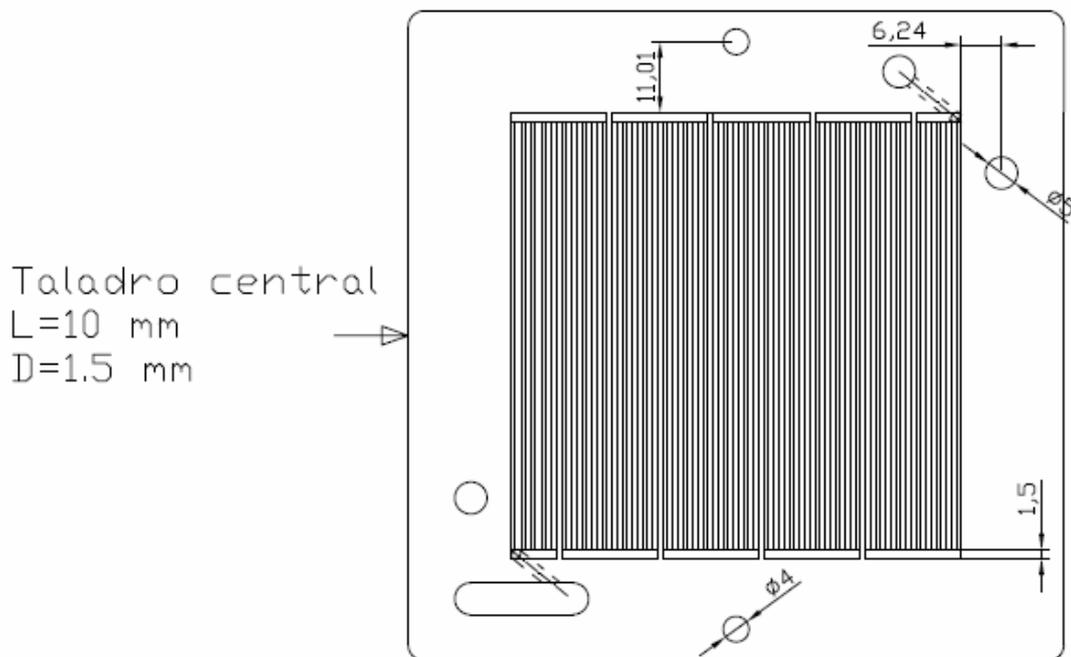


Figura 95. Vista en planta de la placa bipolar comercial de ElectroChem Inc., lado cátodo.

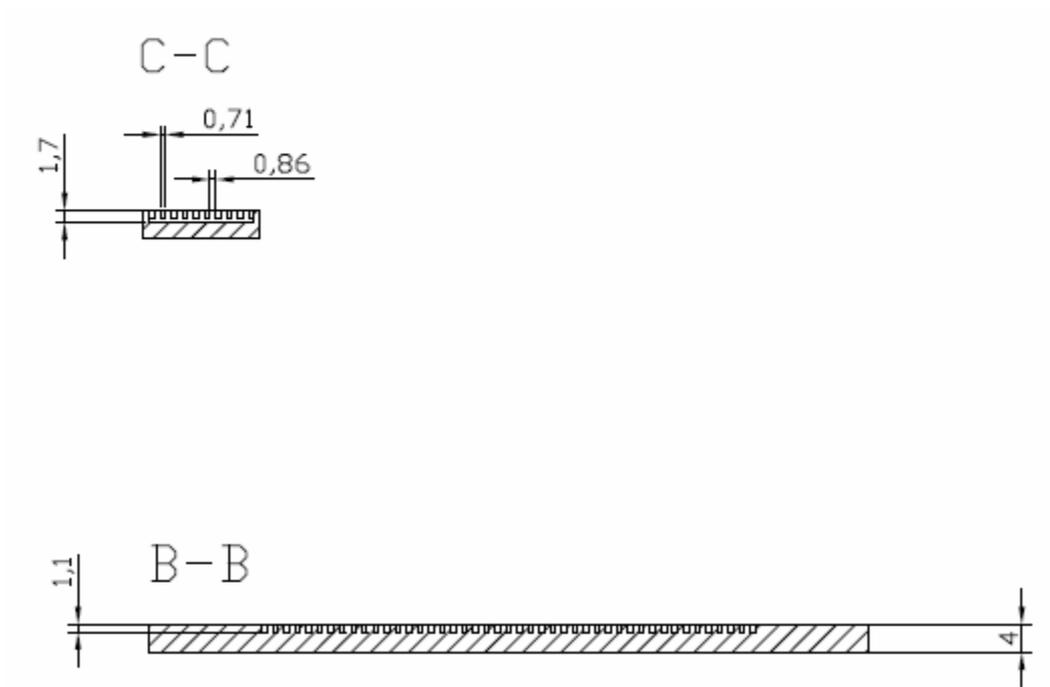
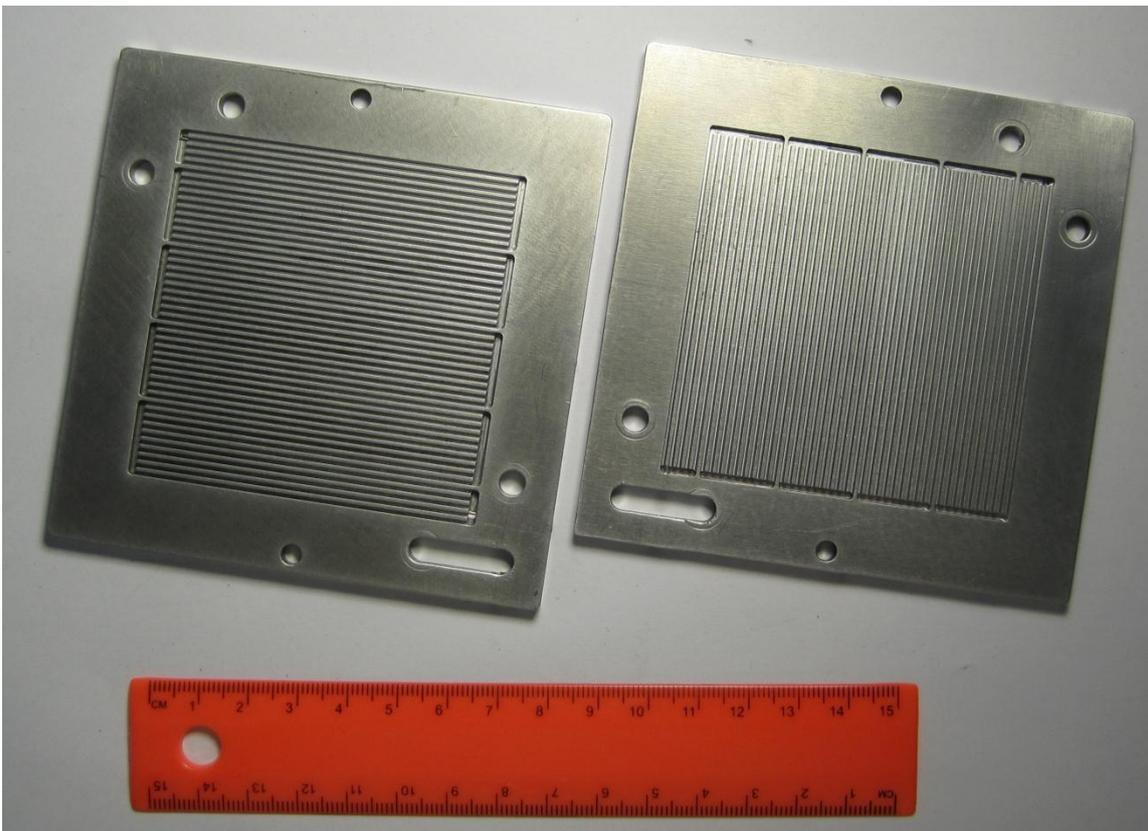
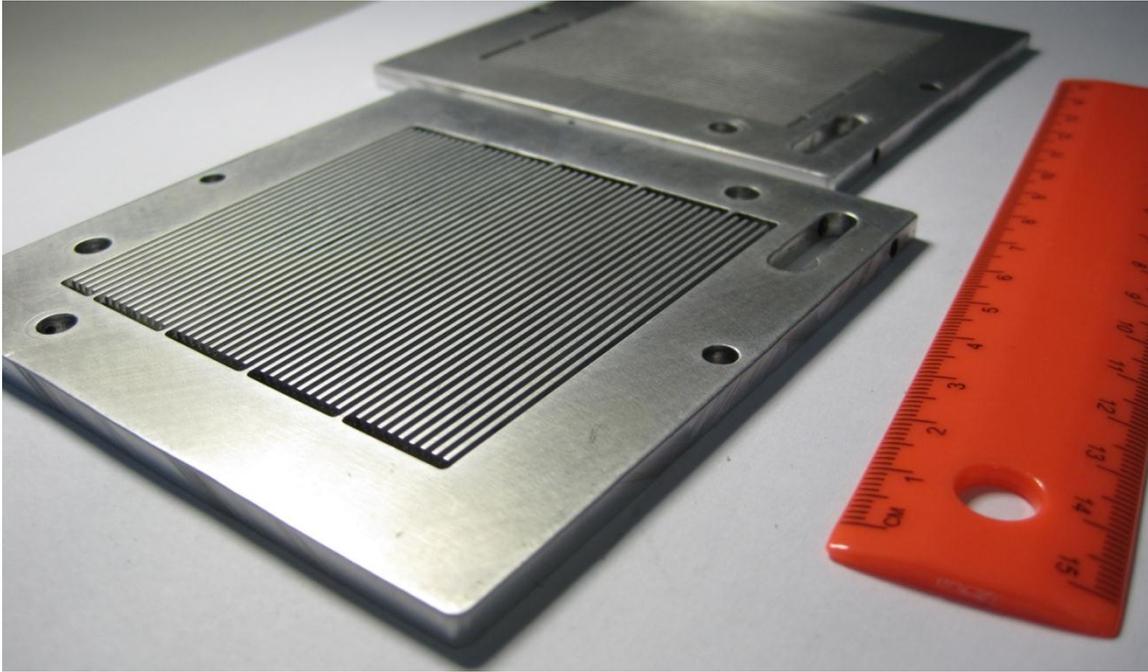


Figura 96. Vista lateral de la placa bipolar.

La Figura 97 se muestra una imagen de las placas bipolares de aluminio 5083 ya mecanizadas.



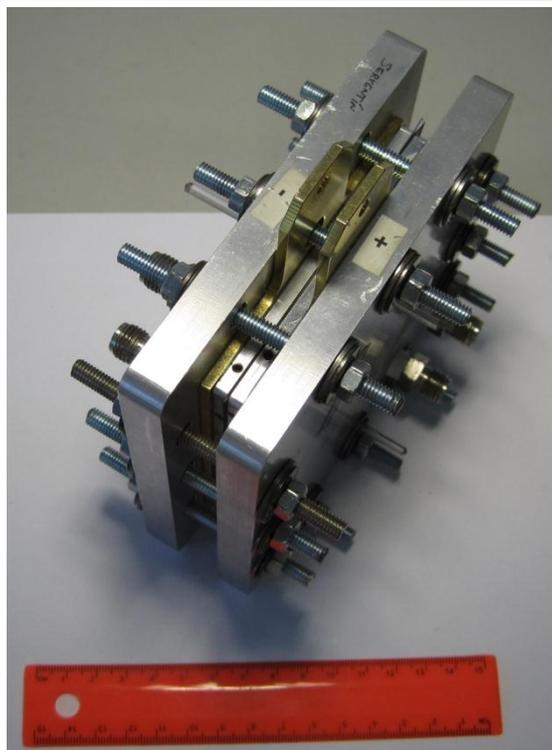
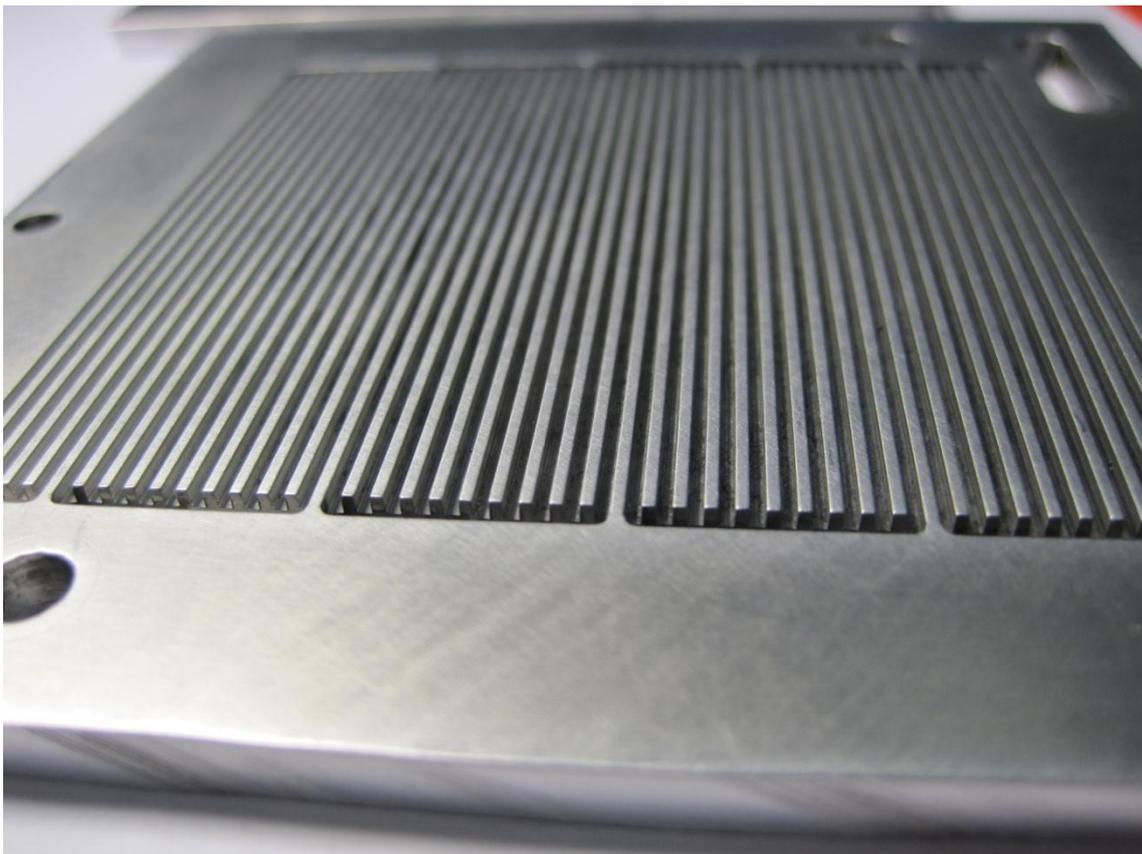


Figura 97. Placas bipolares mecanizadas en aluminio 5083.

8.2.3 Análisis de recubrimientos para materiales metálicos

Las placas metálicas no pueden exponerse directamente al ambiente corrosivo de la pila de combustible, por lo que han de ser recubiertas de una capa protectora (coating), que debe ser conductora de la electricidad. La selección de recubrimientos óptimos para placas metálicas constituye en sí misma una línea de actuación de elevada complejidad e interés, que se pretende desarrollar.

Además de ser buen conductor de la electricidad y resistente a la corrosión, el material del recubrimiento debe ser compatible mecánicamente con el material base, en particular en sus coeficientes de expansión térmica [213]. Debido a los ciclos de temperatura a los que se someten los materiales de las pilas de combustible, las sucesivas dilataciones y contracciones del material pueden provocar microfisuras en el recubrimiento si los coeficientes de expansión térmica de recubrimiento y material base son muy dispares [215, 216].

Con objeto de realizar un estudio exhaustivo de la idoneidad de los materiales metálicos y sus recubrimientos se pretende generar una serie probetas a partir de las placas metálicas, utilizar diferentes recubrimientos, y caracterizar la conductividad eléctrica, la resistencia a la corrosión, y la resistencia al ciclado térmico. Para los materiales metálicos seleccionados (Al-1050, Al-5083, y Ti-G1), los recubrimientos realizados son:

- Recubrimientos de nitruros: CrN 2 μm . TiN. AlCrN. Realizados por la empresa Oerlikon Balzers (Figura 98) y TTC (Figura 99).
 - NiP medio contenido, NiP alto contenido: Realizados por la empresa Berritzen S.L. (Figura 99).
-



Figura 98. Muestras de placas de Al-1050 con diferentes recubrimientos basados en nitruros.

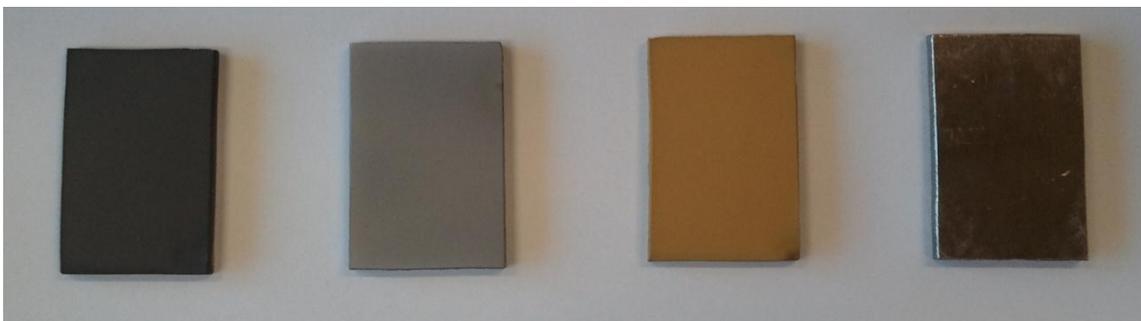


Figura 99. Muestras de placas de Al-1050 con diferentes recubrimientos basados en AlCrN, CrN, TiN, y NiP.

Se pretende caracterizar cada una de las combinaciones de material base-recubrimiento a través de las siguientes propiedades de interés para la aplicación final en placas bipolares:

- Conductividad eléctrica: a realizar en centros del CIEMAT, CSIC, según los métodos detallados en Cunningham et al [217].
- Resistencia a la corrosión: a realizar en CENIM según métodos descritos en [218-221].

- Resistencia al ciclado térmico: realizar ciclos de cambios de temperatura en hornos de laboratorio desde los 20 °C a los 100 °C, caracterizando las muestras tanto en microscopio como ante corrosión antes y después de los ciclos térmicos.
- Resistencia de contacto placa bipolar-GDL: medidas propias, según la metodología expuesta en la presente tesis doctoral.
- Ángulo de contacto agua/placa bipolar, debido a su importancia para la evacuación del agua líquida de los canales de la placa bipolar.

8.2.4 Caracterización de ángulos de contacto

En este último punto se han realizado los primeros trabajos de caracterización de los diferentes materiales, donde los ángulos de contacto se miden a partir de las imágenes de gotas de agua destilada de 10-50 μl depositadas sobre los materiales [222].



Figura 100. Imagen de gotas depositadas sobre Al-1050

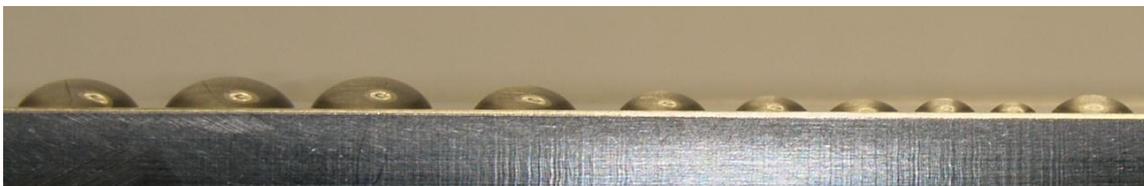


Figura 101. Imagen de gotas depositadas sobre Al-5083



Figura 102. Imagen de gotas depositadas sobre E-Phen 1105



Figura 103. Imagen de gotas depositadas sobre grafito comercial



Figura 104. Imagen de gotas depositadas sobre Ti-G1

8.2.5 Análisis de prestaciones finales de monoceldas con diferentes materiales

En esta actividad se pretende realizar un análisis de las prestaciones finales de las monoceldas utilizando diferentes materiales para la placa bipolar. En un primer momento se ha realizado una comparativa con dos materiales: grafito y un composite conductor comercial. Se presentan curvas de polarización experimentales para la monocelda de 50 cm² con flujo en serpentín y diferentes condiciones de operación.

El grafito (POCO graphite) se ha venido considerando como el estándar en la industria debido a su excelente estabilidad química sin tendencia a la corrosión, adecuada resistencia de contacto y buena conductividad eléctrica, y buenas propiedades de ángulo de contacto. Sin embargo es un material frágil de bajas propiedades mecánicas que presenta altos costes de mecanizado, por lo que finalmente resulta poco apropiado para su implementación final en aplicaciones tales como transporte.

Por ello se están desarrollando actualmente diferentes materiales para la producción a gran escala de placas bipolares adecuadas a pilas de combustible, entre ellos los composites (metal-based o carbon-based de tipo termoplástico o termoestable). Los composites presentan ventajas importantes ya que son materiales de baja densidad y por tanto bajo peso de stack, con facilidad de fabricación por moldeo en cualquier tamaño y diseño.

En la Tabla 18 de propiedades de los materiales se aprecia una conductividad eléctrica significativamente menor para el composite. La resistencia de contacto placa bipolar-GDL, determinada según el método descrito en la presente tesis doctoral, es mayor para el composite. La geometría es idéntica en ambos casos pero varía el material y sus propiedades como la rugosidad.

		Grafito	Composite
Conductividad eléctrica*	($\Omega \text{ m}$) ⁻¹	95000	3200
Conductividad térmica	W/mK	120	-
Densidad	kg/m ³	1990	1830
Resistencia térmica	°C	180	180
Resistencia Mecánica	Mpa	69	30
Espesor BP	mm	9.5	4.0
R _c BP-GDL**	$\Omega \text{ m}^2$	3.5e-7	3.4e-6

* Through plane

** En condiciones de par de apriete = 4.5 Nm

Tabla 18. Propiedades de los materiales para las placas bipolares analizadas.

Con objeto de comparar las prestaciones de los diferentes diseños de placa bipolar se han medido las curvas de polarización IV con dos condiciones de operación. Las condiciones de operación se especifican en la Tabla 19.

λ_a	HR _a (%)	λ_c	HR _c (%)	Oxidante
1.5	60	5.0	60	Aire
2.0	100	10.0	100	Oxígeno

Tabla 19. Condiciones de operación definidas para los ensayos realizados.

Las curvas de polarización obtenidas se presentan en la Figura 105 y las curvas de potencia en la Figura 106. Los resultados muestran que para las condiciones de operación analizadas, la placa de grafito presenta mejores prestaciones que la placa de composite conductor en todos los casos.

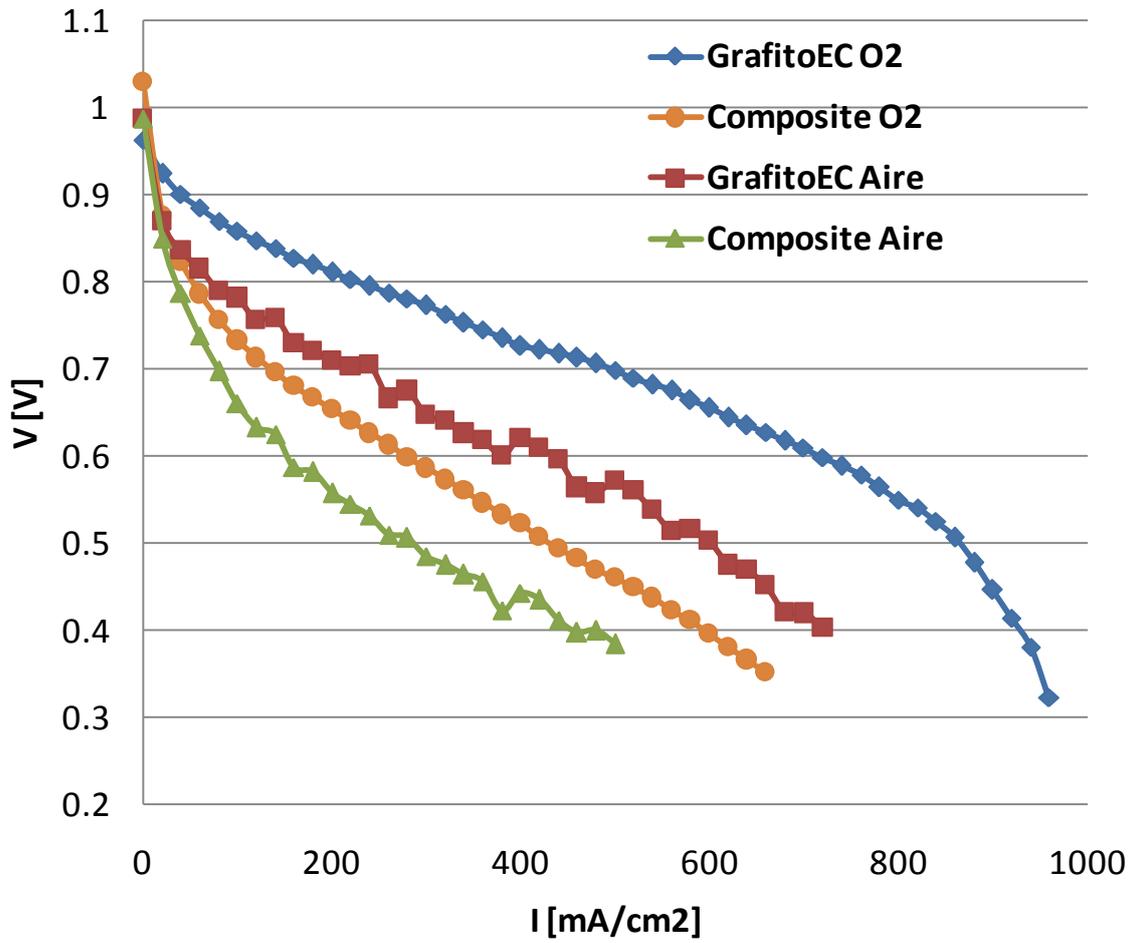


Figura 105. Curvas de polarización para los materiales y condiciones de operación ensayados.

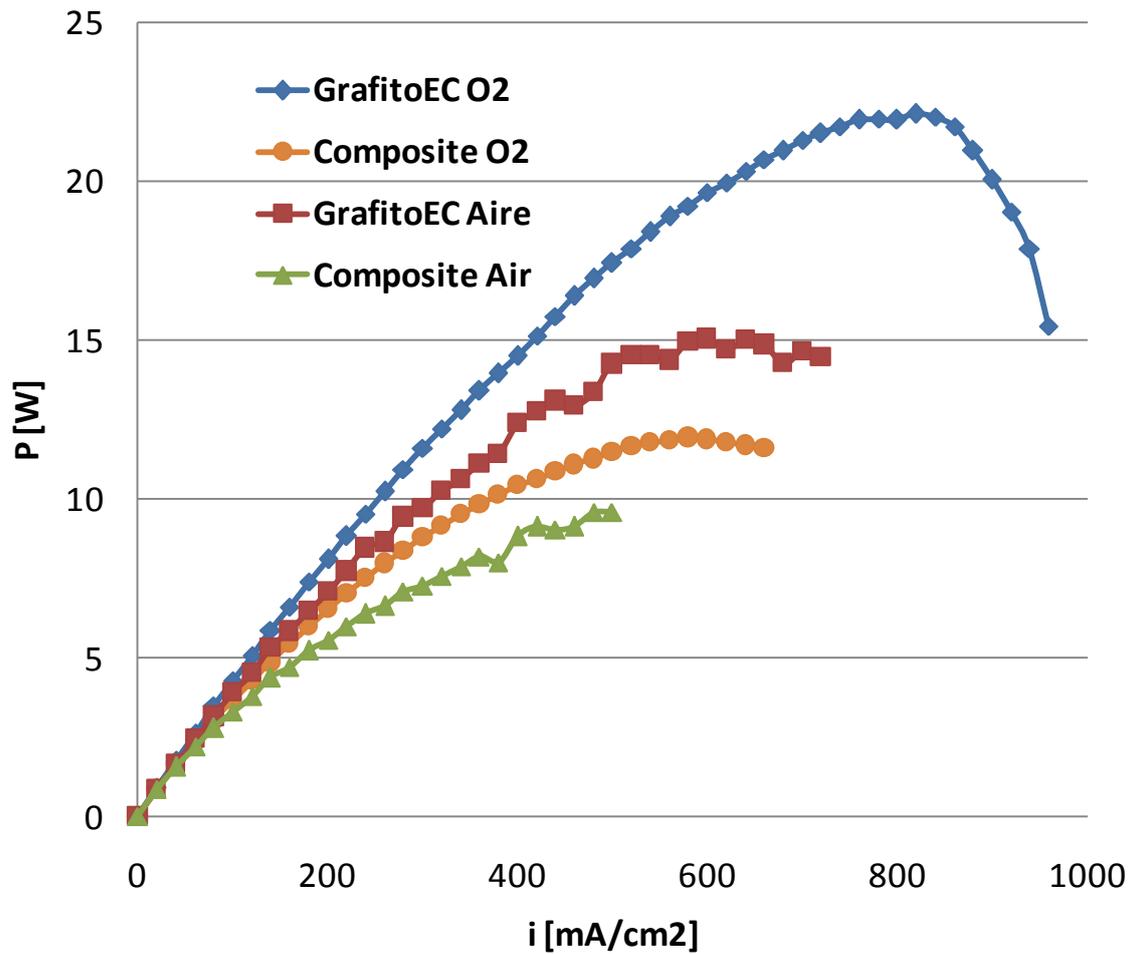


Figura 106. Curvas de potencia para los materiales y condiciones de operación ensayados.

Una de las razones fundamentales de la pérdida de prestaciones en la monocelda con placa bipolar de composite es debida claramente a la menor conductividad eléctrica del material.

La variación o pérdida de voltaje debida a la resistividad eléctrica en el material se puede calcular como:

$$\Delta V = IR \quad (61)$$

$$\Delta V = i\rho\delta \quad (62)$$

Donde ΔV es la caída de voltaje (V) por efecto de la resistencia eléctrica, I la intensidad (A), R la resistencia (Ω), i la densidad de corriente (A/m^2), ρ la resistividad del material (Ωm), y e el espesor (m). La resistencia de contacto es un factor importante en la resistencia total de la celda, por lo que se ha determinado experimentalmente para ambos materiales (Tabla 18). El efecto de la resistencia de contacto R_c se puede

incorporar a la caída de voltaje total por efecto de las placas bipolares y su contacto con la GDL:

$$\Delta V = i\rho\delta + R_c i = i(\rho\delta + R_c) \quad (63)$$

Los resultados obtenidos de este análisis teórico para diferentes densidades de corriente se muestran en la Tabla 20 para placa bipolar de composite y en la Tabla 21 para placa bipolar de grafito.

Diseño composite	$\Delta V(\text{mV})$	$\Delta V(\text{mV})$	$\Delta V(\text{mV})$	$\Delta V(\text{mV})$
	0.2 A/cm ²	0.4 A/cm ²	0.6 A/cm ²	0.8 A/cm ²
R _{material}	2.5	5.0	7.5	10.0
R _c	6.8	13.6	20.4	27.2
R _{total}	9.3	18.6	27.9	37.2

Tabla 20. Pérdidas de voltaje en la operación de la monocelda con placa bipolar de composite.

Diseño Grafito	$\Delta V(\text{mV})$	$\Delta V(\text{mV})$	$\Delta V(\text{mV})$	$\Delta V(\text{mV})$
	0.2 A/cm ²	0.4 A/cm ²	0.6 A/cm ²	0.8 A/cm ²
R _{material}	0.2	0.4	0.6	0.8
R _c	0.7	1.4	2.1	2.8
R _{total}	0.9	1.8	2.7	3.6

Tabla 21. Pérdidas de voltaje en la operación de la monocelda con placa bipolar de grafito.

A partir de los resultados anteriores se ha obtenido la diferencia entre ambas pérdidas óhmicas, es decir, la diferencia teórica en la caída de voltaje al utilizar placas bipolares de uno u otro tipo. Estas diferencias se muestran en la Tabla 22, donde se muestra también la diferencia de voltajes medidos experimentalmente en celdas con ambas placas bipolares en celdas operando con O₂. Estos resultados se han obtenido a partir de las curvas de polarización. La diferencia de voltaje tanto para operación con O₂ como para operación con aire se representa gráficamente en la Figura 107.

	$\Delta V(\text{mV})$ 0.2 A/cm ²	$\Delta V(\text{mV})$ 0.4 A/cm ²	$\Delta V(\text{mV})$ 0.6 A/cm ²
Análisis teórico	8.4	16.8	25.2
Resultado experimental	154	203	257
Diferencia	145	186	231

Tabla 22. Pérdidas de voltaje en la monocelda con placa bipolar de composite con respecto a placa bipolar de grafito. Operación con O₂.

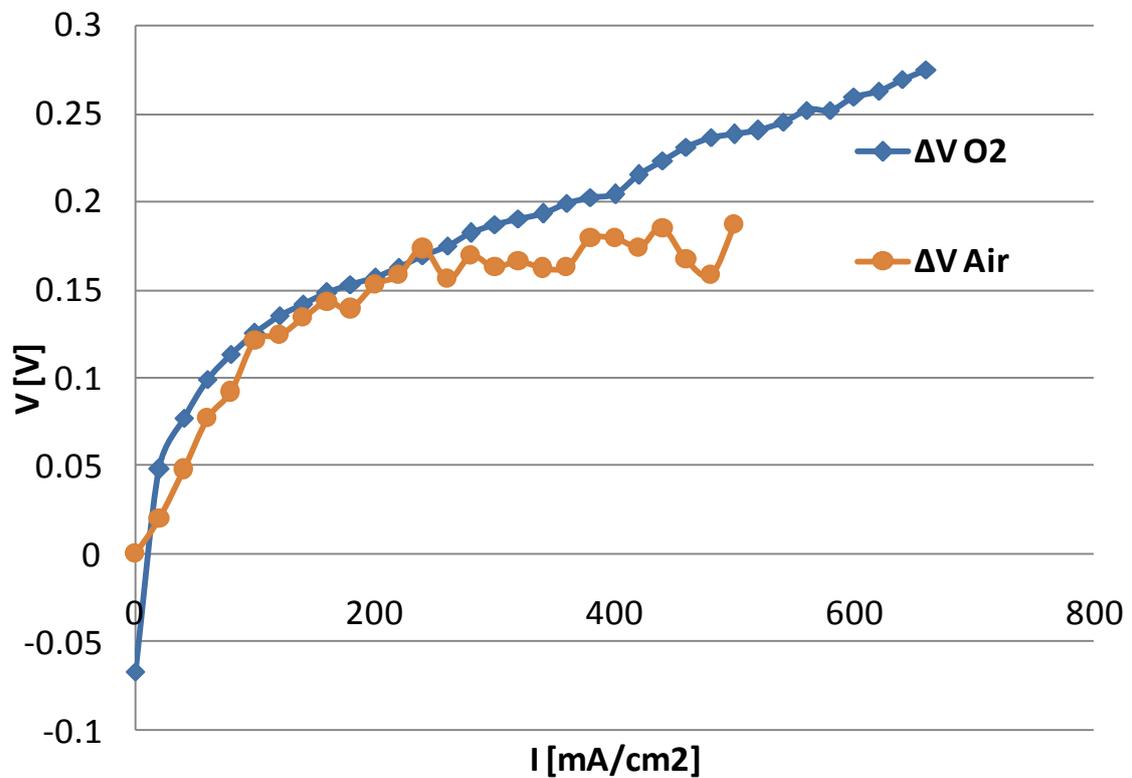


Figura 107. Diferencias de voltaje entre monocelda con placas de grafito y composite para las condiciones de operación de la Tabla 2 y a diferentes densidades de corriente.

En la Tabla 22 se observa que las diferencias entre los valores calculados teóricamente y los obtenidos experimentalmente son muy elevadas. Esto indica que en la operación de la monocelda tienen lugar otros fenómenos que intervienen en la caída de voltaje además de los puramente debidos a la conductividad eléctrica de los materiales. Estos fenómenos son poco dependientes de la concentración de reactante en el cátodo a

bajas densidades de corriente, según se aprecia en la Figura 107. Sin embargo, a mayores densidades de corriente las diferencias de voltaje entre celdas de grafito y composite se hacen gradualmente mayores según se opere con aire o con O₂. Una de las posibles causas de estos fenómenos es la diferencia en la generación y transferencia de calor en ambos materiales. La celda con placa de composite genera más calor por efecto Joule por la mayor resistividad eléctrica, además de evacuarlo peor por la presumible menor conductividad térmica, lo que contribuye a disminuir el contenido en agua de la membrana al favorecer la evaporación del agua. Esto induce una mayor resistencia óhmica de la membrana que a su vez retroalimenta este efecto. Estos estudios se encuentran en fase de desarrollo por lo que los resultados y conclusiones son parciales.

8.3 Aplicación de los modelos desarrollados para la investigación de procesos de transporte en pilas de combustible tipo PEM

En este campo son múltiples las actividades a realizar con la herramienta de modelado desarrollada.

- En primer lugar se pretenden analizar fenómenos transitorios en las pilas de combustible, como son por ejemplo el arranque en frío (start-up) [102, 223-225]. Los pasos temporales deberán ser suficientemente cortos como para resolver las escalas de tiempo que tienen lugar en la celda, típicamente del entorno de 0.01 s.
 - Adicionalmente se realizarán estudios paramétricos para analizar la influencia de una serie de variables en las prestaciones finales de la monocelda. Estas variables deben ser parámetros de diseño de los diferentes componentes de la monocelda: porosidad de la GDL, carga de Pt del catalizador, contenido de teflón de la GDL. Las simulaciones CFD de pilas de combustible son particularmente aptas para este tipo de análisis paramétricos [126, 226-228].
 - Uno de los campos donde mayor actividad se requiere es el de la gestión del transporte de agua en la monocelda. Para ello se pretende trabajar en tres aspectos:
-

- Influencia de la MPL en el transporte de agua, modelando la MPL y GDL en simulaciones CFD detalladas para estos componentes, para una monocelda de pocos canales.
- Transporte de agua líquida en los canales de la placa bipolar, utilizando un modelo multifásico de tipo Euleriano-Euleriano o bien de tipo VOF (Volume-Of-Fluid), donde se resuelve la superficie libre. Esta última estrategia sería la óptima para resolver regímenes de flujo tipo slug o film, donde los efectos de la tensión superficial deben ser incluidos en el modelo.
- Análisis pormenorizado del transporte de agua en la monocelda, utilizando los modelos desarrollados en la presente tesis doctoral. Una de las herramientas que se utilizarán será la implementación en el post-procesado de una variable alfa (α) que representa el flujo neto de moléculas de agua transportadas a través de la membrana por cada protón [97]:

$$\alpha(x, y) = n_d(x, y) - \frac{F}{I(x, y)} D_w(x, y) \frac{(C_{wc}(x, y) - C_{wa}(x, y))}{e_m} \quad (64)$$

Donde n_d es el coeficiente de arrastre electro-osmótico, D_w es el coeficiente de difusión del agua, e_m es el espesor de la membrana, y C_{wc} y C_{wa} son las concentraciones molares de agua en cátodo y ánodo respectivamente.

Esta variable α ha sido utilizada por Shimpalee et al. [115, 118, 229], resultando de gran utilidad para determinar el balance de agua en la monocelda. Valores positivos de alfa indican la dominación del arrastre electro-osmótico sobre la difusión y por tanto un transporte neto de agua de ánodo a cátodo. Valores negativos indican un transporte neto de cátodo a ánodo. Una monocelda con un transporte equilibrado tendrá valores de alfa cercanos a cero en todo el área activa de la MEA.

Para los dos primeros apartados se utilizará un modelo de dos canales como el mostrado en la Figura 108. El mallado ha de ser particularmente fino como para resolver la aparición de gotas en la interfaz GDL-canal, y poder resolver con precisión los fenómenos de transporte en electrodo, MPL y GDL, entre ellos el transporte de agua líquida por capilaridad y el arrastre de la misma por la corriente de gases del cátodo [230-233].

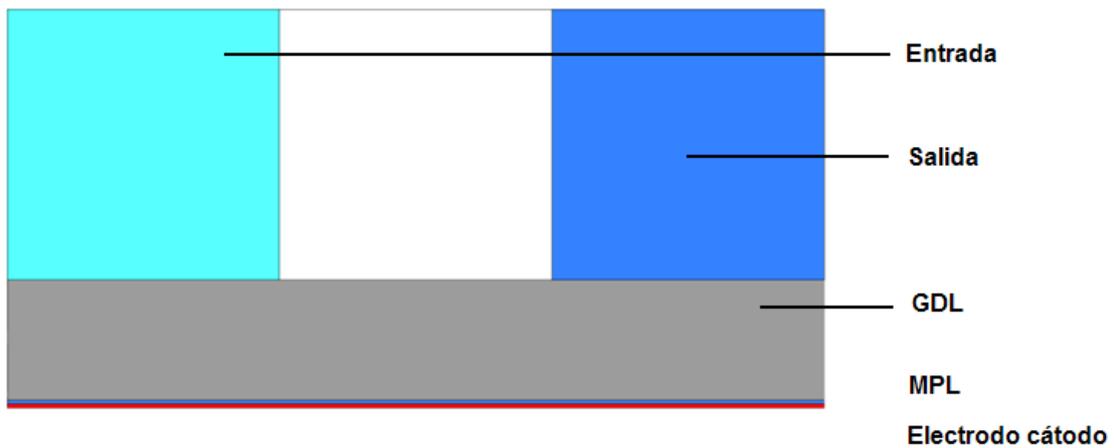


Figura 108. Vista 2D de la geometría del modelo dos canales. Se incluye la MPL (azúl) y el electrodo del cátodo (rojo).

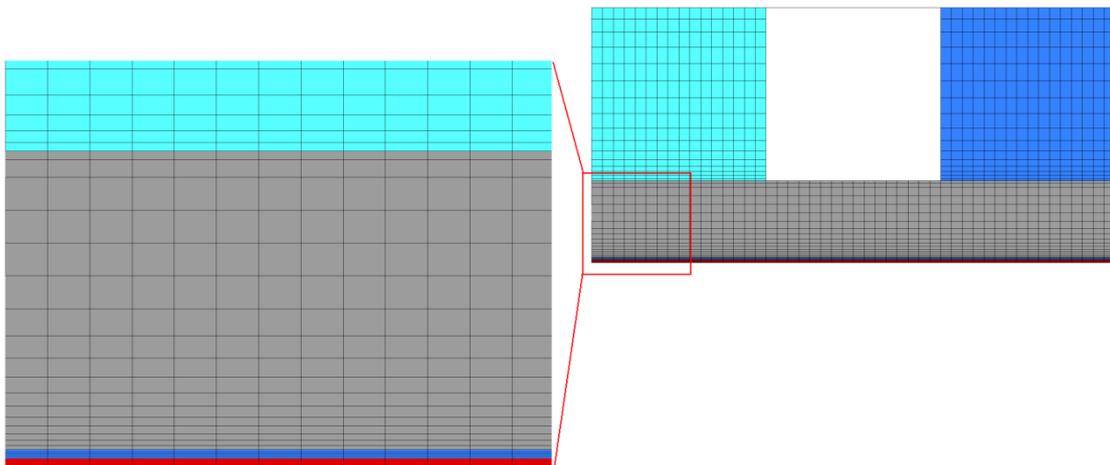


Figura 109. Mallado general (vista 2D) y detalle.

8.4 Análisis adimensional de procesos de transporte en pilas de combustible tipo PEM

Los resultados obtenidos en el diagrama de Nyquist también pueden interpretarse como tiempos característicos de los diferentes procesos que tienen lugar en la celda. Las constantes de tiempo τ de un proceso físico-químico particular corresponde al pico de frecuencia f_{pico} del arco correspondiente, de forma que $\tau = 1/f_{\text{pico}}$ [192]. Los diagramas de Nyquist no muestran la frecuencia directamente por lo que resulta

conveniente representar las impedancias frente a la frecuencia en un diagrama de Bode, como el mostrado en la Figura 110.

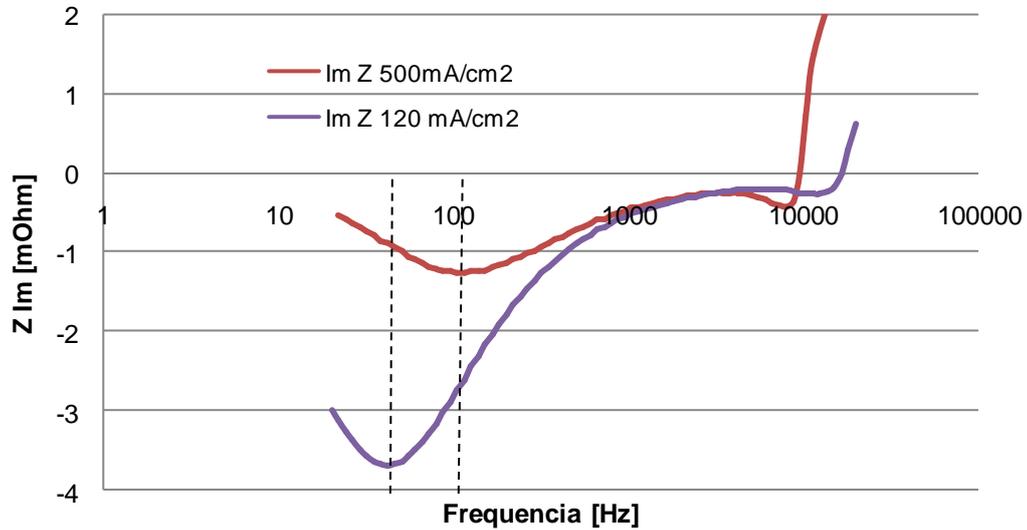


Figura 110. Diagrama de Bode para las condiciones de operación con H_2/O_2 y $HR=100\%$. Placa bipolar flujo serpentín. Rango de frecuencias 20 Hz – 20 kHz.

La Figura 110 muestra los diagramas de Bode a 120 y 500 mA/cm^2 . Las constantes de tiempo de la reacción de oxidación (líneas discontinuas) se obtienen según la ecuación anterior. La mayor fuerza impulsora a altas densidades de corriente se observa en la menor constante de tiempo: 9.0 ms para 500 mA/cm^2 y 25 ms para 120 mA/cm^2 .

Obteniendo los tiempos característicos de los diferentes procesos es posible plantear un análisis adimensional de los mismos. En particular, definiendo un número de Damkhöler a pilas de combustible tipo PEM (Da_{PEMFC}) tal que:

$$Da_{PEMFC} = V_{\text{reacciónEC}} / V_{TM} \quad (65)$$

$$Da_{PEMFC} = \tau_{\text{diff}} / \tau_{EC} \quad (66)$$

La velocidad de la reacción electroquímica $V_{\text{reacciónEC}}$ se puede asumir igual a la velocidad de reacción de oxidación del O_2 (ORR) ya que es el proceso controlante en la mayoría de los casos, y la velocidad de transporte de materia V_{TM} se asume controlado por procesos de difusión en la GDL. El valor de τ_{EC} se obtiene por tanto de los diagramas de Bode como el mostrado en la Figura 110. El valor de τ_{diff} puede obtenerse del mismo modo a partir de diagramas de Bode y Nyquist realizando EIS a bajas frecuencias (0.1 Hz – 10 Hz) [46, 138]. Alternativamente existen aproximaciones como [49]:

$$\tau_{diff} = \delta_{GDL}^2 / D_e \quad (67)$$

Donde δ_{GDL} es el espesor de la GDL y D_g el coeficiente de difusión efectivo del O_2 , que debe ser corregido con la porosidad y por el bloqueo de poros por agua líquida (flooding) [64].

Por otra parte, el diseño de canales de la placa bipolar debe ser capaz de suministrar reactantes a los electrodos. Debido a las dimensiones de los canales el flujo es siempre laminar, por lo que el transporte convectivo está representado por el número de Sherwood [222, 234]:

$$Sh_{canal} = hd / D_c \sim 2.6 \quad (68)$$

Donde h es el coeficiente de transferencia de materia canal-GDL, d la profundidad del canal y D_c el coeficiente de difusión. El tiempo característico de transporte de reactantes es por tanto d/h , o bien:

$$\tau_{TMcanal} = d / h \sim d^2 / 2.6D_c \quad (69)$$

Combinando las ecuaciones (67) y (69) se obtiene un ratio de tiempos característicos para el transporte de reactantes en canales y GDL:

$$\tau_{TMcanal} / \tau_{diff} = d^2 \delta_{GDL}^2 / 2.6D_c D_e \quad (70)$$

Idealmente un diseño debe asegurar $\tau_{chMT} / \tau_{diff} \sim 1$, con objeto de que no exista un proceso limitante al transporte de reactantes. Sin embargo en general $\tau_{chMT} < \tau_{diff}$ debido a las características y propiedades de porosidad y bloqueo de poros de la GDL, en especial a medias-altas densidades de corriente.

Este tipo de análisis pueden aportar una nueva visión a la investigación de los procesos físico-químicos y de transporte que tienen lugar en las pilas de combustible tipo PEM, por lo que es una de las actividades que se está desarrollando actualmente.

Cabe citar el trabajo de Gyenge [235] como uno de los primeros que tratan de una forma sistemática al aplicación de números adimensionales a las pilas de combustible.

On the technology front, hydrogen, a clean energy carrier that can be produced from any primary energy source, and fuel cells which are very efficient energy conversion devices, are attracting the attention of public and private authorities.

Hydrogen and fuel cells, by enabling the so-called hydrogen economy, hold great promise for meeting in a quite unique way, our concerns over security of supply and climate change.

Philippe Busquin, Commissioner for Research.
European Commission, 2003.

9 CONCLUSIONES

En la presente tesis doctoral se presenta el desarrollo de un modelo computacional para pilas de combustible tipo PEM, basado en técnicas CFD, y validado experimentalmente para dos tipos de placas bipolares y una serie de condiciones de operación.

Las características más importantes del modelo computacional y del trabajo desarrollado en la tesis doctoral son las siguientes:

- El modelo representa una monocelda comercial de 50 cm², con las propiedades de sus componentes: placas bipolares, GDL, electrodos y membrana. Se han simulado dos tipos de placas bipolares: flujo paralelo y flujo serpentín quíntuple.
 - El modelo se basa en técnicas CFD, donde el código comercial ANSYS-FLUENT y su módulo de pilas de combustible tipo PEM se ha seleccionado para el desarrollo del modelo.
-

- La generación del mallado final se ha realizado bajo criterios de buenas prácticas, escasamente utilizados en pilas de combustible hasta la fecha. Del mismo modo, características adicionales del solver (esquema de discretización, simple/doble precisión) se han analizado también bajo estas técnicas.

 - Los parámetros de los modelos físico-químicos implementados se han obtenido a partir de las fuentes más adecuadas a cada caso:
 - Datos proporcionados por los fabricantes.
 - Correlaciones experimentales encontradas en la literatura.
 - Parámetros determinados experimentalmente utilizando las monoceldas comerciales y el banco de ensayos del Laboratorio de Sistemas de Propulsión Terrestre del INTA en Mazagón (Huelva).
 - Parámetros desconocidos que se han utilizado para la calibración del modelo. Se debe resaltar que en este sentido existe un único parámetro (la densidad de corriente de intercambio de referencia).

 - La validación experimental del modelo muestra excelentes resultados. El modelo predice con bajos niveles de error las curvas de polarización de ambos diseños de monoceldas para diferentes condiciones de operación.

 - El trabajo experimental desarrollado ha permitido adicionalmente el análisis de muchos aspectos de interés relacionados con los fenómenos que tienen lugar en las pilas de combustible tipo PEM. En este sentido, la aplicación de técnicas novedosas como la Espectroscopía de Impedancia Electroquímica al análisis de las monoceldas ha supuesto un avance muy significativo en el desarrollo de la tesis doctoral.

 - Se ha analizado la influencia de los parámetros de diseño y operación en las prestaciones finales de la pila de combustible, tanto a partir de los resultados numéricos como de las actividades llevadas a cabo a nivel experimental.
-

- La herramienta de modelado desarrollada se ha aplicado tanto al análisis pormenorizado de las monoceldas como a la evaluación de las prestaciones de un nuevo diseño de placa bipolar.

El estado actual de las investigaciones desarrolladas en la presente tesis doctoral asegura una continuidad importante en las labores de investigación, con el establecimiento de líneas de trabajo como son:

- Diseño y evaluación de monoceldas y sus componentes.
- Caracterización y selección de materiales avanzados para placas bipolares.
- Investigación numérica y experimental de fenómenos fundamentales en pilas de combustible, como fenómenos electroquímicos o de transporte y balance de agua y reactantes.

Finalmente, se debe concluir citando las aportaciones más relevantes del trabajo desarrollado en la presente tesis doctoral al estado del conocimiento en el modelado de pilas de combustible tipo PEM:

- Introducción y aplicación de aspectos relacionados con las buenas prácticas en CFD al modelado de pilas de combustible.
 - Simulación del comportamiento de monoceldas reales, con su naturaleza tridimensional y su geometría completa.
 - Desarrollo del modelo bajo una metodología particularmente interesante aplicable en futuros trabajos de investigación tanto en monoceldas como en stacks. La metodología combina la determinación de parámetros a partir de datos de fabricantes, correlaciones de la literatura, y medidas experimentales in-situ. La relevancia y validez de la metodología desarrollada queda de manifiesto en el hecho de que un solo parámetro de la cinética de la reacción electroquímica se utiliza como parámetro de ajuste del modelo, que sin embargo reproduce fielmente el comportamiento de la monocelda con diferentes diseños de placa bipolar y condiciones de operación. Esto indica que el valor de los parámetros utilizados se corresponde con su valor real y tienen por tanto un significado físico intrínseco y real.
 - Aunque es un aspecto sobradamente conocido, en la tesis doctoral se resalta la necesidad de una validación experimental extensa que asegure de una forma cuantitativa la precisión de los resultados obtenidos numéricamente, para una amplia variedad de condiciones de operación y diseños de placa bipolar. De esta forma se asegura la validez general del modelo desarrollado.
-

- La metodología seguida resalta la necesidad de un trabajo multidisciplinar donde se combine la aplicación de una serie diversa de campos de conocimiento: mecánica de fluidos, electroquímica y cinética química, termodinámica, fenómenos de transporte, técnicas experimentales y aspectos de modelado CFD como técnicas de mallado y parámetros de solver.

*Olvido casi todo lo que he leído, así como casi todo lo que he comido,
pero sé que tanto lo uno como lo otro han contribuido a alimentar mi espíritu y mi cuerpo.*

Georg Christoph Lichtenberg

10 REFERENCIAS

- [1] I. International Energy Agency and OECD, "World Energy Outlook," 2008.
 - [2] Directorate-General for Research. Directorate-General for Energy and Transport. Transport., "Hydrogen Energy and Fuel Cells," vol. EUR 20719 EN: Office for Official Publications of the European Communities.
 - [3] U.S. Department of Energy - "Office of Fossil Energy" - National Energy Technology Laboratory, *Fuel Cell Handbook*, 7th ed., 2004.
 - [4] C. J. Winter, "Hydrogen energy - Abundant, efficient, clean: A debate over the energy-system-of-change," *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009.
 - [5] C. J. Winter, "Energy efficiency, no: It's exergy efficiency!," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 32, pp. 4109-4111, 2007.
 - [6] M. Ball and M. Wietschel, "The future of hydrogen - opportunities and challenges," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 34, pp. 615-627, 2009.
 - [7] T. N. Veziroğlu and S. Şahin, "21st Century's energy: Hydrogen energy system," *Energy Conversion and Management*, vol. 49, pp. 1820-1831, 2008.
 - [8] M. Momirlan and T. N. Veziroglu, "Current status of hydrogen energy," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 6, pp. 141-179, 2002.
 - [9] N. Nakićenović and A. John, "CO2 reduction and removal: Measures for the next century," *Energy*, vol. 16, pp. 1347-1377, 1991.
 - [10] R. A. Hefner Iii, "The age of energy gases," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 27, pp. 1-9, 2002.
-

-
- [11] L. Barreto, *et al.*, "The hydrogen economy in the 21st century: A sustainable development scenario," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 28, pp. 267-284, 2003.
- [12] DOE. (2010). http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/fuelcells/fc_challenges.html.
- [13] R. K. Ahluwalia and X. Wang, "Fuel cell systems for transportation: Status and trends," *Journal of Power Sources*, vol. 177, pp. 167-176, 2008.
- [14] K. Jayakumar, *et al.*, "Cost-benefit analysis of commercial bipolar plates for PEMFC's," *Journal of Power Sources*, vol. 161, pp. 454-459, 2006.
- [15] V. Mehta and J. S. Cooper, "Review and analysis of PEM fuel cell design and manufacturing," *Journal of Power Sources*, vol. 114, pp. 32-53, 2003.
- [16] X. Li and I. Sabir, "Review of bipolar plates in PEM fuel cells: Flow-field designs," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 30, pp. 359-371, 2005.
- [17] N. Yousfi-Steiner, *et al.*, "A review on polymer electrolyte membrane fuel cell catalyst degradation and starvation issues: Causes, consequences and diagnostic for mitigation," *Journal of Power Sources*, vol. 194, pp. 130-145, 2009.
- [18] W. Schmittinger and A. Vahidi, "A review of the main parameters influencing long-term performance and durability of PEM fuel cells," *Journal of Power Sources*, vol. 180, pp. 1-14, 2008.
- [19] J. Wu, *et al.*, "A review of PEM fuel cell durability: Degradation mechanisms and mitigation strategies," *Journal of Power Sources*, vol. 184, pp. 104-119, 2008.
- [20] D. A. Shores and G. A. Deluga, "Basic Materials corrosion issues," in *Handbook of Fuel Cells*. vol. 3, W. Vielstich, *et al.*, Eds., Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2003, pp. 273-285.
- [21] X. Yu and S. Ye, "Recent advances in activity and durability enhancement of Pt/C catalytic cathode in PEMFC. Part I. Physico-chemical and electronic interaction between Pt and carbon support, and activity enhancement of Pt/C catalyst," *Journal of Power Sources*, vol. 172, pp. 133-144, 2007.
- [22] X. Yu and S. Ye, "Recent advances in activity and durability enhancement of Pt/C catalytic cathode in PEMFC. Part II: Degradation mechanism and durability enhancement of carbon supported platinum catalyst," *Journal of Power Sources*, vol. 172, pp. 145-154, 2007.
- [23] N. Yousfi-Steiner, *et al.*, "A review on PEM voltage degradation associated with water management: Impacts, influent factors and characterization," *Journal of Power Sources*, vol. 183, pp. 260-274, 2008.
- [24] M. Gerard, *et al.*, "Oxygen starvation analysis during air feeding faults in PEMFC," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 35, pp. 12295-12307, 2010.
- [25] T. Madden, *et al.*, "Proton exchange membrane fuel cell degradation: mechanisms and recent progress," in *Handbook of Fuel Cells*. vol. 6, W. Vielstich, *et al.*, Eds., Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd., 2009, pp. 861-879.
- [26] H. Li, *et al.*, "A review of water flooding issues in the proton exchange membrane fuel cell," *Journal of Power Sources*, vol. 178, pp. 103-117, 2008.
- [27] T. Reuters. (2008). <http://sciencewatch.com/dr/tt/2008/08-octtt-ENG/>.
- [28] N. Djilali, "Computational modelling of polymer electrolyte membrane (PEM) fuel cells: Challenges and opportunities," *Energy*, vol. 32, pp. 269-280, 2007.
- [29] V. S. Bagotsky, *Fuel Cell. Problems and Solutions*: The Electrochemical Society, 2008.
- [30] S. Lee, *et al.*, "Parametric study of the channel design at the bipolar plate in PEMFC performances," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 33, pp. 5691-5696, 2008.
- [31] D. H. Jeon, *et al.*, "The effect of serpentine flow-field designs on PEM fuel cell performance," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 33, pp. 1052-1066, 2008.
-

-
- [32] J. Stumper and C. Stone, "Recent advances in fuel cell technology at Ballard," *Journal of Power Sources*, vol. 176, pp. 468-476, 2008.
- [33] T. E. Springer, *et al.*, "Polymer electrolyte fuel cell model," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 138, pp. 2334-2342, 1991.
- [34] U. S. D. o. E.-. ", *et al.*, *Fuel Cell Handbook*, 7th ed., 2004.
- [35] L. Cindrella, *et al.*, "Gas diffusion layer for proton exchange membrane fuel cells-A review," *Journal of Power Sources*, vol. 194, pp. 146-160, 2009.
- [36] J. P. Owejan, *et al.*, "Effects of flow field and diffusion layer properties on water accumulation in a PEM fuel cell," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 32, pp. 4489-4502, 2007.
- [37] S. Park and B. N. Popov, "Effect of hydrophobicity and pore geometry in cathode GDL on PEM fuel cell performance," *Electrochimica Acta*, vol. 54, pp. 3473-3479, 2009.
- [38] K. C. Neyerlin, *et al.*, "Determination of catalyst unique parameters for the oxygen reduction reaction in a PEMFC," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 153, pp. A1955-A1963, 2006.
- [39] H. A. Gasteiger, *et al.*, "Dependence of PEM fuel cell performance on catalyst loading," *Journal of Power Sources*, vol. 127, pp. 162-171, 2004.
- [40] F. Barbir, *PEM Fuel Cells: Theory and Practice*, 1st Edition ed.: Elsevier Academic, 2005.
- [41] W. Dai, *et al.*, "A review on water balance in the membrane electrode assembly of proton exchange membrane fuel cells," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 34, pp. 9461-9478, 2009.
- [42] T. Thampan, *et al.*, "Modeling of conductive transport in proton-exchange membranes for fuel cells," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 147, pp. 3242-3250, 2000.
- [43] A. Faghri and Z. Guo, "Challenges and opportunities of thermal management issues related to fuel cell technology and modeling," *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 48, pp. 3891-3920, 2005.
- [44] M. Ji and Z. Wei, "A review of water management in polymer electrolyte membrane fuel cells," *Energies*, vol. 2, pp. 1057-1106, 2009.
- [45] R. Eckl, *et al.*, "Experimental analysis of water management in a self-humidifying polymer electrolyte fuel cell stack," *Journal of Power Sources*, vol. 138, pp. 137-144, 2004.
- [46] N. Fouquet, *et al.*, "Model based PEM fuel cell state-of-health monitoring via ac impedance measurements," *Journal of Power Sources*, vol. 159, pp. 905-913, 2006.
- [47] J. Larminie and A. Dicks, *Fuel Cell Systems Explained*, 2nd ed.: John Wiley & Sons, 2003.
- [48] U. Pasaogullari, "Heat and water transport models for polymer electrolyte fuel cells," in *Handbook of Fuel Cells*. vol. 6, W. Vielstich, *et al.*, Eds., Chichester, UK: John Wiley, 2009.
- [49] C. Y. Wang, "Fundamental models for fuel cell engineering," *Chemical Reviews*, vol. 104, pp. 4727-4765, 2004.
- [50] I. Bar-On, *et al.*, "Technical cost analysis for PEM fuel cells," *Journal of Power Sources*, vol. 109, pp. 71-75, 2002.
- [51] Z. H. Wang and C. Y. Wang, "Two-phase flow and transport in the interdigitated air cathode of proton exchange membrane fuel cells," *American Society of Mechanical Engineers, Heat Transfer Division, (Publication) HTD*, vol. 366, pp. 27-33, 2000.
- [52] S. Maharudraya, *et al.*, "Flow distribution and pressure drop in parallel-channel configurations of planar fuel cells," *Journal of Power Sources*, vol. 144, pp. 94-106, 2005.
- [53] S. Maharudraya, *et al.*, "Pressure losses in laminar flow through serpentine channels in fuel cell stacks," *Journal of Power Sources*, vol. 138, pp. 1-13, 2004.
-

-
- [54] D. P. Wilkinson and O. Vanderleeden, "Serpentine flow field design," in *Handbook of Fuel Cells*. vol. 3, W. Vielstich, *et al.*, Eds., Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2003, pp. 315-324.
- [55] J. Scholta, *et al.*, "Development of a stack having an optimized flow field structure with low cross transport effects," *Journal of Power Sources*, vol. 155, pp. 60-65, 2006.
- [56] A. Iranzo, *et al.*, "A simulation tool for geometrical analysis and optimization of fuel cell bipolar plates: Development, validation and results," *Energies*, vol. 2, pp. 582-594, 2009.
- [57] A. Kumar and R. G. Reddy, "Effect of channel dimensions and shape in the flow-field distributor on the performance of polymer electrolyte membrane fuel cells," *Journal of Power Sources*, vol. 113, pp. 11-18, 2003.
- [58] M. Mench, *Fuel Cell Engines*, 1st Edition ed.: Wiley, 2008.
- [59] A. Higier and H. Liu, "Optimization of PEM fuel cell flow field via local current density measurement," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 35, pp. 2144-2150, 2010.
- [60] R. F. Mann, *et al.*, "Development and application of a generalized steady-state electrochemical model for a PEM fuel cell," *Journal of Power Sources*, vol. 86, pp. 173-180, 2000.
- [61] E. Hontañón, *et al.*, "Optimization of flow-field in polymer electrolyte membrane fuel cells using computational fluid dynamics techniques," *Journal of Power Sources*, vol. 86, pp. 363-368, 2000.
- [62] J. S. Cooper, "Design analysis of PEMFC bipolar plates considering stack manufacturing and environment impact," *Journal of Power Sources*, vol. 129, pp. 152-169, 2004.
- [63] P. C. Sui, *et al.*, "Advanced computational tools for PEM fuel cell design. Part 1. Development and base case simulations," *Journal of Power Sources*, vol. 180, pp. 410-422, 2008.
- [64] J. H. Nam and M. Kaviany, "Effective diffusivity and water-saturation distribution in single- and two-layer PEMFC diffusion medium," *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 46, pp. 4595-4611, 2003.
- [65] T. V. Nguyen and R. E. White, "Water and heat management model for proton-exchange-membrane fuel cells," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 140, pp. 2178-2186, 1993.
- [66] A. Z. Weber, *et al.*, "Chapter Two Macroscopic Modeling of Polymer-Electrolyte Membranes," in *Advances in Fuel Cells*. vol. Volume 1: Elsevier Science, 2007, pp. 47-117.
- [67] K. Z. Yao, *et al.*, "A review of mathematical models for hydrogen and direct methanol polymer electrolyte membrane fuel cells," *Fuel Cells*, vol. 4, pp. 3-29, 2004.
- [68] A. Biylkoglu, "Review of proton exchange membrane fuel cell models," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 30, pp. 1181-1212, 2005.
- [69] D. Cheddie and N. Munroe, "Review and comparison of approaches to proton exchange membrane fuel cell modeling," *Journal of Power Sources*, vol. 147, pp. 72-84, 2005.
- [70] C. Siegel, "Review of computational heat and mass transfer modeling in polymer-electrolyte-membrane (PEM) fuel cells," *Energy*, vol. 33, pp. 1331-1352, 9 2008.
- [71] A. Z. Weber and J. Newman, "Modeling transport in polymer-electrolyte fuel cells," *Chemical Reviews*, vol. 104, pp. 4679-4726, 2004.
- [72] J. J. Baschuk and X. Li, "Modelling of polymer electrolyte membrane fuel cell stacks based on a hydraulic network approach," *International Journal of Energy Research*, vol. 28, pp. 697-724, 2004.
- [73] S. Shimpalee, *et al.*, "Experimental and numerical studies of portable PEMFC stack," *Electrochimica Acta*.
- [74] Z. Liu, *et al.*, "Numerical simulation of a mini PEMFC stack," *Special issue including selected papers presented at the International Workshop on Molten Carbonate Fuel*
-

- Cells and Related Science and Technology 2005 together with regular papers*, vol. 160, pp. 1111-1121, 10/6 2006.
- [75] K. B. Shyam Prasad, *et al.*, "Flow maldistribution in interdigitated channels used in PEM fuel cells," *Journal of Power Sources*, vol. 159, pp. 595-604, 2006.
- [76] L. Sun, *et al.*, "Validation of a numerical model for prediction of the pressure distribution in PEMFC flow field plates with a serpentine channel," pp. 453-460.
- [77] L. Sun, *et al.*, "A numerical study of channel-to-channel flow cross-over through the gas diffusion layer in a PEM-fuel-cell flow system using a serpentine channel with a trapezoidal cross-sectional shape" *International Journal of Thermal Sciences*, vol. 45, pp. 1021-1026, 2006.
- [78] J. K. Kuo, *et al.*, "Improvement of performance of gas flow channel in PEM fuel cells," *Energy Conversion and Management*, vol. 49, pp. 2776-2787, 2008.
- [79] J. K. Kuo, *et al.*, "Three-dimensional numerical analysis of PEM fuel cells with straight and wave-like gas flow fields channels," *Journal of Power Sources*, vol. 177, pp. 96-103, 2008.
- [80] V. Gurau, *et al.*, "Two-dimensional model for proton exchange membrane fuel cells," *AIChE Journal*, vol. 44, pp. 2410-2422, 1998.
- [81] S. A. I. Kamarajugadda and S. Mazumder, "Strategies for implementing membrane models in CFD codes for PEM fuel cell calculations," pp. 1931-1940.
- [82] S. Mazumder, "An accurate and efficient membrane model for use in large-scale CFD calculations of PEM fuel cells," p. 1290.
- [83] A. A. Kulikovskiy, *et al.*, "Modeling the cathode compartment of polymer electrolyte fuel cells: Dead and active reaction zones," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 146, pp. 3981-3991, 1999.
- [84] D. B. Genevey, *et al.*, "Transient model of heat, mass, and charge transfer as well as electrochemistry in the cathode catalyst layer of a PEMFC," 2002, pp. 393-406.
- [85] W. Sun, *et al.*, "An improved two-dimensional agglomerate cathode model to study the influence of catalyst layer structural parameters," *Electrochimica Acta*, vol. 50, pp. 3359-3374, 2005.
- [86] W. Sun, *et al.*, "Modeling the Influence of GDL and flow-field plate parameters on the reaction distribution in the PEMFC cathode catalyst layer," *Journal of Power Sources*, vol. 144, pp. 42-53, 2005.
- [87] I. Nitta, *et al.*, "Inhomogeneous compression of PEMFC gas diffusion layer. Part I. Experimental," *Journal of Power Sources*, vol. 171, pp. 26-36, 2007.
- [88] I. Nitta, *et al.*, "Thermal conductivity and contact resistance of compressed gas diffusion layer of PEM fuel cell," *Fuel Cells*, vol. 8, pp. 111-119, 2008.
- [89] H. Dohle, *et al.*, "Interaction between the diffusion layer and the flow field of polymer electrolyte fuel cells - Experiments and simulation studies," *Journal of Power Sources*, vol. 124, pp. 371-384, 2003.
- [90] N. P. Siegel, *et al.*, "A two-dimensional computational model of a PEMFC with liquid water transport," *Journal of Power Sources*, vol. 128, pp. 173-184, 2004.
- [91] G. H. Guvelioglu and H. G. Stenger, "Computational fluid dynamics modeling of polymer electrolyte membrane fuel cells," *Journal of Power Sources*, vol. 147, pp. 95-106, 9/9 2005.
- [92] M. Secanell, *et al.*, "Numerical optimization of proton exchange membrane fuel cell cathodes," *Electrochimica Acta*, vol. 52, pp. 2668-2682, 2007.
- [93] M. Secanell, *et al.*, "Multi-variable optimization of PEMFC cathodes using an agglomerate model," *Electrochimica Acta*, vol. 52, pp. 6318-6337, 2007.
- [94] S. Mazumder and J. V. Cole, "Rigorous 3-D mathematical modeling of PEM fuel cells I. Model predictions without liquid water transport," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 150, pp. A1503-A1509, 2003.

-
- [95] S. Mazumder and J. V. Cole, "Rigorous 3-D mathematical modeling of PEM fuel cells II. Model predictions with liquid water transport," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 150, pp. A1510-A1517, 2003.
- [96] S. Dutta, *et al.*, "Three-dimensional numerical simulation of straight channel PEM fuel cells," *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 30, pp. 135-146, 2000.
- [97] S. Dutta, *et al.*, "Numerical prediction of mass-exchange between cathode and anode channels in a PEM fuel cell," *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 44, pp. 2029-2042, 2001.
- [98] P. C. Sui, *et al.*, "Advanced computational tools for PEM fuel cell design: Part 2. Detailed experimental validation and parametric study," *Journal of Power Sources*, vol. 180, pp. 423-432, 5/15 2008.
- [99] C. M. Baca, *et al.*, "Three-dimensional, single-phase, non-isothermal CFD model of a PEM fuel cell," *Journal of Power Sources*, vol. 178, pp. 269-281, 2008.
- [100] M. A. R. S. Al-Baghdadi and H. A. K. S. Al-Janabi, "Modeling optimizes PEM fuel cell performance using three-dimensional multi-phase computational fluid dynamics model," *Energy Conversion and Management*, vol. 48, pp. 3102-3119, 2007.
- [101] U. Pasaogullari and C. Y. Wang, "Two-phase modeling and flooding prediction of polymer electrolyte fuel cells," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 152, 2005.
- [102] L. Mao, *et al.*, "A multiphase model for cold start of polymer electrolyte fuel cells," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 154, 2007.
- [103] S. Um and C. Y. Wang, "Three-dimensional analysis of transport and electrochemical reactions in polymer electrolyte fuel cells," *Journal of Power Sources*, vol. 125, pp. 40-51, 2004.
- [104] S. Um and C. Y. Wang, "Computational study of water transport in proton exchange membrane fuel cells," *Journal of Power Sources*, vol. 156, pp. 211-223, 2006.
- [105] Y. Wang and C. Y. Wang, "Modeling polymer electrolyte fuel cells with large density and velocity changes," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 152, 2005.
- [106] P. T. Nguyen, *et al.*, "Computational model of a PEM fuel cell with serpentine gas flow channels," *Journal of Power Sources*, vol. 130, pp. 149-157, 5/3 2004.
- [107] M. Hu, *et al.*, "Three dimensional, two phase flow mathematical model for PEM fuel cell: Part I. Model development," *Energy Conversion and Management*, vol. 45, pp. 1861-1882, 2004.
- [108] M. Hu, *et al.*, "Three dimensional, two phase flow mathematical model for PEM fuel cell: Part II. Analysis and discussion of the internal transport mechanisms," *Energy Conversion and Management*, vol. 45, pp. 1833-1916, 2004.
- [109] G. Hu, *et al.*, "Three-dimensional numerical analysis of proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs) with conventional and interdigitated flow fields," *Journal of Power Sources*, vol. 136, pp. 1-9, 2004.
- [110] B. R. Sivertsen and N. Djilali, "CFD-based modelling of proton exchange membrane fuel cells," *Journal of Power Sources*, vol. 141, pp. 65-78, 2/16 2005.
- [111] J.-H. Jang, *et al.*, "Three-dimensional numerical study on cell performance and transport phenomena of PEM fuel cells with conventional flow fields," *IWHE 2006*, vol. 33, pp. 156-164, 1 2008.
- [112] J. H. Jang, *et al.*, "Numerical study of reactant gas transport phenomena and cell performance of proton exchange membrane fuel cells," *Journal of Power Sources*, vol. 156, pp. 244-252, 2006.
- [113] C. S. Lee, *et al.*, "Effect of gas permeability in a porous flow channel on the cell current in a polymer electrolyte fuel cell (PEFC) system," *Journal of Ceramic Processing Research*, vol. 6, pp. 188-195, 2005.
- [114] F. B. Weng, *et al.*, "Numerical prediction of concentration and current distributions in PEMFC," *Journal of Power Sources*, vol. 145, pp. 546-554, 2005.
-

-
- [115] S. Shimpalee, *et al.*, "Predicting water and current distributions in a commercial-size PEMFC," *Journal of Power Sources*, vol. 135, pp. 79-87, 9/3 2004.
- [116] S. Shimpalee, *et al.*, "Predicting the transient response of a serpentine flow-field PEMFC. I. Excess to normal fuel and air," *Journal of Power Sources*, vol. 156, pp. 355-368, 2006.
- [117] S. Shimpalee, *et al.*, "Prediction of transient response for a 25-cm² PEM fuel cell," *Journal of Power Sources*, vol. 167, pp. 130-138, 5/1 2007.
- [118] S. Shimpalee, *et al.*, "Investigation of gas diffusion media inside PEMFC using CFD modeling," *Special issue including selected papers presented at the Second International Conference on Polymer Batteries and Fuel Cells together with regular papers*, vol. 163, pp. 480-489, 12/7 2006.
- [119] S. Shimpalee, *et al.*, "Analysis of GDL flooding effects on PEMFC performance," *Electrochimica Acta*, vol. 52, pp. 6748-6754, 2007.
- [120] S. Shimpalee and J. W. Van Zee, "Numerical studies on rib & channel dimension of flow-field on PEMFC performance," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 32, pp. 842-856, 2007.
- [121] H. Meng and C. H. Wang, "Large-scale simulation of polymer electrolyte fuel cells by parallel computing," *Chemical Engineering Science*, vol. 59, pp. 3331-3343, 2004.
- [122] Y. Wang and C.-Y. Wang, "Ultra large-scale simulation of polymer electrolyte fuel cells," *Journal of Power Sources*, vol. 153, pp. 130-135, 1/23 2006.
- [123] J. André, *et al.*, "Electrical contact resistance between stainless steel bipolar plate and carbon felt in PEFC: A comprehensive study," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 34, pp. 3125-3133, 2009.
- [124] M. Khandelwal and M. M. Mench, "Direct measurement of through-plane thermal conductivity and contact resistance in fuel cell materials," *Journal of Power Sources*, vol. 161, pp. 1106-1115, 2006.
- [125] Z. Wu, *et al.*, "An analytical model and parametric study of electrical contact resistance in proton exchange membrane fuel cells," *Journal of Power Sources*, vol. 189, pp. 1066-1073, 2009.
- [126] W. Q. Tao, *et al.*, "Parameter sensitivity examination and discussion of PEM fuel cell simulation model validation. Part I. Current status of modeling research and model development," *Journal of Power Sources*, vol. 160, pp. 359-373, 2006.
- [127] T. Berning and N. Djilali, "Parametric study of transport phenomena in PEM fuel cells using a 3D computational model," 2003, pp. 187-194.
- [128] T. Berning and N. Djilali, "Three-dimensional computational analysis of transport phenomena in a PEM fuel cell - A parametric study," *Journal of Power Sources*, vol. 124, pp. 440-452, 2003.
- [129] H. Meng, "A three-dimensional PEM fuel cell model with consistent treatment of water transport in MEA," *Journal of Power Sources*, vol. 162, pp. 426-435, 11/8 2006.
- [130] H. Meng, "Numerical investigation of transient responses of a PEM fuel cell using a two-phase non-isothermal mixed-domain model," *Journal of Power Sources*, vol. 171, pp. 738-746, 2007.
- [131] M. A. R. S. Al-Baghdadi, "Studying the effect of material parameters on cell performance of tubular-shaped PEM fuel cell," *Special Issue 3rd International Conference on Thermal Engineering: Theory and Applications*, vol. 49, pp. 2986-2996, 11 2008.
- [132] M. H. Akbari and B. Rismanchi, "Numerical investigation of flow field configuration and contact resistance for PEM fuel cell performance," *Renewable Energy*, vol. 33, pp. 1775-1783, 2008.
-

-
- [133] B. Rismanchi and M. H. Akbari, "Performance prediction of proton exchange membrane fuel cells using a three-dimensional model," *IWHE 2006*, vol. 33, pp. 439-448, 1 2008.
- [134] V. Mishra, *et al.*, "Measurement and prediction of electrical contact resistance between gas diffusion layers and bipolar plate for applications to PEM fuel cells," *Journal of Fuel Cell Science and Technology*, vol. 1, pp. 2-9, 2004.
- [135] J. Wu, *et al.*, "Diagnostic tools in PEM fuel cell research: Part I Electrochemical techniques," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 33, pp. 1735-1746, 2008.
- [136] J. Wu, *et al.*, "Diagnostic tools in PEM fuel cell research: Part II: Physical/chemical methods," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 33, pp. 1747-1757, 3 2008.
- [137] X.-Z. Yuan, *et al.*, *Electrochemical Impedance Spectroscopy in PEM Fuel Cells*. London: Springer-Verlag, 2010.
- [138] X. Yuan, *et al.*, "AC impedance technique in PEM fuel cell diagnosis-A review," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 32, pp. 4365-4380, 2007.
- [139] K. R. Cooper and M. Smith, "Electrical test methods for on-line fuel cell ohmic resistance measurement," *Journal of Power Sources*, vol. 160, pp. 1088-1095, 2006.
- [140] A. Parthasarathy, *et al.*, "Investigations of the O₂ reduction reaction at the platinum Nafion interface using a solid-state electrochemical cell," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 138, pp. 916-921, 1991.
- [141] A. Parthasarathy, *et al.*, "Platinum microelectrode/Nafion interface: an electrochemical impedance spectroscopic analysis of oxygen reduction kinetics and Nafion characteristics," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 139, pp. 1634-1641, 1992.
- [142] A. Parthasarathy, *et al.*, "Pressure dependence of the oxygen reduction reaction at the platinum microelectrode/nafion interface: electrode kinetics and mass transport," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 139, pp. 2856-2871, 1992.
- [143] A. Parthasarathy, *et al.*, "Temperature dependence of the electrode kinetics of oxygen reduction at the platinum/nafion(R) interface - a microelectrode investigation," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 139, pp. 2530-2537, 1992.
- [144] O. Antoine, *et al.*, "Oxygen reduction reaction kinetics and mechanism on platinum nanoparticles inside Nafion[®]," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 499, pp. 85-94, 2001.
- [145] H. Xu, *et al.*, "Effect of elevated temperature and reduced relative humidity on ORR kinetics for PEM fuel cells," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 152, pp. A1828-A1836, 2005.
- [146] K. C. Neyerlin, *et al.*, "Effect of relative humidity on oxygen reduction kinetics in a PEMFC," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 152, pp. A1073-A1080, 2005.
- [147] T. E. Springer, *et al.*, "Characterization of polymer electrolyte fuel cells using AC impedance spectroscopy," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 143, pp. 587-599, 1996.
- [148] M. Eikerling and A. A. Kornyshev, "Electrochemical impedance of the cathode catalyst layer in polymer electrolyte fuel cells," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 475, pp. 107-123, 1999.
- [149] M. C. Lefebvre, *et al.*, "Characterization of ionic conductivity profiles within proton exchange membrane fuel cell gas diffusion electrodes by impedance spectroscopy," *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. 2, pp. 259-261, 1999.
- [150] A. P. Saab, *et al.*, "Determination of ionic and electronic resistivities in carbon/polyelectrolyte fuel-cell composite electrodes," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 149, pp. A1541-A1546, 2002.
- [151] A. P. Saab, *et al.*, "The effects of processing conditions and chemical composition on electronic and ionic resistivities of fuel cell electrode composites," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 150, pp. A214-A218, 2003.
-

-
- [152] Y. Liu, *et al.*, "Proton conduction and oxygen reduction kinetics in PEM fuel cell cathodes: Effects of ionomer-to-carbon ratio and relative humidity," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 156, pp. B970-B980, 2009.
- [153] T. Romero-Castañón, *et al.*, "Impedance spectroscopy as a tool in the evaluation of MEA's," *Journal of Power Sources*, vol. 118, pp. 179-182, 2003.
- [154] J. M. Song, *et al.*, "Optimal composition of polymer electrolyte fuel cell electrodes determined by the AC impedance method," *Journal of Power Sources*, vol. 94, pp. 78-84, 2001.
- [155] N. Wagner, "Characterization of membrane electrode assemblies in polymer electrolyte fuel cells using a.c. impedance spectroscopy," *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 32, pp. 859-863, 2002.
- [156] W. Mérida, *et al.*, "Characterisation of proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) failures via electrochemical impedance spectroscopy," *Journal of Power Sources*, vol. 161, pp. 264-274, 2006.
- [157] J. Tafel, *et al.*, "Relationships Between Cathode Potential and Electrolytic Reduction Effect," *Zeitschrift für physikalische Chemie*, vol. 50A, p. 71, 1905.
- [158] S. Um, *et al.*, "Computational fluid dynamics modeling of proton exchange membrane fuel cells," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 147, pp. 4485-4493, 2000.
- [159] D. B. Spalding, "A general purpose computer program for multi-dimensional one- and two-phase flow," *Mathematics and Computers in Simulation*, vol. 23, pp. 267-276, 1981.
- [160] S. V. Patankar, *Numerical heat transfer and fluid flow*. Washington: Hemisphere, 1980.
- [161] L. Fluent Inc., New Hampshire, "User Documentation v6.3," 2006.
- [162] R. P. Ramasamy, *et al.*, "Investigation of macro- and micro-porous layer interaction in polymer electrolyte fuel cells," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 33, pp. 3351-3367, 2008.
- [163] S. Park, *et al.*, "Effect of PTFE content in microporous layer on water management in PEM fuel cells," *Journal of Power Sources*, vol. 177, pp. 457-463, 2008.
- [164] Z. Lu, *et al.*, "Water management studies in PEM fuel cells, part III: Dynamic breakthrough and intermittent drainage characteristics from GDLs with and without MPLs," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 35, pp. 4222-4233, 2010.
- [165] U. Pasaogullari and C. Y. Wang, "Two-phase transport and the role of micro-porous layer in polymer electrolyte fuel cells," *Electrochimica Acta*, vol. 49, pp. 4359-4369, 2004.
- [166] M. F. Mathias, *et al.*, "Diffusion media materials and characterization," in *Handbook of Fuel Cells*. vol. 3, W. Vielstich, *et al.*, Eds., Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd., 2003, pp. 518-537.
- [167] T. A. C. European Research Community on Flow, *ERCOFTAC Best Practice Guidelines for Industrial Computational Fluid Dynamics of Single-Phase Flows*: ERCOFTAC, 2000.
- [168] M. Scheuerer, *et al.*, "Evaluation of computational fluid dynamic methods for reactor safety analysis (ECORA)," *Nuclear Engineering and Design*, vol. 235, pp. 359-368, 2005.
- [169] E. C. Kumbur, *et al.*, "Liquid droplet behavior and instability in a polymer electrolyte fuel cell flow channel," *Journal of Power Sources*, vol. 161, pp. 333-345, 2006.
- [170] S. Slade, *et al.*, "Ionic conductivity of an extruded Nafion 1100 EW series of membranes," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 149, pp. A1556-A1564, 2002.
- [171] M. T. M. Koper, *Fuel Cell Catalysis: a surface science approach*. Hoboken, New Jersey: John Wiley, 2009.
- [172] H. A. Gasteiger, *et al.*, "Beginning-of-life MEA performance - Efficiency loss contributions," in *Handbook of Fuel Cells*. vol. 3, W. Vielstich, *et al.*, Eds., Chichester, UK: John Wiley, 2003.
-

-
- [173] P. E. Liley, *et al.*, "Physical and Chemical data," in *Perry's Chemical Engineers Handbook*, R. H. Perry and D. Green, Eds., New York: McGraw-Hill, 1984.
- [174] S. S. Kocha, "Principles of MEA preparation," in *Handbook of Fuel Cells*. vol. 3, V. W., *et al.*, Eds., Chichester, UK: John Wiley, 2003.
- [175] ENG2-CT-2002-20657EUIFP5_Project, "FCTESTNET Test procedures draft v1.4," 2006.
- [176] H. A. Gasteiger, *et al.*, "Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 56, pp. 9-35, 2005.
- [177] P. Berg, *et al.*, "Water Management in PEM Fuel Cells," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 151, pp. A341-A353, 2004.
- [178] H. Meng, "Numerical studies of liquid water behaviors in PEM fuel cell cathode considering transport across different porous layers," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 35, pp. 5569-5579, 2010.
- [179] D. Natarajan and T. Van Nguyen, "Three-dimensional effects of liquid water flooding in the cathode of a PEM fuel cell," *Journal of Power Sources*, vol. 115, pp. 66-80, 2003.
- [180] B. Carnes and N. Djilali, "Systematic parameter estimation for PEM fuel cell models," *Journal of Power Sources*, vol. 144, pp. 83-93, 2005.
- [181] G. E. Soares and K. A. Hoo, "Parameter estimation of a proton-exchange membrane fuel cell using voltage-current data," *Chemical Engineering Science*, vol. 55, pp. 2237-2247, 2000.
- [182] Q. Guo, *et al.*, "Parameter estimates for a PEMFC cathode," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 151, pp. A983-A993, 2004.
- [183] *UNE-EN ISO/IEC 17025: Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración*, AENOR, 2005.
- [184] A. A. Kulikovskiy, *et al.*, "On the origin of voltage oscillations of a polymer electrolyte fuel cell in galvanostatic regime," *Electrochemistry Communications*, vol. 6, pp. 729-736, 2004.
- [185] T. A. Trabold, *et al.*, "Use of neutron imaging for proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) performance analysis and design," in *Handbook of Fuel Cells*. vol. 6, W. Vielstich, *et al.*, Eds., Chichester, UK: John Wiley, 2009.
- [186] D. M. Bernardi and M. W. Verbrugge, "Mathematical model of the solid-polymer-electrolyte fuel cell," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 139, pp. 2477-2491, 1992.
- [187] D. F. Cheddle and N. D. H. Munroe, "Three dimensional modeling of high temperature PEM fuel cells," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 31, pp. 2356-2369, 2006.
- [188] C. H. Min, *et al.*, "Parameter sensitivity examination and discussion of PEM fuel cell simulation model validation. Part II: Results of sensitivity analysis and validation of the model," *Journal of Power Sources*, vol. 160, pp. 374-385, 2006.
- [189] S. S. Kocha, "Principles of MEA preparation," in *Handbook of Fuel Cells*. vol. 3, V. W., *et al.*, Eds., Chichester, UK: John Wiley, 2009.
- [190] M. Seddiq, *et al.*, "Numerical analysis of gas cross-over through the membrane in a proton exchange membrane fuel cell," *Journal of Power Sources*, vol. 161, pp. 371-379, 2006.
- [191] Y. Liu, *et al.*, "Evaluation of Proton Conduction in PEM Fuel Cell Cathodes by AC Impedance," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. In Press, 2009.
- [192] E. Ivers-Tiffée, *et al.*, "Electrochemical impedance spectroscopy," in *Handbook of Fuel Cells*. vol. 2, W. Vielstich, *et al.*, Eds., Chichester, UK: John Wiley, 2003.
- [193] D. J. L. Brett, *et al.*, "Membrane resistance and current distribution measurements under various operating conditions in a polymer electrolyte fuel cell," *Journal of Power Sources*, vol. 172, pp. 2-13, 2007.
-

-
- [194] F. A. de Bruijn, *et al.*, "Materials for State-of-the-Art PEM Fuel Cells, and Their Suitability for Operation Above 100°C," in *Advances in Fuel Cells*, Elsevier, Ed.: Elsevier, pp. 235-336.
- [195] A. Damjanovic and V. Brusic, "Electrode kinetics of oxygen reduction on oxide-free platinum electrodes," *Electrochimica Acta*, vol. 12, pp. 615-628, 1967.
- [196] A. Damjanovic and M. A. Genshaw, "Dependence of the kinetics of O₂ dissolution at Pt on the conditions for adsorption of reaction intermediates," *Electrochimica Acta*, vol. 15, pp. 1281-1283, 1970.
- [197] G. Inoue, *et al.*, "Effect of gas channel depth on current density distribution of polymer electrolyte fuel cell by numerical analysis including gas flow through gas diffusion layer," *Journal of Power Sources*, vol. 157, pp. 136-152, 2006.
- [198] X. Li, *et al.*, "A flow channel design procedure for PEM fuel cells with effective water removal," *Journal of Power Sources*, vol. 163, pp. 933-942, 2007.
- [199] J. S. Allen, *et al.*, "Proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) flow-field design for improved water management," in *Handbook of Fuel Cells*. vol. 6, W. Vielstich, *et al.*, Eds., Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd., 2009, pp. 687-698.
- [200] M. Lundstrom, "Applied physics: Moore's law forever?," *Science*, vol. 299, pp. 210-211, 2003.
- [201] R. R. Schaller, "Moore's law: past, present, and future," *IEEE Spectrum*, vol. 34, pp. 52-55, 1997.
- [202] V. R. Voller and F. Porté-Agel, "Moore's law and numerical modeling," *Journal of Computational Physics*, vol. 179, pp. 698-703, 2002.
- [203] M. Geske, *et al.*, "Current density distribution mapping in PEM fuel cells as an instrument for operational measurements," *Energies*, vol. 3, pp. 770-783, 2010.
- [204] M. Schulze, *et al.*, "Segmented cells as tool for development of fuel cells and error prevention/prediagnostic in fuel cell stacks," *Journal of Power Sources*, vol. 173, pp. 19-27, 2007.
- [205] Z. Liu, *et al.*, "Current density distribution in PEFC," *Journal of Power Sources*, vol. 141, pp. 205-210, 2005.
- [206] A. Higier and H. Liu, "Direct measurement of current density under the land and channel in a PEM fuel cell with serpentine flow fields," *Journal of Power Sources*, vol. 193, pp. 639-648, 2009.
- [207] J. J. Hwnag, *et al.*, "Experimental and numerical studies of local current mapping on a PEM fuel cell," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 33, pp. 5718-5727, 2008.
- [208] G. O. Mepsted and J. M. Moore, "Performance and durability of bipolar plate materials," in *Handbook of Fuel Cells*. vol. 3, W. Vielstich, *et al.*, Eds., Chichester, UK: John Wiley & Sons Ltd., pp. 286-293.
- [209] G. O. Mepsted and J. M. Moore, "Performance and durability of bipolar plate materials," in *Handbook of Fuel Cells*. vol. 3, W. Vielstich, *et al.*, Eds., Chichester, UK: John Wiley & Sons Ltd.
- [210] E. Middelmann, *et al.*, "Bipolar plates for PEM fuel cells," *Journal of Power Sources*, vol. 118, pp. 44-46, 2003.
- [211] A. Hermann, *et al.*, "Bipolar plates for PEM fuel cells: A review," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 30, pp. 1297-1302, 2005.
- [212] A. Heinzl, *et al.*, "Injection moulded low cost bipolar plates for PEM fuel cells," *Journal of Power Sources*, vol. 131, pp. 35-40, 2004.
- [213] H. Tawfik, *et al.*, "Metal bipolar plates for PEM fuel cell-A review," *Journal of Power Sources*, vol. 163, pp. 755-767, 2007.
- [214] R. A. Antunes, *et al.*, "Corrosion of metal bipolar plates for PEM fuel cells: A review," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 35, pp. 3632-3647, 2010.
-

-
- [215] M. C. Kimble, *et al.*, "Characterization of corrosion-protective methods for electrically conductive coatings on aluminum," *Proceedings of the AESF Annual Technical Conference*, pp. 299-310, 1999.
- [216] A. S. Woodman, *et al.*, "Development of corrosion-resistant coatings for fuel cell bipolar plates," *Proceedings of the AESF Annual Technical Conference*, pp. 717-725, 1999.
- [217] N. Cunningham, *et al.*, "Measuring the through-plane electrical resistivity of bipolar plates (apparatus and methods)," *Journal of Power Sources*, vol. 143, pp. 93-102, 2005.
- [218] S. J. Lee, *et al.*, "Investigation of PVD coating on corrosion resistance of metallic bipolar plates in PEM fuel cell," *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 140, pp. 688-693, 2003.
- [219] Y. Hung, *et al.*, "Testing and evaluation of aluminum coated bipolar plates of pem fuel cells operating at 70 °C," *Journal of Power Sources*, vol. 163, pp. 509-513, 2006.
- [220] Y. Hung, *et al.*, "Durability and characterization studies of polymer electrolyte membrane fuel cell's coated aluminum bipolar plates and membrane electrode assembly," *Journal of Power Sources*, vol. 186, pp. 123-127, 2009.
- [221] Y. Wang and D. O. Northwood, "An investigation into TiN-coated 316L stainless steel as a bipolar plate material for PEM fuel cells," *Journal of Power Sources*, vol. 165, pp. 293-298, 2007.
- [222] C. Y. Wang, "Two-phase flow and transport," in *Handbook of Fuel Cells*. vol. 3, W. Vielstich, *et al.*, Eds., Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd., 2003, pp. 337-347.
- [223] L. M. Ba, *et al.*, "Numerical analysis on transient performance of PEMFC," *Kung Cheng Je Wu Li Hsueh Pao/Journal of Engineering Thermophysics*, vol. 29, pp. 662-664, 2008.
- [224] H. Meng, "Numerical analyses of non-isothermal self-start behaviors of PEM fuel cells from subfreezing startup temperatures," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 33, pp. 5738-5747, 2008.
- [225] M. F. Serincan and S. Yesilyurt, "Transient analysis of proton electrolyte membrane fuel cells (PEMFC) at start-up and failure," *Fuel Cells*, vol. 7, pp. 118-127, 2007.
- [226] M. A. R. Sadiq Al-Baghdadi and H. A. K. Shahad Al-Janabi, "Parametric and optimization study of a PEM fuel cell performance using three-dimensional computational fluid dynamics model," *Renewable Energy*, vol. 32, pp. 1077-1101, 6 2007.
- [227] C. H. Min, *et al.*, "Parameter sensitivity examination and discussion of PEM fuel cell simulation model validation: Part II: Results of sensitivity analysis and validation of the model," *Journal of Power Sources*, vol. 160, pp. 374-385, 9/29 2006.
- [228] X. D. Wang, *et al.*, "Local transport phenomena and cell performance of PEM fuel cells with various serpentine flow field designs," *Journal of Power Sources*, vol. 175, pp. 397-407, 2008.
- [229] W. K. Lee, *et al.*, "Verifying predictions of water and current distributions in a serpentine flow field polymer electrolyte membrane fuel cell," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 150, pp. A341-A348, 2003.
- [230] Y. Ding, *et al.*, "Three-dimensional numerical simulation of water droplet emerging from a gas diffusion layer surface in micro-channels," *Journal of Power Sources*, vol. 195, pp. 7278-7288, 2010.
- [231] A. D. Le and B. Zhou, "A general model of proton exchange membrane fuel cell," *Journal of Power Sources*, vol. 182, pp. 197-222, 2008.
- [232] A. D. Le and B. Zhou, "Fundamental understanding of liquid water effects on the performance of a PEMFC with serpentine-parallel channels," *Electrochimica Acta*, vol. 54, pp. 2137-2154, 3/1 2009.
- [233] P. Quan and M. C. Lai, "Numerical simulation of two-phase water behavior in the cathode of an interdigitated proton exchange membrane fuel cell," *Journal of Fuel Cell Science and Technology*, vol. 7, pp. 0110171-01101714, 2010.
-

- [234] R. N. Carter, *et al.*, "Electrode degradation mechanisms studies by current distribution measurements," in *Handbook of Fuel Cells*. vol. 6, A. L. W. Veltisch, H. A. Gasteiger, Ed., Chichester, UK: John Wiley, 2009, pp. 829-843.
 - [235] E. L. Gyenge, "Dimensionless numbers and correlating equations for the analysis of the membrane-gas diffusion electrode assembly in polymer electrolyte fuel cells," *Journal of Power Sources*, vol. 152, pp. 105-121, 2005.
-

