



ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS
UNIVERSIDAD DE SEVILLA

Departamento de Ingeniería Energética
Grupo de Termotecnia

TESIS DOCTORAL



**MODELADO Y VALIDACIÓN
EXPERIMENTAL DE UNA MONOCELDA Y
UN STACK DE UNA PILA DE COMBUSTIBLE
TIPO PEM**

Director: Dr. Felipe Rosa Iglesias
Codirector: Dr. José Alfredo Iranzo Paricio

Doctorando: José Antonio Salva Aguirre

Sevilla, 2015

Contenido

1.	Objetivos de la tesis doctoral.....	17
2.	Descripción de la metodología.....	19
3.	Estado del arte	23
3.1.	Antecedentes	24
3.2.	Descripción de una pila de combustible tipo PEM	30
3.2.1	Funcionamiento de una pila de combustible tipo PEM.....	30
3.2.2	Prestaciones: Curva de polarización.....	33
3.2.3	Componentes de una pila de combustible tipo PEM.....	34
3.2.4	Aplicaciones de pilas de combustible tipo PEM	37
3.3.	Necesidad de desarrollos de modelos de pilas de combustible	40
3.4.	Estado del arte en modelado de pilas de combustible tipo PEM.....	41
3.4.1	Estado del arte en modelos CFD.....	42
3.4.2	Estado del arte de modelos analíticos.....	44
3.4.3	Conclusiones del estado del arte.....	49
4.	Desarrollo del modelo analítico de pila de combustible tipo PEM	51
4.1	Balance de materia y presiones (Hydraulic Flow Network)	54
4.2	Electroquímica de la pila de combustible tipo PEM.....	57
4.2.1	Voltaje a circuito abierto y potencial de Nerst	58
4.2.2	Modelo de pérdidas por activación (Ecuación de Butler-Volmer y simplificación de Tafel)	59
4.2.3	Modelo de pérdidas óhmicas	63
4.2.4	Modelo de pérdidas por concentración.....	65
4.3	Balance de energía de una la pila de combustible tipo PEM	68
4.4	Cálculo transporte de especies (H_2 , O_2 y H_2O).....	74
4.4.1	Transporte de H_2 y O_2	75
4.4.2	Transporte del H_2O	77
4.5	Implementación del modelo analítico	84
4.6	Conclusiones del modelo analítico desarrollado para una pila de combustible tipo PEM	86
5	Experimentación	87
5.1	Descripción de los bancos de ensayos y su funcionamiento	88
5.1.1	Banco de ensayos en el INTA.....	88
5.1.2	Banco de ensayos PSI.....	91

5.2	Plan de ensayos	92
5.2.1	Plan de ensayos monocelda.....	93
5.2.2	Plan de ensayos stack	94
5.2.3	Análisis paramétrico	95
5.3	Descripción de los componentes que forman la monocelda/stack	96
5.3.1	Placas bipolares.....	97
5.3.2	Capa difusora de gases.....	99
5.3.3	Membrana + catalizadores (MEA).....	100
5.4	Metodología de ensayo	101
5.5	Limitaciones de ensayos.....	102
5.6	Resultados obtenidos.....	103
5.6.1	Resultados curvas de polarización (monocelda y stack).....	103
5.6.2	Resultados ensayos PSI	109
5.6.3	Resultados de los análisis paramétricos.....	111
5.6.4	Resultados de la distribución de temperaturas medidas en el stack	114
5.7	Conclusiones de la fase experimental.....	118
6	Validación experimental del modelo analítico.....	119
6.1	Validación experimental de la monocelda	121
6.2	Validación experimental del stack.....	127
6.2.1	Validación experimental del stack de tres celdas.....	127
6.2.2	Validación experimental del stack de cinco celdas.....	131
6.2.3	Validación experimental del stack de siete celdas	135
6.3	Validación experimental de los análisis paramétricos	139
6.4	Conclusiones validación experimental del modelo analítico	142
7	Aplicaciones	143
7.1	Influencia de las principales variables de operación.....	144
7.1.1	Influencia de la humedad relativa.....	144
7.1.2	Influencia de la estequiometría en cátodo	152
7.1.3	Influencia de la temperatura de operación.....	159
7.1.4	Influencia de la presión de operación	168
7.1.5	Conclusiones sobre influencia de las principales variables de operación	174
7.2	Optimización de los parámetros de operación	175
7.3	Conclusiones de aplicaciones del modelo analítico desarrollado.....	185
8	Línea futura de trabajo	187

9	Diseminación de resultados	189
10	Conclusiones	191
11	Anexo.....	193
11.1	Cálculo de los coeficientes de difusión	193
11.2	Planos placa bipolar de aluminio con recubrimiento de PNi	194
11.3	Datos técnicos de la cámara térmica (Testo 875i)	195
11.4	Resultados experimentales	196
11.4.1	Resultados de la monocelda	196
11.4.2	Resultados del stack de tres celdas.....	207
11.4.3	Resultados del stack de cinco celdas.....	213
11.4.4	Resultados del stack de siete celdas	221
11.5	Validación experimental del modelo analítico.....	228
11.5.1	Validación experimental de la monocelda	228
11.5.2	Validación experimental del stack formado por tres celdas.....	235
11.5.3	Validación experimental del stack formado por cinco celdas.....	242
11.5.4	Validación experimental del stack formado por siete celdas	252
12	Referencias.....	263

Índice de Figuras

Figura 1. Esquema de la metodología usada durante el desarrollo de la Tesis Doctoral	21
Figura 2. Perspectiva de crecimiento de energía primaria de 2011 a 2035 [1].....	24
Figura 3. Distribución de proyectos de energía aprobados en <i>INNFACTO</i> desde 2010 hasta 2012 [9]	26
Figura 4. Distribución de proyectos de energía aprobados en Retos-Colaboración 2014 [9]	26
Figura 5. Patentes en el sector energético renovable [11].....	27
Figura 6. Las 10 empresas con más patentes asignadas en el periodo 2002-2010 [11]	28
Figura 7. Distribución de patentes sobre la tecnología del hidrógeno por países [11]	28
Figura 8. Esquema de una pila de combustible tipo PEM	31
Figura 9. Curva de polarización de una pila de combustible tipo PEM.....	33
Figura 10. Clasificación de placas bipolares según su patrón de flujo [17]	35
Figura 11. Ejemplo de aplicación portátil de una pila de combustible tipo PEM....	37
Figura 12. Ejemplo de aplicación móvil de una pila de combustible tipo PEM.....	38
Figura 13. Ejemplo del uso de pilas de combustible tipo PEM en aplicaciones militares.....	38
Figura 14. Ejemplo de aplicaciones estacionarias basadas en pilas de combustible tipo PEM.....	39
Figura 15. Esquema de la configuración del Stack	54
Figura 16. Densidad de corriente limitante [63]	66
Figura 17. Diferencias de las pérdidas por concentración obtenidas de forma experimental y calculadas analíticamente [88]	67
Figura 18. Esquema general de los elementos que componen un stack de N celdas	68
Figura 19. Simplificación de las ecuaciones de conducción según analogía eléctrica	69
Figura 20. Transporte y generación de agua en la <i>MEA</i> [17]	77
Figura 21. Imagen de la interfaz de usuario del modelo de la pila de combustible tipo PEM	85
Figura 22. Imagen del FuelCon CT-100-LT.....	88
Figura 23. Panel de control del FuelCon	89
Figura 24. Imágenes del stack y monocelda. a) Vista de salida de los gases del stack y monocelda, b) Vista de entrada de los gases del stack y monocelda, c) Vista de perfil de la monocelda y d) Vista de perfil del stack (7 celdas)	96
Figura 25. Placa bipolar de grafito utilizada en los ensayos experimentales en INTA	97
Figura 26. Placa bipolar de Aluminio con recubrimiento de PNi utilizada en los ensayos experimentales en PSI.....	97

Figura 27. GDL utilizada en los ensayos experimentales en INTA (Sigracet 10BC)	99
Figura 28. MEA utilizada en la parte experimental	100
Figura 29. Influencia de la humedad relativa en los ensayos con configuración de monocelda	104
Figura 30. Influencia de la humedad relativa en los ensayos con configuración de stack formado por 5 celdas	104
Figura 31. Influencia de la estequiometría en cátodo en los ensayos con configuración de Stack formado por 3 celdas	105
Figura 32. Influencia de la estequiometría en cátodo en los ensayos con configuración de stack formado por 7 celdas	106
Figura 33. Influencia de la estequiometría en cátodo en los ensayos PSI	106
Figura 34. Influencia de la temperatura de operación en los ensayos con configuración de stack formado por 5 celdas	107
Figura 35. Influencia de la temperatura de operación en los ensayos con configuración de Stack formado por 7 celdas	108
Figura 36. Influencia de la humedad relativa en los ensayos de la monocelda	109
Figura 37. Distribución de cantidad de agua acumulada en MEM+GDL para diferentes valores de HR	110
Figura 38. Cantidad de agua acumulada en MEM+GDL para diferentes valor de HR	110
Figura 39. Análisis paramétrico de la estequiometría en cátodo (Test λ_c)	111
Figura 40. Análisis paramétrico de la humedad relativa (Test HR)	112
Figura 41. Análisis paramétrico de la presión de operación (Test P)	113
Figura 42. Perfil de temperatura del stack de 3 Celdas (Test S3_Temperatura)	115
Figura 43. Perfil de temperatura del stack de 5 Celdas (Test S5_Temperatura)	116
Figura 44. Perfil de temperatura del stack de 7 Celdas (Test S7_Temperatura)	117
Figura 45. Validación experimental de la curva de polarización del Test M_02	121
Figura 46. Validación experimental de la curva de polarización del Test M_03	122
Figura 47. Validación experimental de la curva de polarización del Test M_06	124
Figura 48. Validación de las prestaciones de la monocelda en Test M_8, M_09 y M_10	125
Figura 49. Validación del agua acumulada en MEA+GDL en Test M_8, M_09 y M_10	125
Figura 50. Validación experimental de la curva de polarización del Test S3_02	128
Figura 51. Validación experimental de la curva de polarización del Test S3_06	129
Figura 52. Validación experimental de la distribución de temperaturas para el Stack de 3 Celdas	130
Figura 53. Validación experimental de la curva de polarización del Test S5_03	131
Figura 54. Validación experimental de la curva de polarización del Test S5_04	132
Figura 55. Validación experimental de la distribución de temperaturas para el stack de 5 Celdas	134
Figura 56. Validación experimental de la curva de polarización del Test S7_02	135
Figura 57. Validación experimental de la curva de polarización del Test S7_03	136
Figura 58. Validación experimental de la distribución de temperaturas para el stack de 5 celdas	138

Figura 59. Validación experimental del análisis paramétrico de la estequiometría en cátodo.....	139
Figura 60. Validación experimental del análisis paramétrico de la humedad relativa	140
Figura 61. Validación experimental del análisis paramétrico de la presión de operación.....	141
Figura 62. Influencia de la humedad relativa en las prestaciones de la pila de combustible.....	144
Figura 63. Influencia de la humedad relativa en las perdidas por activación.....	145
Figura 64. Influencia de la humedad relativa en la densidad de corriente de intercambio.....	146
Figura 65. Influencia de la humedad relativa en las perdidas óhmicas	147
Figura 66. Influencia de la humedad relativa en el agua acumulada en GDL+MEA, λ_{media} y σ_{media}	148
Figura 67. Influencia de la humedad relativa en las pérdidas por concentración.	149
Figura 68. Evolución de la concentración de oxígeno en la interfaz de salida de la GDL, fracción de agua líquida en GDL y coeficiente de difusión efectivo en GDL	150
Figura 69. Influencia de la estequiometría en cátodo en las prestaciones de la pila de combustible.....	152
Figura 70. Influencia de la estequiometría en cátodo en las perdidas por activación	153
Figura 71. Influencia de la humedad relativa en la densidad de corriente de intercambio.....	153
Figura 72. Influencia de la humedad relativa en la concentración de O_2	154
Figura 73. Influencia de la estequiometría en cátodo en las perdidas óhmicas ...	155
Figura 74. Influencia de la estequiometría en cátodo en el agua acumulada en GDL+MEA, λ_{media} y σ_{media}	156
Figura 75. Influencia de la estequiometría en cátodo en las perdidas por concentración.....	157
Figura 76. Influencia de la temperatura de operación en las prestaciones de la pila de combustible.....	159
Figura 77. Influencia de la temperatura de operación en las pérdidas por activación	160
Figura 78. Influencia de la temperatura de operación en la densidad de corriente de intercambio.....	160
Figura 79. Influencia de la temperatura de operación en la densidad de corriente de intercambio.....	161
Figura 80. Influencia de la temperatura de operación en el agua acumulada en GDL+MEA, λ_{media} y σ_{media}	162
Figura 81. Influencia de la temperatura de operación en las perdidas por concentración.....	163
Figura 82. Influencia de la temperatura de operación en el coeficiente de difusión efectivo.....	163
Figura 83. Influencia de la temperatura de operación en la concentración de oxígeno y vapor de agua	164

Figura 84. Influencia de la temperatura de operación en las prestaciones de la pila de combustible (P=2 bar).....	165
Figura 85. Influencia de la temperatura de operación en las pérdidas por activación, óhmicas y por concentración (P=2 bar)	166
Figura 86. Influencia de la temperatura de operación en λ_{media} (P=2bar)	167
Figura 87. Influencia de la temperatura de operación en σ_{media} (P=2bar).....	167
Figura 88. Influencia de la presión de operación en las prestaciones de la pila de combustible.....	168
Figura 89. Influencia de la presión de operación en las pérdidas por activación ..	168
Figura 90. Influencia de la presión de operación en la densidad de corriente de intercambio.....	169
Figura 91. Influencia de la presión de operación en la concentración de O ₂	169
Figura 92. Influencia de la presión de operación en las pérdidas óhmicas.....	170
Figura 93. Influencia de la presión de operación en el agua acumulada en GDL+MEA, λ_{media} y σ_{media}	171
Figura 94. Influencia de la presión de operación en las perdidas por concentración	172
Figura 95. Influencia de la presión de operación en el coeficiente de difusión efectivo	173
Figura 96. Curvas de polarización con las condiciones de máximas prestaciones de la pila de combustible.....	178
Figura 97. Curva de polarización de máximas prestaciones experimental y según modelo.....	178
Figura 98. Análisis paramétrico de λ_c en la curva de polarización de máximas prestaciones.....	180
Figura 99. Curvas de polarización con las condiciones de mínimas prestaciones de la pila de combustible.....	181
Figura 100. Curva de polarización de mínimas prestaciones experimental y según modelo.....	182
Figura 101. Curva de polarización y de potencia de las mejores y perores condiciones de operación.....	183
Figura 102. Plano de la placa bipolar de Aluminio con recubrimiento de PNi.....	194
Figura 103. Datos técnicos de la cámara térmica Testo 875i.....	195
Figura 104. Curva de polarización del Test M_01.....	196
Figura 105. Curva de polarización del Test M_02.....	197
Figura 106. Curva de polarización del Test M_03.....	198
Figura 107. Curva de polarización del Test M_04.....	199
Figura 108. Curva de polarización del Test M_05.....	200
Figura 109. Curva de polarización del Test M_06.....	201
Figura 110. Curva de polarización del Test M_07.....	202
Figura 111. Resultado del valor de tensión del Test M_08	203
Figura 112. Distribución y cantidad acumulada de agua en MEA+GDL en Test M_08	203
Figura 113. Resultado del valor de tensión del Test M_09	204
Figura 114. Distribución y cantidad acumulada de agua en MEA+GDL en Test M_09	204

Figura 115. Resultado del valor de tensión del Test M_10	205
Figura 116. Distribución y cantidad acumulada de agua en MEA+GDL en Test M_10	205
Figura 117. Resultado del valor de tensión del Test M_11	206
Figura 118. Distribución y cantidad acumulada de agua en MEA+GDL en Test M_11	206
Figura 119. Curva de polarización del Test S3_01	207
Figura 120. Curva de polarización del Test S3_02	208
Figura 121. Curva de polarización del Test S3_03	209
Figura 122. Curva de polarización del Test S3_04	210
Figura 123. Curva de polarización del Test S3_05	211
Figura 124. Curva de polarización del Test S3_06	212
Figura 125. Curva de polarización del Test S5_01	213
Figura 126. Curva de polarización del Test S5_02	214
Figura 127. Curva de polarización del Test S5_03	215
Figura 128. Curva de polarización del Test S5_04	216
Figura 129. Curva de polarización del Test S5_05	217
Figura 130. Curva de polarización del Test S5_06	218
Figura 131. Curva de polarización del Test S5_07	219
Figura 132. Curva de polarización del Test S5_08	220
Figura 133. Curva de polarización del Test S7_01	221
Figura 134. Curva de polarización del Test S7_02	222
Figura 135. Curva de polarización del Test S7_03	223
Figura 136. Curva de polarización del Test S7_04	224
Figura 137. Curva de polarización del Test S7_05	225
Figura 138. Curva de polarización del Test S7_06	226
Figura 139. Curva de polarización del Test S7_07	227
Figura 140. Validación experimental de la curva de polarización del Test M_01 .	228
Figura 141. Validación experimental de la curva de polarización del Test M_02 .	229
Figura 142. Validación experimental de la curva de polarización del Test M_03 .	230
Figura 143. Validación experimental de la curva de polarización del Test M_06 .	232
Figura 144. Validación experimental de la curva de polarización del Test M_07 .	233
Figura 145. Validación experimental de la curva de polarización del Test S3_01	235
Figura 146. Validación experimental de la curva de polarización del Test S3_02	236
Figura 147. Validación experimental de la curva de polarización del Test S3_04	238
Figura 148. Validación experimental de la curva de polarización del Test S3_05	239
Figura 149. Validación experimental de la curva de polarización del Test S3_06	240
Figura 150. Validación experimental de la curva de polarización del Test S5_01	242
Figura 151. Validación experimental de la curva de polarización del Test S5_02	243
Figura 152. Validación experimental de la curva de polarización del Test S5_03	245
Figura 153. Validación experimental de la curva de polarización del Test S5_04	246
Figura 154. Validación experimental de la curva de polarización del Test S5_05	247
Figura 155. Validación experimental de la curva de polarización del Test S5_07	249
Figura 156. Validación experimental de la curva de polarización del Test S5_08	250
Figura 157. Validación experimental de la curva de polarización del Test S7_01	252
Figura 158. Validación experimental de la curva de polarización del Test S7_02	253

- Figura 159. Validación experimental de la curva de polarización del Test S7_03 255
- Figura 160. Validación experimental de la curva de polarización del Test S7_04 256
- Figura 161. Validación experimental de la curva de polarización del Test S7_05 257
- Figura 162. Validación experimental de la curva de polarización del Test S7_06 259
- Figura 163. Validación experimental de la curva de polarización del Test S7_07 260

Índice de tablas

Tabla 1. Clasificación de pilas de combustible	30
Tabla 2. Valores usado para la resolución de la ecuación de Tafel	62
Tabla 3. Plan de ensayos para la monocelda en INTA	93
Tabla 4. Condiciones de nsayos de la monocelda en PSI.....	93
Tabla 5. Plan de ensayos para el stack de 3 celdas	94
Tabla 6. Plan de ensayos para el stack de 5 celdas	94
Tabla 7. Plan de ensayos para el stack de 7 celdas	94
Tabla 8. Plan de ensayos para la obtención de la distribución de temperatura	95
Tabla 9. Análisis paramétrico.....	95
Tabla 10. Propiedad del grafito y del Aluminio recubierto con PNi.....	98
Tabla 11. Dimensiones de las placas bipolares de grafito y aluminio con recubrimiento de PNi	98
Tabla 12. Datos técnicos de las GDL utilizadas (Sigracet 10BC y 24BC).....	99
Tabla 13. Dimensiones de las GDL utilizadas (Sigracet 10BC y 24BC)	99
Tabla 14. Datos técnicos de las MEA.....	100
Tabla 15. Dimensiones de la MEA.....	100
Tabla 16. Ensayos que no ha podido realizarse de forma satisfactoria	108
Tabla 17. Plan de ensayos para la realización de los análisis paramétricos	111
Tabla 18. Contribución del término de Nerst al amentar la presión de operación	113
Tabla 19. Plan de ensayos para la obtención de la distribución de temperatura ..	114
Tabla 20. Valores y errores cometidos en la validación experimental del Test M_02	122
Tabla 21. Valores y errores cometidos en la validación experimental del Test M_03	123
Tabla 22. Valores y errores cometidos en la validación experimental del Test M_06	124
Tabla 23. Errores cometidos en la validación experimental del Test M_08, M_09 y M_10	126
Tabla 24. Errores cometidos entre el modelo y la experimentación de la monocelda	126
Tabla 25. Valores y errores cometidos en la validación experimental del Test S3_02	128
Tabla 26. Valores y errores cometidos en la validación experimental del Test S3_06	129
Tabla 27. Errores cometidos entre el modelo analítico y la experimentación del stack de 3 celdas	130
Tabla 28. Errores cometidos entre el modelo y la experimentación de la distribución de temperaturas del stack de 3 celdas	130
Tabla 29. Valores y errores cometidos en la validación experimental del Test S5_03	132
Tabla 30. Valores y errores cometidos en la validación experimental del Test S5_04	133

Tabla 31. Errores cometidos entre el modelo y la experimentación del stack de 5 celdas	133
Tabla 32. Errores cometidos entre el modelo y la experimentación de la distribución de temperaturas del stack de 5 celdas	134
Tabla 33. Valores y errores cometidos en la validación experimental del Test S7_02	136
Tabla 34. Valores y errores cometidos en la validación experimental del Test S7_03	137
Tabla 35. Errores cometidos entre el modelo y la experimentación del stack de 7 celdas	137
Tabla 36. Errores cometidos entre el modelo y la experimentación de la distribución de temperaturas del stack de 7 celdas	138
Tabla 37. Resultado y error de la validación experimental de la estequiometría en cátodo.....	139
Tabla 38. Resultado y error de la validación experimental de la humedad relativa	140
Tabla 39. Resultado y error de la validación experimental de la presión de operación	141
Tabla 40. Influencia de la humedad relativa en los Test M_08, M_09 y M_10	151
Tabla 41. Influencia de la estequiometría en cátodo en los Test M_10 y M11	158
Tabla 42. Influencia de los principales parámetros de operación en la curva de polarización	174
Tabla 43. Valores utilizados para realizar el análisis paramétrico	175
Tabla 44. Condiciones de máximas prestaciones de la pila de combustible	176
Tabla 45. Validación experimental de la curva de polarización de máximas prestaciones	179
Tabla 46. Condiciones de mínimas prestaciones de la pila de combustible.....	181
Tabla 47. Validación experimental de la curva de polarización de mínimas prestaciones.....	182
Tabla 48. Datos de temperatura y presión crítica para gases de pilas de combustible tipo PEM[12].....	193
Tabla 49. Resultados de la curva de polarización del Test M_01.....	196
Tabla 50. Resultados de la curva de polarización del Test M_02.....	197
Tabla 51. Resultados de la curva de polarización del Test M_03.....	198
Tabla 52. Resultados de la curva de polarización del Test M_04.....	199
Tabla 53. Resultados de la curva de polarización del Test M_05.....	200
Tabla 54. Resultados de la curva de polarización del Test M_06.....	201
Tabla 55. Resultados de la curva de polarización del Test M_07.....	202
Tabla 56. Resultados de la curva de polarización del Test S3_01.....	207
Tabla 57. Resultados de la curva de polarización del Test S3_02.....	208
Tabla 58. Resultados de la curva de polarización del Test S3_03.....	209
Tabla 59. Resultados de la curva de polarización del Test S3_04.....	210
Tabla 60. Resultados de la curva de polarización del Test S3_05.....	211
Tabla 61. Resultados de la curva de polarización del Test S3_06.....	212
Tabla 62. Resultados de la curva de polarización del Test S5_01.....	213
Tabla 63. Resultados de la curva de polarización del Test S5_02.....	214

Tabla 64. Resultados de la curva de polarización del Test S5_03.....	215
Tabla 65. Resultados de la curva de polarización del Test S5_04.....	216
Tabla 66. Resultados de la curva de polarización del Test S5_05.....	217
Tabla 67. Resultados de la curva de polarización del Test S5_06.....	218
Tabla 68. Resultados de la curva de polarización del Test S5_07.....	219
Tabla 69. Resultados de la curva de polarización del Test S5_08.....	220
Tabla 70. Resultados de la curva de polarización del Test S7_01.....	221
Tabla 71. Resultados de la curva de polarización del Test S7_02.....	222
Tabla 72. Resultados de la curva de polarización del Test S7_03.....	223
Tabla 73. Resultados de la curva de polarización del Test S7_04.....	224
Tabla 74. Resultados de la curva de polarización del Test S7_05.....	225
Tabla 75. Resultados de la curva de polarización del Test S7_06.....	226
Tabla 76. Resultados de la curva de polarización del Test S7_07.....	227
Tabla 77. Valores obtenidos durante la experimentación y mediante el modelo del Test M_01.....	229
Tabla 78. Valores obtenidos durante la experimentación y mediante el modelo del Test M_02.....	230
Tabla 79. Valores obtenidos durante la experimentación y mediante el modelo del Test M_03.....	231
Tabla 80. Valores obtenidos durante la experimentación y mediante el modelo del Test M_06.....	232
Tabla 81. Valores obtenidos durante la experimentación y mediante el modelo del Test M_07.....	234
Tabla 82. Resultados validación experimental de la tensión y cantidad de agua acumulada en GDL+MEA.....	234
Tabla 83. Valores obtenidos durante la experimentación y mediante el modelo del Test S3_06.....	236
Tabla 84. Valores obtenidos durante la experimentación y mediante el modelo del Test S3_02.....	237
Tabla 85. Valores obtenidos durante la experimentación y mediante el modelo del Test S3_04.....	238
Tabla 86. Valores obtenidos durante la experimentación y mediante el modelo del Test S3_05.....	240
Tabla 87. Valores obtenidos durante la experimentación y mediante el modelo del Test S3_06.....	241
Tabla 88. Valores obtenidos durante la experimentación y mediante el modelo del Test S5_01.....	243
Tabla 89. Valores obtenidos durante la experimentación y mediante el modelo del Test S5_02.....	244
Tabla 90. Valores obtenidos durante la experimentación y mediante el modelo del Test S5_03.....	246
Tabla 91. Valores obtenidos durante la experimentación y mediante el modelo del Test S5_04.....	247
Tabla 92. Valores obtenidos durante la experimentación y mediante el modelo del Test S5_05.....	248

Tabla 93. Valores obtenidos durante la experimentación y mediante el modelo del Test S5_07	249
Tabla 94. Valores obtenidos durante la experimentación y mediante el modelo del Test S5_08	251
Tabla 95. Valores obtenidos durante la experimentación y mediante el modelo del Test S7_01	253
Tabla 96. Valores obtenidos durante la experimentación y mediante el modelo del Test S7_02	254
Tabla 97. Valores obtenidos durante la experimentación y mediante el modelo del Test S7_03	256
Tabla 98. Valores obtenidos durante la experimentación y mediante el modelo del Test S7_04	257
Tabla 99. Valores obtenidos durante la experimentación y mediante el modelo del Test S7_05	258
Tabla 100. Valores obtenidos durante la experimentación y mediante el modelo del Test S7_06	260
Tabla 101. Valores obtenidos durante la experimentación y mediante el modelo del Test S7_07	261

Agradecimientos

Son muchas las personas a las que debo mi agradecimiento en el desarrollo de la presente Tesis Doctoral. En primer lugar, a mis directores Alfredo Iranzo y Felipe Rosa por su incondicional apoyo tanto en los buenos como en los malos momentos. Sin ellos, la realización de la presente Tesis Doctoral hubiese sido una utopía.

También agradezco la confianza depositada al resto del grupo de investigación formado por Don José Guerra, Javier Pino, Elvira Tapia, Luis Valverde, José Santiago, Juan Rafael López y Christian Suarez así como a los compañeros de laboratorio Álvaro Ruiz, Rafael Salmerón y José Sánchez.

Estaré siempre en deuda con el Instituto Nacional de Técnicas Espaciales (INTA) por permitirme utilizar sus instalaciones en la parte experimental. En especial con Eduardo López y Fernando Isorna por facilitarme todos los medios que disponen y aportarme su experiencia en el campo de las pilas de combustible. Además, quería agradecer a Manuel Díaz, Jaime Sainz y Ainhoa de las Heras su enorme contribución a la hora de realizar los ensayos. También quería agradecer al Paul Scherrer Institute (PSI) que me haya permitido utilizar sus datos experimentales para dar más calidad y validez al trabajo realizado.

En el plano personal, quiero dar un profundísimo agradecimiento a mis padres por ser los que siempre han confiado en mí y por todo lo que me han aportado a nivel de educación y de desarrollo como persona, sin ellos esta Tesis Doctoral no hubiese sido posible. A mis hermanas Cristina y María así como a Eduardo quería agradecerles que siempre hayan estado conmigo incluso cuando he estado separados de ellos largos periodos de tiempo. Por supuesto, también quería agradecer a mis sobrinitas Paula y Alicia que me hayan hecho volver a la infancia.

Por ocupar el lugar fundamental, el más sincero agradecimiento a Elvira por ser la persona que más me ha apoyado en todo momento y que siente el I+D+i de la misma forma que yo.

Gracias a todos.

1. Objetivos de la tesis doctoral

Una persona debe fijar sus objetivos cuanto antes y dedicar todo su energía y talento a ellos

Walt Disney

La presente Tesis Doctoral tiene como objetivo fundamental desarrollar un modelo analítico validado experimentalmente para pilas de combustible tipo PEM. Este modelo puede utilizarse tanto para el diseño como para la optimización de monoceldas y de stacks formado por N celdas. En particular, se detallan los principales objetivos de la presente Tesis Doctoral:

- Desarrollo de un modelo analítico unidimensional para pilas de combustible tipo PEM adaptable a monoceldas y stack. El modelo predice las principales variables que intervienen en el funcionamiento de la pila de combustible tipo PEM como son la distribución de temperatura, el perfil de concentraciones de cada componente (H_2 , O_2 , H_2O), distribución de presión y velocidad, curva característica (I-V) y las diferentes pérdidas que tiene la pila de combustible (activación óhmicas y concentración).
- Validación experimental del modelo analítico desarrollado con más de una variable experimental para asegurar la validez y calidad de los resultados.
- Utilización del modelo analítico para maximizar la potencia de la pila de combustible así como garantizar un diseño de bajo coste y peso.
- Establecer una línea de investigación en modelado de pilas de combustible.

La principal novedad de la presente Tesis Doctoral con respecto a la situación actual es la obtención de un modelo de pilas de combustible tipo PEM validado experimentalmente con más de una variable experimental de forma simultánea, y que resuelve los diferentes fenómenos físicos que intervienen en el funcionamiento de la pila de combustible con precisión y muy bajo coste computacional. Actualmente, los modelos de pilas de combustible que se encuentran en la literatura se validan en la mayoría de los casos con una sola variable experimental aunque existen casos aislados de modelos que utilizan dos variables experimentales para validar los

resultados. El parámetro principal que se utiliza para validar los resultados de los modelos de pilas de combustible es la curva característica de operación, comúnmente conocida como curva de polarización. Aunque bien es cierto que la curva de polarización es el indicador más completo para cuantificar las prestaciones de la pila de combustible tipo PEM, para lograr un diseño óptimo y hacer competitiva la tecnología de pilas de combustible frente al resto de sistemas de potencia es necesario el desarrollo de modelos de pilas de combustible que garanticen resultados fiables y precisos no solo a nivel de prestaciones (tensión, potencia) sino también para las diferentes variables que intervienen en el funcionamiento de la pila de combustible (perfil de temperatura, gestión del agua, etc). Para lograr este tipo de resultados, además de la curva de polarización, es necesario validar experimentalmente los diferentes fenómenos que ocurren en el funcionamiento de la misma. En este aspecto, en la presente tesis doctoral se ha validado experimentalmente la curva de polarización, el perfil de temperatura y la cantidad de agua acumulada en la capa difusora de gases (GDL) y en la membrana (MEA). Para la validación experimental se ha contado con la ayuda de dos centros de investigación. En las instalaciones del el INTA (Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial) se llevó a cabo la parte experimental tanto a nivel de monocelda como de Stack. Por otro lado, se han utilizados datos existentes del PSI (Paul Scherrer Institute) en Suiza para caracterizar las prestaciones de la monocelda así como la cantidad de agua acumulada en GDL + MEA utilizando la tecnología de radiografía de neutrones.

Otro resultado novedoso de la presente Tesis Doctoral es la utilización del modelo analítico desarrollado con el objetivo de maximizar las prestaciones de la pila de combustible. En este aspecto, se ha desarrollado una curva de polarización de máximas prestaciones en el que las condiciones de operación no son fijas y varían de un punto de intensidad de corriente a otro con el fin de conseguir la mayor potencia posible para cada punto de operación. De esta forma, se optimiza el diseño del stack garantizando el mínimo número de celdas, reduciendo el coste, peso y volumen de la pila de combustible. Además, debido al bajo coste computacional, el modelo analítico permite elaborar el mapa completo de operación de la pila de combustible. De esta forma, es posible estimar las prestaciones de la misma para todas las combinaciones posibles de condiciones de operación para cada valor de intensidad de corriente.

2. Descripción de la metodología

*Loco es aquel que, haciendo siempre lo mismo,
espera resultados diferentes*

Albert Einstein

La metodología utilizada para la realización de la presente tesis doctoral se divide en 9 fases claramente diferenciadas que se describen a continuación:

- **Fase 1: Revisión del estado del arte**

Extensa revisión del estado del arte tanto a nivel de modelado como de experimentación de pilas de combustible tipo PEM. Los conocimientos adquiridos se han utilizado a la hora de realizar el modelado y la experimentación.

- **Fase 2: Modelado monocelda**

Desarrollo e implementación del modelo analítico en un código comercial de resolución de ecuaciones llamado EES. La monocelda se modela de forma completa contemplando los principales fenómenos que ocurren durante su funcionamiento (Electroquímica, Balance de energía y transporte de especies).

- **Fase 3: Experimentación monocelda**

Realización de ensayos con la monocelda bajo diferentes condiciones de operación para su caracterización. Los ensayos se han llevado a cabo en las instalaciones del INTA (Instituto Nacional de Técnicas Aeroespaciales). Además, se han utilizado datos experimentales proporcionados por el PSI (Paul Scherrer Institute), centro de investigación situado en Suiza que dispone de la tecnología de radiografía de neutrones con la que se han podido medir la cantidad de agua acumulada en GDL+MEA.

- **Fase 4: Validación experimental del modelo de la monocelda**

Validación experimental del modelo analítico desarrollado en la Fase 2 con los resultados experimentales obtenidos en la Fase 3. De esta forma, se valida experimentalmente el modelo de la monocelda con las variables de voltaje de la celda (curva de polarización) y cantidad de agua acumulada en GDL+MEA.

- **Fase 5: Modelado stack**

Adaptación del modelo analítico validado experimentalmente en la Fase 4 para su utilización en un stack formado por N celdas, siendo N un parámetro de entrada del modelo analítico.

- **Fase 6: Experimentación stack**

Realización de ensayos con stacks formados con diferentes números de celdas y diferentes condiciones de operación para caracterizar la curva de polarización y el perfil de temperatura del stack.

- **Fase 7: Validación del stack**

Validación del modelo desarrollado en la Fase 5 con los resultados obtenidos en la Fase 6. Por lo tanto, se valida experimentalmente la tensión (curva de polarización) y el perfil de temperatura del stack, estando la variable cantidad de agua acumulada en GDL+MEA validada en la Fase 4.

- **Fase 8: Aplicaciones del modelo analítico validado de la pila de combustible tipo PEM**

Utilización de la herramienta desarrollada para maximizar las prestaciones de la pila combustible optimizando las condiciones de operación.

- **Fase 9: Definición línea futura de trabajo**

Se desarrolla una línea de trabajo futura sobre modelado de pilas de combustible. El punto de partida de la línea futura de trabajo es el modelo analítico desarrollado en la presente Tesis Doctoral.

En la Figura 1 se muestra a modo de esquema una representación de la metodología utilizada durante el desarrollo de la Tesis Doctoral.

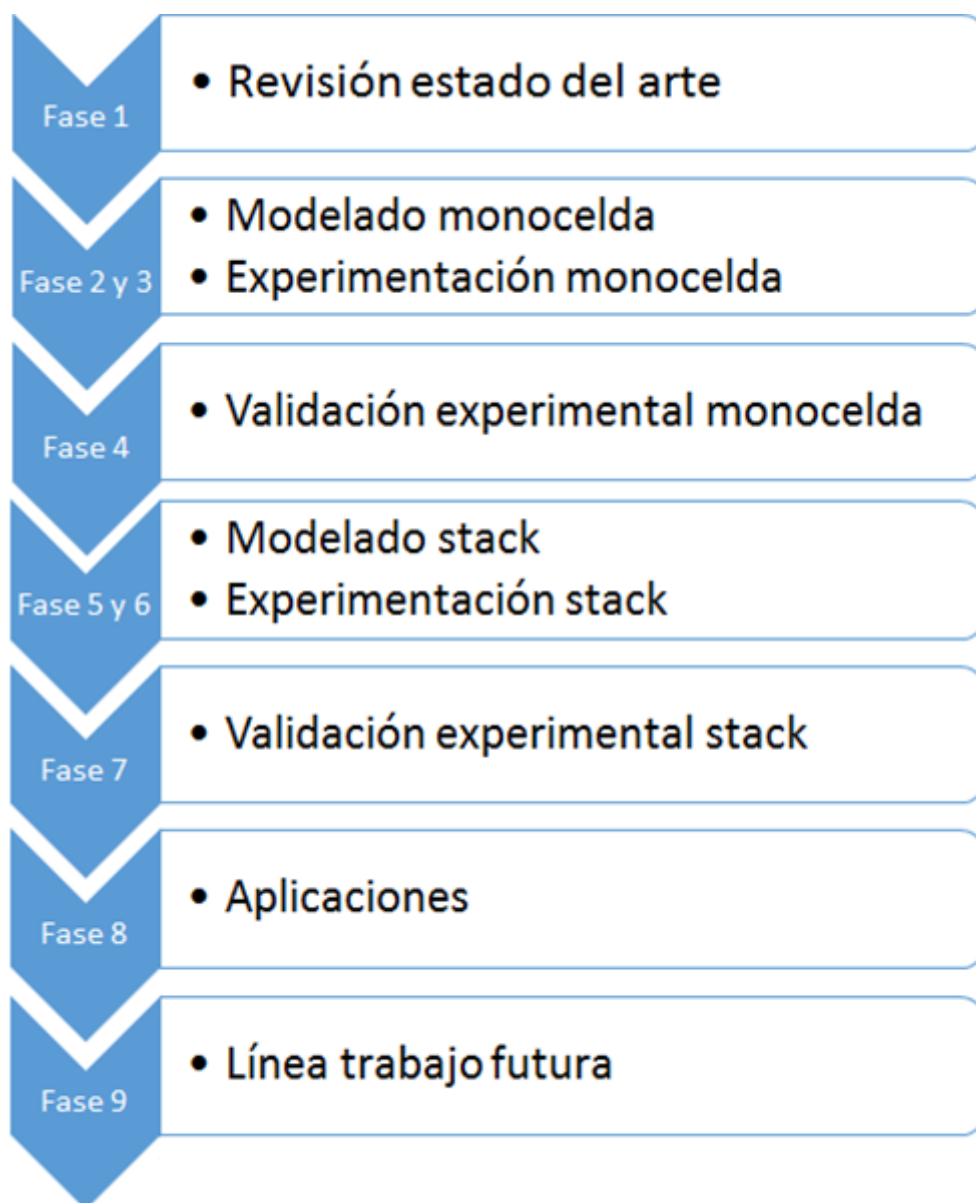


Figura 1. Esquema de la metodología usada durante el desarrollo de la Tesis Doctoral

3. Estado del arte

...Sí amigos mío, creo que algún día se empleará el agua como combustible, que el hidrógeno y el oxígeno de los que está formada, usados por separado o en forma conjunta, proporcionarán una fuente inagotable de luz y calor, de una intensidad de la que el carbón no es capaz. El agua será el carbón del futuro

Julio Verne (La isla misteriosa, 1874)

El capítulo 3 tiene como objetivos principales proporcionar una visión general del estado de la tecnología del hidrógeno en el mundo y en España, describir el funcionamiento de las pilas de combustible tipo PEM, destacar la necesidad de desarrollar modelados de pilas de combustible y analizar el estado de arte de modelado de pilas de combustible tipo PEM.

En este aspecto, el capítulo se ha dividido en 4 secciones:

- 0. Antecedentes:
- 3.2. Descripción de una pila de combustible tipo PEM
- 3.3. Necesidad de desarrollos de modelos de pilas de combustibles
- 3.4. Estado del arte de modelados de pilas de combustible

3.1. Antecedentes

El previsible agotamiento de los combustibles fósiles así como la fuerte demanda de energía proveniente de los países emergentes como China o la India hacen necesario un cambio en el modelo energético actual

Así, se espera que la demanda energética crezca del orden de un 33% desde 2011 hasta 2035 [1] tal y como se observa en la Figura 2. Este crecimiento se debe principalmente a tres fenómenos que están ocurriendo simultáneamente:

- Aumento del consumo total de los países desarrollados
- Aumento de la población mundial
- Aumento de consumo de los países emergente (China, India, Brasil, etc)

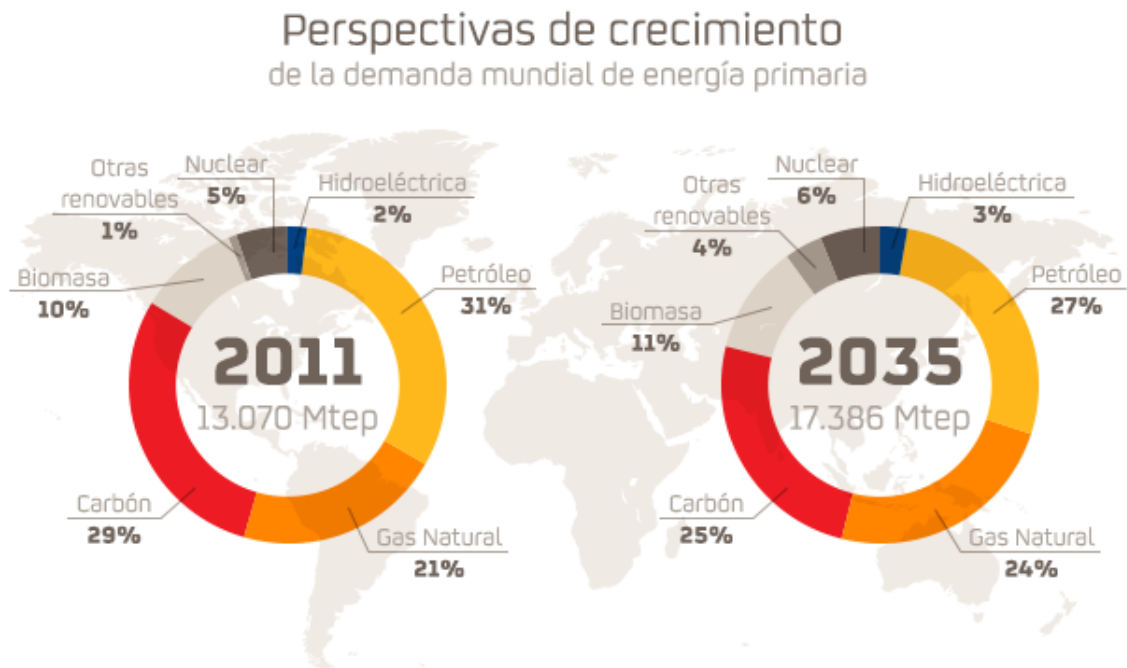


Figura 2. Perspectiva de crecimiento de energía primaria de 2011 a 2035 [1]

A pesar de existir un fuerte incremento de las energías renovables, la mayor parte de la energía que se consume es de origen fósil, este aumento de la demanda energética está asociado directamente a un mayor número de emisiones de CO₂, contribuyendo a un aumento de la temperatura media del planeta [2].

En este contexto, la humanidad se enfrenta a una problemática medioambiental que se resumen en los siguientes puntos:

- 1- Problemas medioambientales de origen energético: Emisiones CO₂ –Cambio climático
- 2- Aumento de la dependencia de recursos fósiles
- 3- Previsible agotamiento de recursos fósiles

4- Inexistencia actual de modelos energéticos- económicos y medioambientales alternativos consolidados.

A la vista de la problemática energética existentes, se justifica la necesidad de desarrollar diferentes fuentes de energía alternativas a los combustibles fósiles que estén libre de emisiones de CO₂. En este contexto, las energías renovables podrían jugar un papel fundamental. Sin embargo, las energías renovables presentan un serio problema desde el punto de vista de variabilidad temporal por lo que la incorporación de una tecnología de almacenamiento de energía es necesaria. Peter. D. Lund et Al [3] realiza una exhaustiva revisión del estado del arte proponiendo ciertas tecnologías que serían necesarias desarrollar para incorporar a gran escala las energías renovables en el sistema energético actual, proponiendo el hidrógeno como posible sistema de almacenamiento. Una vez almacenado, el hidrógeno puede utilizarse en pilas de combustibles, dispositivo en el cual se introduce de forma continua hidrógeno y aire y como consecuencia de una reacción electroquímica el mecanismo devuelve una potencia eléctrica, calor y agua. Esta tecnología de pilas de combustible tiene altos rendimientos debido a que no tiene componentes móviles y al ser dispositivos electroquímicos, y no térmicos presentan rendimientos prácticos que oscilan entre 40-60 % [4] .

Actualmente, existen barreras tecnológicas que deben superarse para que la tecnología del hidrógeno amplíe su cuota de mercado con respecto a las tecnologías convencionales. A continuación se resumen los puntos más críticos:

- Almacenamiento de hidrógeno: Debido a que es el gas menos denso que existe en el universo, comprimirlo supone una parte importante de la energía que es capaz de aportar [5].
- Producción de Hidrógeno: Actualmente, más de un 95 % de la producción de hidrógeno se realiza a partir de reformado [6]. Esto implica que durante la producción de hidrógeno se produce CO₂. Sin embargo, el hidrógeno puede producirse sin emisión de contaminantes disociando la molécula de H₂O. En este aspecto, la tecnología solar de alta temperatura usando ciclos termoquímicos presenta una solución atractiva [7].
- Reducción de coste: El coste por unidad de potencia ofertado por los sistemas de pila de combustible aún no es competitivo con el de otras tecnologías convencionales, como pueden ser los motores de combustión interna alternativos. Se ha fijado un objetivo de costes para sistemas de pilas de combustible en torno a \$30/kW para 2017 [8] .

Aunque la tecnología del hidrógeno es prometedora y países como *EEUU*, Canadá, Alemania y Japón se encuentran en un nivel de desarrollo muy avanzado, en España la situación es bien diferente. En España la inversión en el campo de la tecnología del hidrógeno es de las más pequeñas dentro del ámbito energético. En la Figura 3 se muestra la distribución de proyectos de energía aprobados en *INNFACTO* desde 2010 hasta 2012 [9]. Se observa que para convocatoria solo se han financiado 2 proyectos relacionadas con la tecnología del hidrógeno, siendo una de las líneas de investigación donde menos presupuesto se ha invertido.

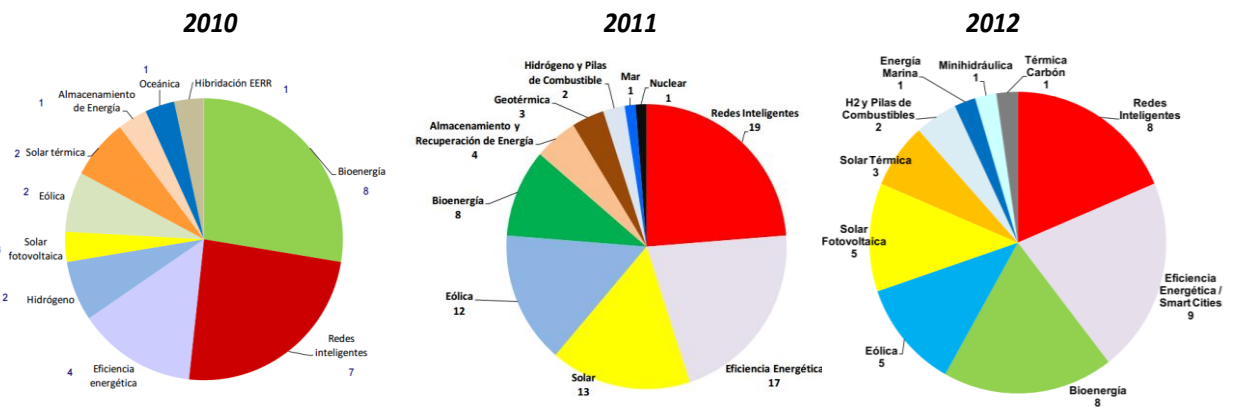


Figura 3. Distribución de proyectos de energía aprobados en *INNFACTO* desde 2010 hasta 2012 [9]

En el caso de la convocatoria Retos-Colaboración de 2014, las perspectivas no ha mejora habiéndose financiado tan solo un proyecto relacionado con la tecnología del hidrógeno tal y como se observa en la Figura 4 [9].

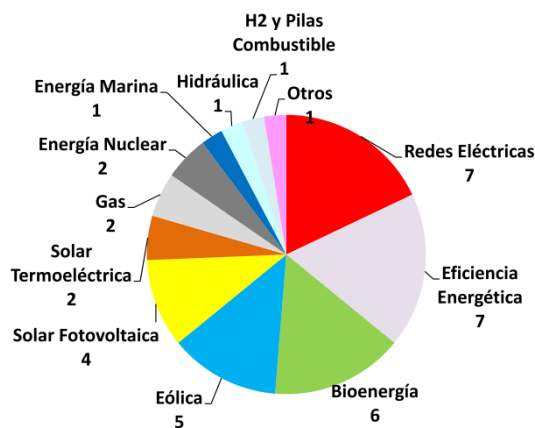


Figura 4. Distribución de proyectos de energía aprobados en Retos-Colaboración 2014 [9]

Además, el 15 de abril de 2014, en sesión plenaria del Parlamento Europeo, se votaba favorablemente el marco denominado “Implantación de una infraestructura para los combustibles alternativos” [10]. La propuesta de directiva promueve el establecimiento de un marco de guía para el desarrollo tecnológico y la inversión en el despliegue de combustibles alternativos tales como la electricidad, el hidrógeno, los biocarburantes, el gas natural y gas licuado del petróleo (GLP). Para cada uno de los combustibles enumerados se exige un desarrollo mínimo por parte de cada país para el año 2020. Sin embargo, para el caso del hidrógeno, se detalla que este despliegue será voluntario y no exige que cada país perteneciente a la Unión Europea asegure un número suficiente de puntos de suministro accesibles al público para permitir la circulación y fomentar el uso de vehículos con pilas de combustibles.

Sin embargo, a nivel mundial, la tecnología del hidrógeno es la más activa dentro del sector de combustibles alternativos. En la Figura 5 se observa las patentes de cada uno de estos sectores. En este caso se observa que la tecnología del hidrógeno casi triplica el número de patentes con respecto al sector solar que es el siguiente más activo.

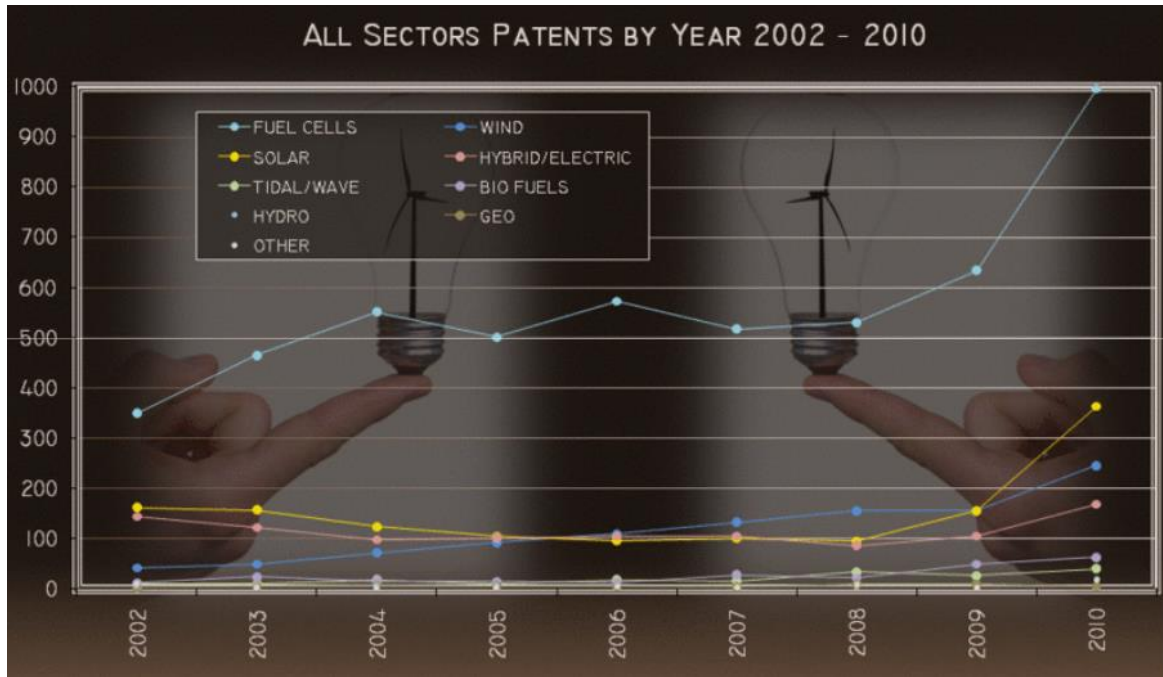


Figura 5. Patentes en el sector energético renovable [11]

Empresas de nivel mundial como Honda, General Motors, Toyota, Samsung, Ballard, Nissan o Delphi están haciendo una gran inversión económica en la tecnología del hidrógeno y, como consecuencia, son las empresas que más patentes poseen. En la Figura 6 se muestran las 10 empresas que más patentes tienen en temas relacionados con la tecnología del hidrógeno.

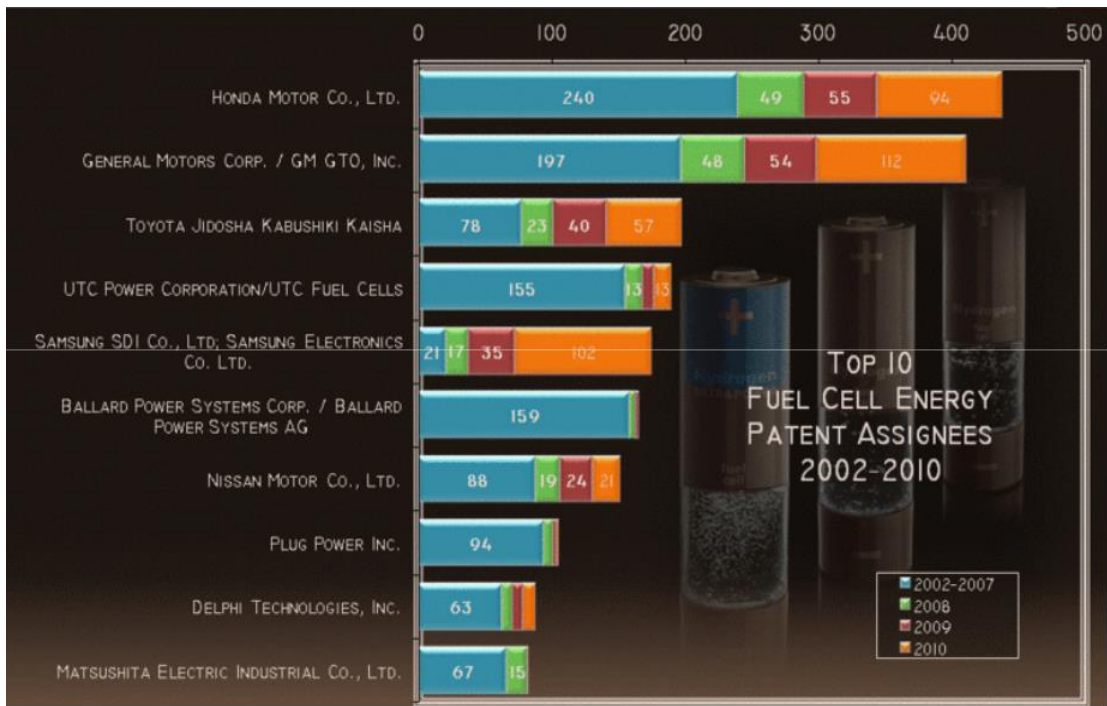


Figura 6. Las 10 empresas con más patentes asignadas en el periodo 2002-2010 [11]

La distribución de patentes por países se muestra en la Figura 7 donde *EEUU* y Japón encabezan la lista sumando casi el 80% del total. En el caso de España, aparece recogida como "Other" debido a la escasa inversión que se está realizando.

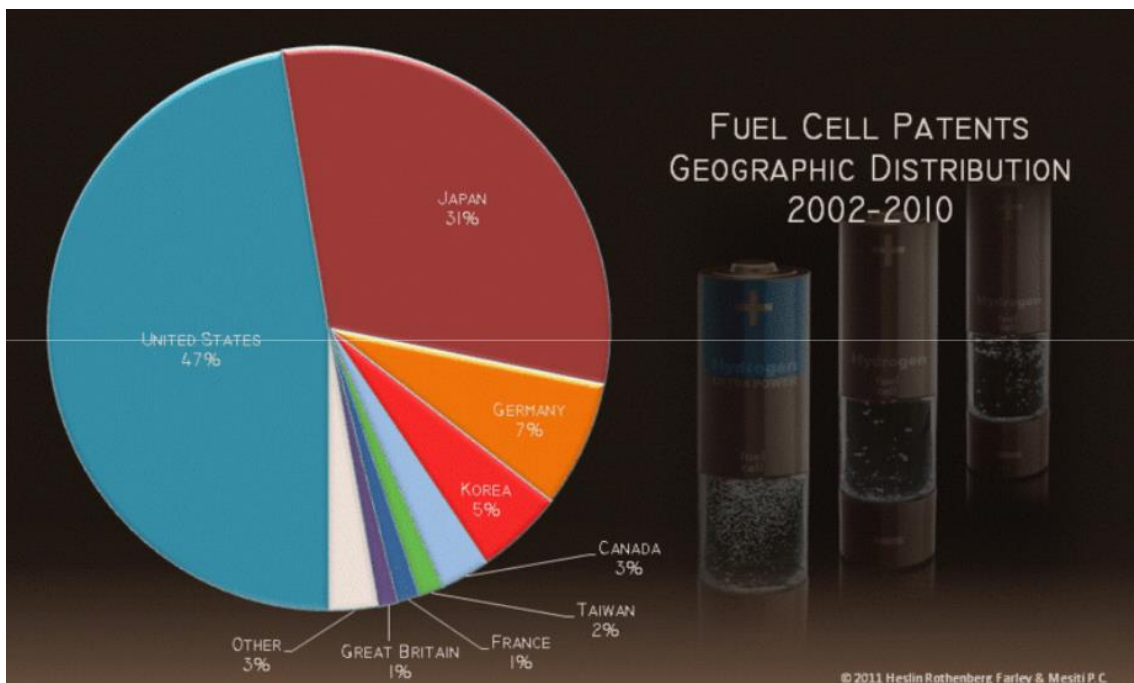


Figura 7. Distribución de patentes sobre la tecnología del hidrógeno por países [11]

Como conclusión final del estado actual de la tecnología del hidrógeno se destaca que las potencias mundiales en tecnología y las compañías punteras del sector automovilístico están invirtiendo en la tecnología del hidrógeno, haciéndola cada vez más competitiva e intentando introducirla en el mercado energético actual. Sin embargo, en el caso de Europa (y España) no se está realizando un despliegue de medios para combatir la carencia que se tiene a día de hoy. Aunque se ha intentado avanzar por parte de la comisión europea creando el marco ``Implantación de una infraestructura para los combustibles alternativos'', este avance tecnológico en el campo del hidrógeno se deja como opcional y no obliga a los países a desarrollar un plan de actuación a larga plazo.

¿Está España a tiempo de subirse al carro de la tecnología del hidrógeno?

3.2. Descripción de una pila de combustible tipo PEM

En este capítulo se describe de forma general la tecnología de pilas de combustible tipo PEM. En este aspecto el capítulo se ha dividido en 4 secciones:

- Sección 3.2.1: Funcionamiento de una pila de combustible tipo PEM.
- Sección 3.2.2: Prestaciones: Curva de polarización.
- Sección 3.2.3: Componentes de una pila de combustible tipo PEM.
- Sección 3.2.4: Aplicaciones de pilas de combustibles tipo PEM

3.2.1 Funcionamiento de una pila de combustible tipo PEM

Las pilas de combustible son dispositivos electroquímicos que transforman la energía química contenida en un combustible en energía eléctrica produciéndose unos productos de reacción que necesitan ser evacuados. Existen diversos tipos de pilas de combustible que suelen clasificarse en función del electrolito o de la temperatura de operación. En la Tabla 1 se muestra una clasificación de los diferentes tipos de pilas de combustible existentes en la actualidad.

Tipo	Electrolito	Combustible	Tª Trabajo	Dens. Corriente	Aplicaciones
PEMFC	Membrana	H ₂	50-80 °C	Alta	Espacial, Generación estacionaria, Aplic. Móviles
AFC	Alcalino	H ₂	70-100 °C	Alta	Espacial, Generación estacionaria, Aplic. Móviles
PAFC	Ácido fosfórico	H ₂ , CH ₄	200-250 °C	Moderada	Generación estacionaria, Aplic. Móviles
MCFC	Carbonato fundido	H ₂ , CH ₄	600-650°C	Moderada	Producción Eléctrica base, cogeneración
SOFC	Óxidos fundidos	H ₂ , CH ₄ , CO ₂	800-1000 °C	Alta	Producción Eléctrica base, cogeneración
DMFC	Membrana	CH ₃ OH	70-80 °C	Moderada	Generación estacionaria, Aplic. Móviles

Tabla 1. Clasificación de pilas de combustible

Para aplicaciones en automoción y portátiles, las pilas de combustible tipo PEM (Polymer Electrolyte Membrana, Proton Exchange Membrane por sus siglas en inglés) son las más atractivas debido a adaptabilidad, alta densidad de potencia, baja temperatura de operación y rápida capacidad de respuesta. Este tipo de pilas de

combustible utilizan hidrógeno como combustible y oxígeno como comburente, mientras que el producto de reacción es agua. Además, se caracteriza por utilizar membranas polimérica de tipo ácido (normalmente Nafion) la cual es permeable al paso de los protones y separa el ánodo del cátodo. Debido a que no consta de partes móviles, se obtienen rendimientos teóricos alrededor del 80 % y rendimientos prácticos comprendidos entre el 40 y el 60 % [4].

Un esquema típico de una celda de combustible tipo PEM se muestra en la Figura 8. La celda tipo PEM está formada por dos placas bipolares, dos capas difusoras de gases (GDL), un ánodo, un cátodo y una membrana polimérica.

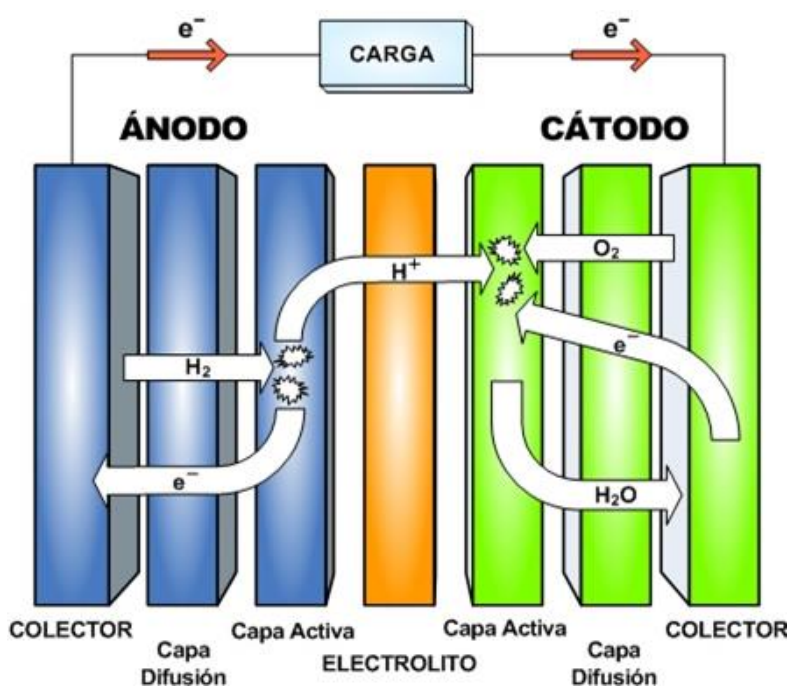


Figura 8. Esquema de una pila de combustible tipo PEM

En las pilas de combustible tipo PEM, el hidrógeno se transporta de los canales de la placa bipolar del ánodo hasta el ánodo, pasando a través de la capa difusora de gases (GDL). Una vez que el hidrógeno alcanza el ánodo se produce la reacción de oxidación o reacción anódica (Ver Ec 1). Una vez producida la reacción, los protones H^+ atraviesan la membrana hasta alcanzar el cátodo.

Reacción anódica:



En el lado del cátodo, el oxígeno es transportado por la placa bipolar del cátodo hasta el cátodo atravesando la GDL. Una vez la molécula de oxígeno alcanza el cátodo, este se combina con cuatro protones y cuatro electrones generando dos moléculas de agua (Ver Ec 2). En este aspecto, es importante destacar que la velocidad de reacción en

cátodo es mucho más lenta que en ánodo [12], [13], [14] debido a que en un punto del catalizador tiene que coincidir una molécula de O_2 con cuatro protones y cuatro electrones. A estos puntos se les denomina "Triple-Phase-Boundary".

Reacción catódica:



Como resultado de la combinación de la reacción anódica y catódica se obtiene la reacción global (Ver Ec 3). Además, se produce una corriente eléctrica debida al movimiento de electrones que genera una tensión. La relación densidad de corriente -voltaje es la curva característica de la pila de combustible, más comúnmente denominada curva de Polarización.

Reacción global:



De esta forma, se consigue provocar una corriente de electrones, y por lo tanto, una potencia eléctrica aprovechable. Destacar que el único producto de reacción es agua. El agua generada puede separarse de nuevo en hidrógeno + oxígeno cerrando completamente el ciclo mediante electrólisis con el consiguiente aporte de energía.

3.2.2 Prestaciones: Curva de polarización

La curva de polarización se utiliza para definir el funcionamiento y prestaciones de una pila de combustible y muestra la evolución de la tensión generada por la pila de combustible a medida que aumenta la intensidad de corriente. La curva representa en el eje de abscisas la densidad de corriente (A/cm^2) o la intensidad de corriente (A) mientras que en el eje de ordenadas se representa la tensión (V) tal y como se muestra en la Figura 9. Además, también se ha representado el voltaje ideal que representa la máxima tensión que se podría extraer de la pila de combustible en caso de que no existiesen pérdidas térmicas (máxima tensión teórica).

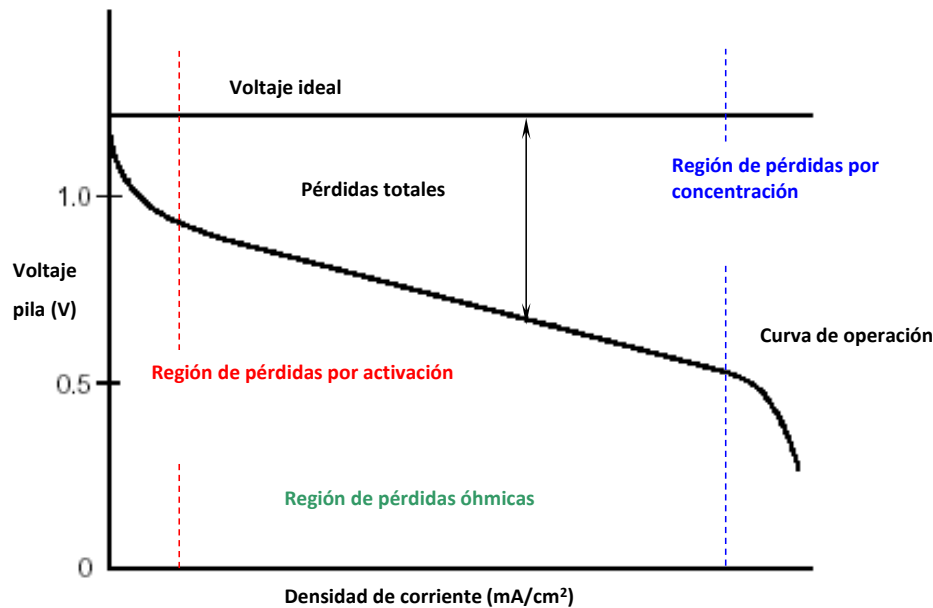


Figura 9. Curva de polarización de una pila de combustible tipo PEM

La curva de polarización se divide en 3 regiones en función del fenómeno predominante que produce la pérdida de prestaciones de la pila de combustible [12], [15],

- Región 1 → Pérdidas por activación: Son debidas a las pérdidas cinéticas o de activación de la reacción electroquímica. Su forma es característica en la curva ya que se observa una caída exponencial de la tensión para bajas densidad de corriente.
- Región 2 → Pérdida óhmicas: Son debidas a las pérdidas por transporte de corriente. Se observa en la zona de densidades de corriente moderada y su tendencia es prácticamente lineal.
- Región 3 → Pérdidas por concentración: Son debida a que la generación de agua como producto de la reacción bloqueo el acceso del oxígeno al catalizador. Su forma es característica ya que se observa una caída brusca de tensión hasta alcanzar el valor de 0 V. Estas pérdidas se observan para alta densidad de corriente.

3.2.3 Componentes de una pila de combustible tipo PEM

Una pila de combustible tipo PEM está formada por varios elementos que deben garantizar el correcto funcionamiento de la misma. Los componentes que forman una pila de combustible tipo PEM son:

- Placas bipolares
- Placas terminales
- Capa difusoras de gases (GDL)
- Electrodo y membrana (MEA)

A continuación se describen cada uno de los componentes que forman la pila de combustible tipo PEM así como las características que deben de tener para el correcto funcionamiento del sistema.

Placas bipolares

Las principales funciones de las placas bipolares son [12],[16]:

- Suministrar el combustible y el oxidante a los centros activos de los electrodos y evacuar el agua generada en el cátodo.
- Transportar los electrones hasta las placas terminales (el material deberá tener buena conductividad eléctrica).
- Proporcionar integridad estructural al stack (el material deberá de ser rígido).
- Disipar el calor generado
- Dotarla de resistencia a la corrosión en contacto de oxígeno, hidrógeno, agua y al ácido sulfónico (SO_3H).

Para conseguir suministrar de forma eficiente el combustible y el oxidante a los centros activos, se han desarrollado varias tipologías de placas bipolares que se pueden clasificar según su patrón de flujo. En la Figura 10 se muestra una clasificación de placas bipolares donde se observan diferentes configuraciones siendo las más comunes en serpentín y en paralelo.

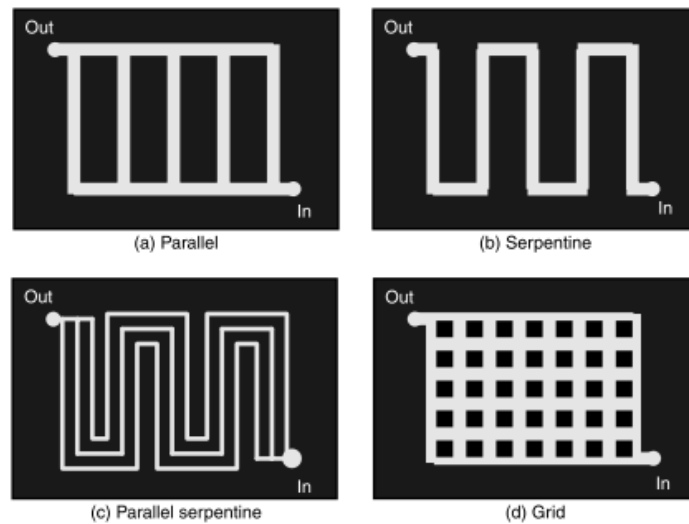


Figura 10. Clasificación de placas bipolares según su patrón de flujo [17]

Cada una de las configuraciones tiene sus ventajas y sus inconvenientes en cuanto a pérdida de carga, velocidades máximas en los conductos, superficie de contacto entre la placa bipolar y la GDL para facilitar la evacuación de los electrones, etc. En el caso de la placa bipolar en paralelo, presenta ventajas como poca pérdida de carga y la desventaja de que la distribución de flujo es poco homogénea dificultando la evacuación de agua. En cuanto a la configuración en serpentin, los efectos son los opuestos presentando muy buena distribución de flujo (facilitando la evacuación de agua) pero proporciona una alta pérdida de carga. Para combinar los efectos positivos de paralelo y serpentin, se suele usar placas bipolares en paralelo con múltiples canales en serpentin tal y como se muestra en la Figura 10.

Actualmente, el principal problema que presenta las placas bipolares es su alto coste y su elevado peso. Alrededor de un 70-80 % del peso total de una pila de combustible tipo PEM se debe únicamente a las placas bipolares [18]. Una línea de investigación reciente trata de desarrollar pilas de combustible tipo PEM tubulares, las cuales no requieren placas bipolares y se reduce notablemente su peso aumentando la densidad de potencia por unidad de masa [19], [20]. Sin embargo, dicha tecnología se encuentra actualmente en fase en desarrollo.

Placas terminales

Las placas terminales se posición en los extremos del stack cerrando el circuito eléctrico y permitiendo el paso de los electrones desde el ánodo al cátodo. La principal característica que se busca de este componente es que sea ligero, poco costoso y que disponga de una alta conductividad eléctrica.

Capa difusoras de gases (GDL)

La capa difusora de gases (GDL) es un material poroso situado entre la placa bipolar y los electrodos. Su función principal es hacer llegar los reactivos a los electrodos de la manera más uniforme posible, asegurando que todos los reactivos sean llevados a los electrodos a la velocidad adecuada y sin impedimentos. En el caso de la GDL situada en cátodo, también suele tratarse con un material hidrófobo (comúnmente PTFE) para facilitar la evacuación del agua líquida generada en la reacción. Como contrapartida al tratar la GDL con PTFE, se dificulta el transporte de oxígeno hacia el catalizador por lo que es necesario llegar a una solución de compromiso.

Otra propiedad importante que debe de tener la GDL es la de ser buen conductor eléctrico.

Electrodos y membrana (MEA)

Los electrodos y la membrana son el núcleo de la celda de combustible tipo PEM. En el electrodo del ánodo se produce la reacción anódica produciendo electrones (Ver Ec 1) mientras que en la reacción del cátodo se consumen los electrones generados (Ver Ec 2) cerrándose el circuito eléctrico y produciendo una intensidad de corriente aprovechable. Como resultado general, se obtiene la reacción global (Ver Ec 3) donde el único producto generado es agua líquida. De los dos electrodos empleados para llevar a cabo la reacción, el electrodo del cátodo es el que introduce más pérdida energética en el sistema (perdidas por activación) ya que su cinética de reducción es de varios ordenes de magnitud inferior a la del ánodo [13],[21].

En el caso de la membrana, las pilas de combustible tipo PEM suele utilizar Nafion (Material registrado por Dupont). La función que desempeña la membrana es proporcionar una barrera a los gases reactantes y cargas negativas (e^-) y al mismo tiempo facilitar el paso de los iones positivos (H^+). Para el correcto funcionamiento de la pila de combustible tipo PEM, la membrana debe de mantenerse hidratada en todo momento ya que los protones se transportan a través de la membrana conjuntamente con moléculas de agua [12]. En caso de que la membrana se deshidrate, la conductividad protónica disminuirá afectando significativamente a las prestaciones de la pila de combustible. Sin embargo, un exceso de hidratación puede traducirse en un encharcamiento del electrodo de cátodo que impediría al oxígeno alcanzar el catalizador (evitándose la reacción catalítica). Debido al complejo y necesario equilibrio que se requiere en la membrana para mantener buenas prestaciones en la pila de combustible tipo PEM, la gestión de agua en el la pila tipo PEM es uno de los fenómenos más analizados actualmente por los investigadores.

3.2.4 Aplicaciones de pilas de combustible tipo PEM

Las aplicaciones de pilas de combustible tipo PEM son diversas, desde dispositivos portátiles tales como ordenadores, teléfonos y pequeños electrodomésticos hasta vehículos de todo tipo como coches y autobuses o aplicaciones militares como barcos y submarinos. Además, también se utilizan como sistemas estacionarios de generación de energía y calor para zonas residenciales, empresas y hospitales. Finalmente, las pilas de combustible tipo PEM son muy útiles para generación de energía en lugares remotos como naves espaciales, estaciones meteorológicas y localizaciones rurales. Todas las aplicaciones tienen en común que son libres de emisiones de CO₂ y silenciosas al no contener partes móviles.

A modo de ejemplo, se detallan algunas aplicaciones ya desarrolladas y comerciales con pilas de combustible tipo PEM.

Aplicación portátil

El programa europeo Intelligent Energy cuya finalidad es el ahorro de energía y el fomento de uso de fuentes de energía renovables ha creado Upp [22], un aparato portátil a base de combustible de hidrógeno que permite cargar dispositivos USB sin necesidad de enchufes. Basta con conectarle un cartucho de hidrógeno a su base y está listo para utilizar. Una característica que convierte a Upp en una tecnología competitiva es la capacidad de poder recargar un aparato portátil en un tiempo de 10 minutos, tiempo muy inferior a la actual recarga de dispositivos móviles. El precio actual es de 149 €. En la Figura 11 se muestra una imagen de Upp.



Figura 11. Ejemplo de aplicación portátil de una pila de combustible tipo PEM

Aplicación móvil

Hyundai desarrolló el modelo ix35 FCEV que funciona con una pila de combustible de 100 kW (Ver Figura 12). Las principales características son [23]:

- Acelera de 0 a 100 km/h en 12.5 segundos
- Alcanzando una velocidad máxima de 160 km/h
- Autonomía de 594 kilómetros con una sola carga (5.6 kg de H₂ a 700 bar)



Figura 12. Ejemplo de aplicación móvil de una pila de combustible tipo PEM

Aplicaciones militares

Las aplicaciones militares más actuales son la utilización de pilas de combustible tipo PEM en submarinos y drones (UAVs). El dron mostrado en la Figura 13 es conocido como "Ion Tiger" [24], se trata de un avión no tripulado de vigilancia desarrollado por el Laboratorio de Investigación Naval (NRL), de la rama de investigación de la Marina, que utiliza un motor eléctrico que es silencioso y tiene un registro de calor menor en comparación con drones tradicionales, lo que dificulta su detección. Además, ha batido el record de resistencia al permanecer en el aire durante algo más de 48 horas. En cuanto a la utilización de pilas de combustible en submarinos, se muestra el submarino Tipo U-212 [25] de la armada Alemana que utiliza dos pila de combustible tipo PEM de 120 kW para un avance silencioso y virtualmente indetectable. Además, es capaz de estar sumergido durante 3 semanas sin necesidad de subir a la superficie.



Figura 13. Ejemplo del uso de pilas de combustible tipo PEM en aplicaciones militares.

Aplicaciones estacionarias

La marca Coca-Cola es una de las empresas que más fuertes apuestan por la tecnología del hidrógeno. Además de contar con una flota de 35 caretilas elevadoras, también cuentan con tres estaciones estacionarias de producción de energía utilizando pilas de combustible (Ver Figura 14).



Figura 14. Ejemplo de aplicaciones estacionarias basadas en pilas de combustible tipo PEM

3.3. Necesidad de desarrollos de modelos de pilas de combustible

La necesidad de desarrollar modelos que reproduzcan la operación de pilas de combustible tipo PEM se resume en los siguientes puntos [26]:

1. Alto coste de los materiales (el diseño eficiente de una pila de combustible apoyado en modelos puede suponer ahorros importantes en materiales).
2. Identificación y comprensión de los diversos procesos que se producen en la pila de combustible.
3. Optimización del diseño y de los parámetros de operación para mejorar el rendimiento del dispositivo.

De esta forma, para conseguir que la tecnología de pilas de combustible tipo PEM sea competitiva con respecto a otros dispositivos de generación de energía, es preciso trabajar con modelos que puedan predecir el comportamiento de la pila de combustible, permitiendo identificar de qué modo se pueden mejorar sus prestaciones y diseño.

La ventaja de trabajar con modelos es el ahorro de material y de recursos humanos que supone llegar a un diseño optimizado. Además, los modelos también sirven de apoyo a la hora de operar el sistema, informando sobre cuáles son las condiciones de operación con las que se obtendrían mejores prestaciones y detectando deficiencias en el diseño.

3.4. Estado del arte en modelado de pilas de combustible tipo PEM

Durante el desarrollo de la presente Tesis Doctoral se ha revisado continuamente el estado del arte en modelado de pilas de combustible tipo PEM. En este aspecto se diferencian claramente dos vertientes de técnicas de modelado de pilas de combustible.

Una primera vertiente cada vez más en auge es el modelado de pilas de combustible con técnicas de fluidodinámica computacional (*CFD*). Los modelos *CFD* tienen un alto potencial en cuanto a que se obtienen resultados 3D locales de cada una de las variables que interfieren en el comportamiento de la pila de combustible. Por este motivo, este tipo de herramientas es interesante para el diseño de componentes tales como placas bipolares o manifolds de entrada y salida de reactivos. Sin embargo, los modelos *CFD* requieren un alto coste computacional que hacen prácticamente imposible el poder resolver un stack con un alto número de celdas o realizar un análisis paramétrico de diferentes condiciones de operación con el objetivo de encontrar aquellas condiciones donde las prestaciones de la pila de combustible son máximas. Autores como S.Shimpalee [27] o Z. Liu et al [28] han llegado a simular una stack de 6 celdas utilizando mallados de 4.8 millones de nodos (en el caso de S.Shimplalee). Debido al alto coste computacional que supone resolver un mallado de tal envergadura, no existe la posibilidad de resolver un stack con un número de celdas muy elevado. Por esta razón, la mayoría de los autores realizan simulación 3D de una sola monocelda o incluso de un solo monocanal, analizando en profundidad algún fenómeno de los que se produce en la pila, como por ejemplo puede ser el flujo multifásico de agua, transferencia de calor, distribución de presiones en capas porosas, etc.

Una segunda vertiente ampliamente utilizada es el modelado de pilas de combustible tipo PEM mediante modelos analíticos. Para este tipo de vertiente existe una amplia gama de modelos. Desde autores que modelan un solo monocanal [29] hasta autores que modelan un stack formado por un número elevado de celdas [30] y desde modelos simples [31] donde se simplifican múltiples efectos hasta modelos complejos [32]. Una de las principales ventajas que presenta este tipo de modelos es el bajo coste computacional que presenta, pudiendo resolver incluso análisis paramétricos para stacks formado por un elevado número de celdas. Sin embargo, este tipo de modelos no están pensados para proporcionar valores locales sino medios por lo que se pierde información con respecto a los modelos *CFD*.

Aun existiendo dos vertientes de modelado de pilas de combustible tipo PEM, no debe de perderse de vista que la utilización de ambos métodos son diferentes pero totalmente complementarios. El desarrollo de herramientas *CFD* para el diseño de pilas de combustible tipo PEM es totalmente imprescindible para hacer competitiva dicha tecnología. Sin embargo, pueden no resultar de utilidad a la hora de realizar prediseños (diseños que todavía necesitan ser comparados con otros) o de optimizar las condiciones de operación de la pila de combustible. Para estos últimos casos, los modelos analíticos suelen ser de utilidad ya que permiten rechazar de forma rápida propuestas de diseño y optimizar las condiciones de operación para un diseño ya seleccionado.

El estado del arte sobre modelado de pilas de combustible tipo PEM mediante técnicas *CFD* y métodos analíticos se detalla a continuación.

3.4.1 Estado del arte en modelos CFD

En la literatura actual se encuentran diversidad de trabajos que utilizan modelos CFD para modelar pilas de combustible. En este aspecto, Wang [26] realizó un estado del arte en modelados CFD no solo para pilas de combustibles tipo PEM sino también para pilas como la de metanol directo o la de sólidos óxidos. Otro trabajo de interés sobre el estado del arte de modelado de CFD es el realizado por C. Siegel [33] donde se comparan diferentes motores de cálculo computacional como FLUENT, COMSOL, STAR-CD, etc. Una de las principales conclusiones obtenidas por el autor es que habrá que esperar a que se desarrollen computadores con motores de cálculos más potentes para poder resolver stacks completos. Al-Baghdadi [34], en el capítulo 7 del libro "Fuel Cell Research Trends", además de realizar un estado del arte en modelados de monoceldas, también detalla todas las ecuaciones que gobiernan la monoceldas y se explica una metodología para su simulación mediante técnicas CFD. Además, el autor especifica todos los parámetros utilizados para la simulación a la vez que se valida la curva de polarización.

En cuanto a modelos CFD de monoceldas de pilas de combustible tipo PEM cabe destacar los trabajos realizados por A. Iranzo [16], [35], [36] donde se modela completamente una monocelda tipo PEM mediante técnicas CFD y lo valida con resultados experimentales. En este caso, el autor simula una monocelda de 50 cm² de área activa con dos configuraciones de placa bipolar diferente (serpentín y paralelo). El modelo CFD se realizó con el software comercial ANSYS FLUENT, dejado como único parámetro de ajuste la densidad de corriente de referencia en cátodo. El resto de parámetros de la monocelda se determinaron experimentalmente o se buscaron valores típicos en la bibliografía actual. Además, A. Iranzo amplió su trabajo y validó la cantidad de agua acumulada en la membrana y canales de la placa bipolar [37] utilizando la tecnología de radiografía con neutrones.

B.R.Siverten & N.Djilali [38] realizan un modelo 3D de una monocelda mediante el Software comercial Fluent 6. Los resultados muestran que para las zonas de pérdidas por activación y óhmicas la solución obtenida mediante CFD se adapta de forma precisa a los resultados experimentales, sin embargo, a altas densidades de corriente (zona de pérdidas por concentración), los resultados experimentales y obtenidos mediante CFD cada vez difieren más. A pesar de obtener una solución muy aproximada a la real para bajas y medias densidades de corriente, el modelo utilizado por B.R.Siverten y N.Djilali [38] tiene varias simplificaciones. En este caso no se ha modelado el flujo multifásico (todo el agua que se produce es en fase gaseosa), la membrana se supone completamente humidificada y se desprecia la transferencia de calor debido a las pérdidas óhmicas.

Otro trabajo de interés que también simula una monocelda es el realizado por A.D.Le y B.Zhou [39]. En dicha simulación se tienen en cuenta todos los fenómenos relativos a la transferencia de calor, transporte de especies, reacciones electroquímicas, distribución de densidad de corriente y, en especial, la evacuación del agua líquida (Flujo multifásico).

C.M.Baca et al [40] realiza una simulación 3D de un solo monocal con el fin de obtener la distribución de temperaturas en la MEA. Para la realización del modelo se realizan una serie de hipótesis con el fin de simplificar el problema. En este caso, el modelo tiene en cuenta los siguientes fenómenos:

- Flujo multicomponente.
- Transferencia de calor (conducción y convección).
- No se usa flujo multifásico.
- Transporte de especies a través del medio poroso.
- Reacciones electroquímicas.
- Carga eléctrica y conducción protónica.

Los resultados del campo de temperaturas en la MEA estiman que existen diferencias de temperaturas de unos 4°C en la membrana. Además, la zona central de la MEA se encuentra a una temperatura superior que el resto.

Una línea de trabajo de mucho interés es la que utiliza modelos CFD para el diseño óptimo de los canales de las placas bipolares. En este aspecto, W.M. Yan et al [41], Y.M. Ferng and A. Su [42], A.P. Manso et al [43], Oh Joong Kwon et al [44] y Peiwen Li et al [45] son destacables.

Otro tipo de estudio ampliamente utilizado mediante técnicas CFD es el cálculo de la distribución de flujos a través de las celdas que componen un stack. Este tipo de estudios son importantes ya que, a priori, se desconoce cuánto flujo circula a través de cada monocelda. C.H. Chen et al [46] realiza un estudio mediante técnicas CFD en el que calcula la distribución de presiones y de flujo en un stack compuesto por 72 monoceldas. Cada monocelda la modela como un medio poroso con el fin de introducir la misma pérdida de carga que supone la monocelda real. Para calcular las propiedades del medio poroso, se realiza experimentalmente un ensayo a diferentes velocidades de entrada de aire y se mide la pérdida de presión a lo largo de la monocelda. Una vez calculada la curva de pérdida de carga, la permeabilidad y el coeficiente de resistencia del medio poroso se obtiene con un cálculo directo. La conclusión del estudio realizado es que a medida que se disminuye el caudal de aire, la distribución de flujo que circula a través de cada celda se hace cada vez más uniforme.

Otros autores como K. Jiao y X. Li [47], Hua Meng [48], Peng Quan y Ming-Chia Lai [47], A.A. Shah et al [49] o Carton et al [50] se centran en el estudio de la gestión del agua líquida en el interior de la pila de combustible. Dicho tema en cuestión está siendo muy analizado por la comunidad científica. La problemática surge debido a que el agua generada en el electrodo como producto de la reacción bloquea parcialmente los poros del electrodo y la GDL, inhibiendo el transporte de oxígeno. De esta forma el agua líquida debe evacuarse de forma efectiva hasta la placa bipolar. 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.

Otro trabajo de interés es realizado por Clement Fink & Nicolas Fouquet [51]. En este caso, los autores tratan de validar experimentalmente el modelo CFD aplicado a una monocelda con medidas experimentales usando la curva de polarización y la distribución de densidad de corriente (2 parámetros de forma simultánea). El ajuste

de la curva de polarización no es preciso aunque la distribución de densidad de corriente en la membrana queda validada a nivel cualitativo (no cuantitativo).

Hasta el momento, solo se han mostrado modelos y resultados de una sola monocelda o incluso de un solo canal, centrándose cada trabajo en algún fenómeno en concreto (distribución de temperatura, gestión del agua líquida, diseño de placas bipolares, etc). Sin embargo, pocos autores han dado el paso de realizar simulaciones de un stack completo debido al alto gasto computacional que se requiere.

Z.Liu et al [28] simulan un ministack de 6 celdas. Para realizar la simulación, el autor destaca la necesidad de simplificar el problema y realizar varias hipótesis debido al alto coste computacional que conlleva. Sin embargo, en el documento no se detalla cuáles son las simplificaciones que realiza. Los resultados del modelo CFD se validan experimentalmente con la curva de polarización. Se observa que los resultados obtenidos mediante CFD se ajustan bien para valores de densidades de corriente bajas (pérdidas por activación). Sin embargo, a medida que se aumenta la densidad de corriente, se comete un error mayor, destacando la zona de pérdidas por concentración que la simulación CFD no la contempla debido a que no se modela el flujo multifásico y todo el agua es vapor.

Otros autores que han modelado un stack completo mediante técnicas CFD son S.Shimpalee et al [27]. En dicho trabajo desarrollan un modelo de un stack de 6 celdas para predecir la distribución de temperatura y de densidad de corriente en cada una de las monoceldas. El ajuste del modelo se realiza con la validación experimental de la curva de polarización.

Las conclusiones obtenidas una vez revisado el arte de modelos CFD son:

- Los modelos CFD se presentan como una fuerte alternativa para el diseño de pilas de combustible.
- Exigen de un tiempo computacional muy alto por lo que la optimización del sistema con las variables de operación resulta prácticamente imposible.
- Imposibilidad de realizar análisis paramétricos extensos para obtener condiciones de operaciones de máximas prestaciones debido al elevado coste computacional que se requiere.
- Existen modelos validados experimentalmente con la curva de polarización tanto a nivel de monocelda como de stack formado por un número bajo de celdas. Sin embargo, en el caso de los stack, se realizan diversas simplificaciones debido al alto coste computacional que se requiere.
- Imposibilidad de modelar actualmente un stack con varias celdas contemplando todos los fenómenos que intervienen en el funcionamiento de una pila de combustible.

3.4.2 Estado del arte de modelos analíticos

En la literatura actual existen diversos trabajos en los cuales modelan una monocelda o un stack mediante modelos analíticos. Al igual que ocurre en los

trabajos realizados mediante técnicas CFD, los modelos analíticos desarrollados se centran en algún fenómeno en concreto debido a la complejidad de introducir todos los fenómenos relativos al funcionamiento de una pila de combustible tipo PEM. Por otro parte, destacar que la mayoría de modelos analíticos que se encuentran en la literatura actual se centran en el modelado de una sola monocelda y no de un stack completo.

Uno de los temas que más se está estudiando es la gestión del agua en el interior del stack debido a su impacto en las prestaciones de la misma. Para que el stack opere de forma eficiente y aumente su durabilidad, es necesario que la membrana esté hidratada para facilitar el paso de los protones, sin embargo, un alto grado de hidratación en la pila de combustible dificulta el paso de los gases debido a que bloquea los poros de la GDL y MPL. Por esta razón, diversos autores han desarrollado modelos analíticos enfocados en resolver la gestión del agua. Algunos trabajos de interés se comentan a continuación.

Adam Z. Weber et al [52] realiza un extenso estado del arte sobre modelados de transporte de especies existentes así como los puntos débiles que deben de mejorarse. En concreto se destaca que deben de tenerse en consideración los siguientes aspectos:

- Modelo del flujo multifásico sobre todo en la parte del cátodo
- Correcto tratamiento de las interfaces existentes entre las diferentes capas que conforman las pilas de combustible prestando especial atención a la interface placa bipolar-GDL
- Utilización de la experimentación para la validación de la gestión del agua

Lixin You & Hongatn Liu [32] desarrollaron un modelo en que se acoplan los fenómenos relativos al transporte de especies bifásico y la electroquímica. Las ecuaciones utilizadas son las ecuaciones de Navier-Stokes para las dos fases (líquido y vapor), conservación de las especies y la reacción electroquímica en la capa catalítica. Con el modelo analítico realizado se puede predecir algunas variables de interés como el oxígeno, el vapor de agua y la concentración de agua líquida en el cátodo. La resolución del modelo analítico se realiza iterativamente y el parámetro que se valida experimentalmente es la curva de polarización.

Hong Sun et al [53] desarrolló un modelo analítico para resolver el flujo bifásico acoplado con la transferencia de calor con el fin de analizar la influencia de la temperatura y presión de operación así como de la gestión del agua tanto líquida como gaseosa en las prestaciones de la pila de combustible tipo PEM.

M. Acosta et al [29] realizada un modelo bidimensional para modelar la gestión de agua y transferencia de calor tan solo en el cátodo. En este caso, el autor realiza un análisis de sensibilidad variando en primer lugar las condiciones de operación y en segundo lugar los materiales que la componen. Sin embargo, los resultados del modelo no reproducen los resultados experimentales.

Xiaoche Yu et al [54] realizan un modelo para un stack de la compañía Ballard. Dicho modelo se utiliza para la obtención de la curva de potencia y la distribución temperatura en el stack. Además, se modela el transitorio de arranque y parada. Sin

embargo, este modelo tiene una serie de simplificaciones como que todo el agua que se genera en el cátodo es líquida, y que la temperatura del stack es uniforme. El autor no compara los resultados del modelo con experimentación por lo que desconoce la validez del modelo.

Yi Zong et al [55] realizó un modelo no isoterma para modelar una monocelda. En el modelo se tiene en cuenta la transferencia de masa (bifásica) y de energía (sensible, latente, química y eléctrica). De esta forma, se puede predecir el campo de temperaturas, la curva de polarización en función de las condiciones de operación (presión y temperatura), la distribución de agua y oxígeno en cátodo y la concentración hidrogeno en ánodo. Sin embargo, el modelo no se ajusta de forma precisa a la experimentación.

G. Karimi et al [56] evaluó el impacto de la eficiencia de la pila de combustible bajo condiciones de operación que puedan encharcar la GDL. Sin embargo, el autor no valida los resultados y ni siquiera calcula la electroquímica de la pila de combustible.

Otro aspecto muy estudiado es la resolución de la transferencia de calor en un stack. Cuando un stack compuesto por varias celdas está operativo, las celdas localizadas en la parte intermedia suelen estar sometidas a temperaturas más elevadas que las situadas en los laterales. Esta distribución de temperatura da lugar a que cada celda ofrezca unas prestaciones diferentes. Por esta razón, los stack con varias celdas suelen estar refrigerados con aire o agua con el fin de homogeneizar los máximo posible la distribución de temperaturas. A continuación se comentan algunos modelos analíticos de interés donde se resuelve el balance de energía con el objetivo de predecir la temperatura de operación de las celdas que componen un stack.

Yuyao Shan & Song-Yul Choe [57] realizan un modelo dinámico de una monocelda centrándose en el impacto que tiene la distribución de temperaturas y las condiciones de operación las prestaciones de la pila de combustible. Sin embargo, los resultados no han sido validados. Otro trabajo realizado por Yuyao Shan & Song-Yul Choe [58] contempla el régimen transitorio existente en el encendido del stack. El resultado que se pueden extraer del modelo desarrollado es la evolución de la temperatura de cada una de las 10 celdas que componen un stack con el tiempo, mostrándose que existen unas diferencias de temperaturas notables entre celdas.

Keith Promislow & Brian Wetton [59] desarrollan un modelo puramente térmico (no resuelven la electroquímica) con el único fin de analizar la distribución de temperatura en Stack. La novedad del modelo es la incorporación de los canales de refrigeración aunque los autores no validan los resultados.

G. Maggio et al [31] también realizaron en el año 1996 un modelo de un stack donde se centran en la transferencia de calor en un stack compuesto por 15 celdas. El modelo fue validado experimentalmente obteniéndose un buen ajuste. Sin embargo, G. Maggio et al no resuelven las ecuaciones de la electroquímica de la pila de combustible. En su lugar utiliza una correlación encontrada en la bibliografía y la adaptan a los resultados experimentales. De esta forma, el modelo realizado es puramente térmico y no representa la física de la pila de combustible tipo PEM.

Otro aspecto muy abordado mediante métodos analíticos es el cálculo de la curva de polarización con el objetivo de conocer la influencia de los parámetros de operación sobre la misma. Cuantos más fenómenos relativos al funcionamiento de la pila de

combustible se modelen, más información se podrá obtener sobre el funcionamiento de la misma. Sin embargo, la mayoría de los modelos son puramente empíricos y no todos son validados experimentalmente.

Xiao-guang Li et al [30] desarrolla un modelo analítico para un stack de 5 kW de potencia, obteniéndose la curva de polarización y de potencia. Además, los autores realizan un análisis de sensibilidad variando la estequiometría en cátodo, la presión de operación y la temperatura de operación y validan los resultados experimentalmente. A pesar de validar experimentalmente los resultados, el modelo utilizado por los autores es puramente empírico y no incluye los fenómenos electroquímicos. Aunque modificando los parámetros de ajuste de la ecuación empírica puede llegarse a validar la curva de polarización, es importante destacar que este tipo de modelos no son útiles desde el punto de vista de diseño y optimización ya que se pierde totalmente la visión física del problema, y por lo tanto, es prácticamente imposible proponer mejoras.

Chrysovalantou Ziogou et al [60] realizaron un modelo donde se asume que todos los componentes están en fase gaseosa (incluida el agua generada en cátodo) y se modela la electroquímica de forma totalmente empírica. Sus resultados son validados experimentalmente y se realiza un análisis de sensibilidad variando la temperatura de operación. Otros autores como X. D. Xue et al [61] , I. Mohamed & N. Jekins [62] y Shaker Haji [63] también realizan aportaciones significativas a este tipo de modelos analíticos.

Mehrzad Shams et al [64] también optimizaron las condiciones de operación de la pila de combustible tipo PEM con el fin de maximizar sus prestaciones. Los autores concluyeron que las mejores condiciones de operación son alta estequiometría en cátodo y baja en ánodo. Por el contrario, las mejores prestaciones se obtuvieron operando con valores medios de estequiometría en cátodo y ánodo. Por último, los autores concluyen que siempre existe, para cada pila de combustible en particular, una combinación de estequiometría y humedad relativa en ánodo y cátodo que pueden proporcionar las mejores prestaciones posibles. Sin embargo, los autores no modelan la electroquímica de la pila de combustible y la expresión utilizada es puramente empírica.

Z. Dong et al [65] asumen que toda la pila de combustible tiene una temperatura constante (isoterma) y no se resuelve el transporte de especies. Además, para resolver las pérdidas por activación, los autores seleccionan un modelo empírico por lo que no se tienen en cuenta los fenómenos físicos de pérdidas por activación. Con estas hipótesis de partida, los autores optimizan las condiciones de operación tanto para una aplicación estacionaria como móvil. El modelo no fue validado experimentalmente por lo que se desconoce la validez de los resultados.

Daniel J.L Brett et al [66] analizaron el efecto de la temperatura con el fin de optimizar dicho parámetro. La conclusión que se obtiene es que la temperatura juega un papel crítico en la zona de alta densidad de corriente y baja temperatura de operación. Sin embargo, dicha combinación no es muy probable que se produzca ya que a alta densidad de corriente es cuando más energía se produce. Sin embargo, queda patente que la temperatura de operación juega un fundamental en las prestaciones de la pila de combustible y debe de tenerse en cuenta a la hora de

modelar un stack ya que al existir una distribución de temperatura, cada celda proporcionará un valor de tensión diferente.

Otra temática abordada mediante modelos analíticos es el cálculo de la distribución de caudales en stack. El modelado de la distribución de caudales es fundamental cuando se dispone de un stack ya que una buena distribución de caudales es beneficiosa para las prestaciones de la pila de combustible. En este aspecto, un modelo ampliamente utilizado en la literatura es el llamado "Flow Network Analysis". La utilización de este método es muy útil para determinar la distribución de flujo y de presiones de cada monocelda. De esta forma, se puede conocer el caudal de entrada de cada monocelda y analizar si se distribuye uniformemente. Diversos autores tales como Baschuk & Li [67], Ma et al [68] o Karimi et al [11] han desarrollado este tipo de modelos y lo han aplicado a stacks con diferente números de monoceldas. Otros autores como por ejemplo Park & Li [69] profundizan más en este tipo de modelos e incorporan además la transferencia de calor en el stack.

Finalmente, destacar el trabajo realizado por Frano Barbir [15] en el que dedica un capítulo de su libro "PEM Fuel Cell, Theory and Practice" al diseño de un stack donde se detalla las ecuaciones necesarias para la resolución de un stack de N celdas.

Las conclusiones obtenidas una vez revisado el arte de modelos analíticos son:

- Los modelos analíticos se presentan como una fuerte alternativa para el diseño de stack de pilas de combustible, pudiéndose modelar un gran número de celdas.
- Existe gran variedad de modelos analíticos y cada uno se centra en algún fenómeno en concreto. Sin embargo, no se encuentra en la literatura un modelo que incorpore los fenómenos de transporte (gaseoso y líquido), transferencia de calor (no isoterma) y electroquímicos simultáneamente a pesar del fuerte acoplamiento existente.
- Los modelos analíticos pueden utilizarse para optimizar las condiciones de operación de una pila de combustible.
- El tiempo computacional depende de las características del modelo pero se considera mucho más bajo en comparación con los modelos CFD.
- Existen modelos validados experimentalmente. Sin embargo, tan solo se valida un parámetro dependiendo de la aplicación del modelo (distribución de temperatura, curva de polarización, etc).

3.4.3 Conclusiones del estado del arte

Las principales conclusiones obtenidas tras la realización del estado del arte se resumen a continuación:

- Existen dos vertientes ampliamente utilizadas para modelar pilas de combustibles tipo PEM. Una vertiente trata de modelar mediante técnicas CFD y la otra mediante modelos analíticos.
- Los modelos CFD ofrecen una información muy detallada acerca de los fenómenos que ocurren en la pila de combustible y se presentan con una fuerte alternativa para el diseño de ciertos componentes como puede ser las placas bipolares. Sin embargo, su alto coste computacional, hace que esta herramienta no sea competitiva para modelar stacks o realizar análisis paramétricos para optimizar condiciones de operación.
- Los modelos analíticos ofrecen una información detallada acerca de los fenómenos que ocurren en la pila de combustible aunque no al mismo nivel que los modelos CFD. Sin embargo, su bajo coste computacional, hacen que los modelos analíticos puedan ser utilizados para modelar stacks y optimizar sus condiciones de funcionamiento.
- Los modelos CFD y analíticos son completamente complementarios. En un primer diseño se pueden seleccionar varias geometrías y analizar mediante técnicas CFD cuál es la mejor. Una vez seleccionada la geometría, se puede modelar un stack analíticamente con un número N de celdas y optimizar sus condiciones de operación con el fin de obtener el máximo rendimiento posible.
- La mayoría de los modelos CFD y analíticos encontrados en la literatura se centran en algún fenómeno en concreto. En este aspecto, los modelos existentes suelen perder la visión física de otros fenómenos que están acoplados con el fenómeno a analizar.
- A pesar de la necesidad de validar varias variables a la vez para esta tecnología en cuestión [26], en la literatura se encuentran escasos modelos que lo realicen. En este aspecto, cada modelo desarrollado tan solo varía el parámetro que se analiza (curva polarización, distribución de temperatura, cantidad de agua acumulada, distribución de densidades de corriente, etc) sin conocer si el resto de parámetros también se ajustan a la realidad.

Debido a que el objetivo de la presente Tesis Doctoral es el desarrollo de un modelo de pila de combustible tipo PEM que pueda ser utilizado tanto en monocelda como en stacks permitiendo la optimización de sus condiciones de operación, el modelo se ha realizado mediante métodos analíticos y no mediante técnicas CFD.

En este aspecto, se ha desarrollado un modelo analítico que resuelve de forma conjunta los principales fenómenos que ocurren en la pila de combustible tales como

la electroquímica, transferencia de calor y transporte de especie en estado gaseoso y líquido. Además, el modelo analítico se ha validado con tres variables de forma simultánea como son tensión, perfil de temperatura y cantidad de agua acumulada en GDL+MEA para garantizar la calidad de los resultados. Por lo tanto, el modelo analítico validado experimentalmente supone un avance con respecto al estado de arte actual en cuanto a que se dispone de una herramienta informática de bajo coste computacional que resuelve de forma rápida y precisa los diferentes fenómenos de la pila de combustible tipo PEM y permite optimizar las condiciones de operación con el objetivo de conseguir la máxima potencia posible tanto en monoceldas como en stacks.

4. Desarrollo del modelo analítico de pila de combustible tipo PEM

No se puede cambiar solo un parámetro en una pila de combustible, el cambio de un parámetro provoca variaciones en al menos dos, y al menos uno de ellos tiene el efecto contrario al que se espera

Franco Barbir, "Primera Ley de las pilas de combustible"

En la presente Tesis Doctoral se ha modelado los principales fenómenos que ocurren en una pila de combustible tipo PEM como son la electroquímica, transferencia de calor y transporte de especie en estado gaseoso y líquido. Además, el usuario puede elegir si resolver una monocelda o un stack formado por N celdas. Por este motivo, el modelo se ha realizado de forma analítica y no mediante técnicas CFD. Por otro lado, debido a que uno de los objetivos consiste en desarrollar un software capaz de optimizar los parámetros de operación de forma rápida, el modelo analítico desarrollado es unidimensional. Con modelos unidimensionales no es posible determinar gradientes en dirección longitudinal pero si en dirección normal a la misma. Además, la información extraída es fácil de analizar y el coste computacional es bajo, permitiendo la utilización de tablas paramétricas para resolver escenarios con diferentes condiciones de operación.

En particular, el modelo analítico desarrollado resuelve de forma conjunta los siguientes fenómenos:

- Balance de materia y presiones
- Electroquímica completa de la pila de combustible tipo PEM
- Balance de energía
- Transporte de especies (gas y líquido)

Además, para asegurarse que el modelo se ajuste a la realidad de la forma más próxima posible, se validarán un total de tres variables de forma simultánea. Las variables que se han seleccionado para validar son la curva de polarización, la distribución de temperatura y la cantidad de agua líquida acumulada en GDL+ MEA. De esta forma, se garantiza que el acoplamiento entre el balance de energía, la electroquímica y el transporte de especies se ha resuelto de forma correcta.

Para modelar una pila de combustible tipo PEM se utilizan una serie de datos de entrada que deben de ser proporcionados. A continuación, se detallan los parámetros de entrada del modelo analítico desarrollado:

- Geometría completa del Stack: Número de celdas y dimensiones de cada uno de los componentes utilizados.
- Conductividades térmicas de los materiales empleados.
- Conductividades eléctricas de los materiales empleados.
- Resistencia de contacto entre la placa bipolar y la GDL.
- Condiciones de operación del stack: Presión de operación, estequiometría en ánodo y cátodo, humedad relativa de los gases de entrada en ánodo y cátodo, temperatura de operación (indicando la posición del termopar en el stack) e intensidad de trabajo.
- Propiedades electroquímicas de la pila de combustible: Tensión a circuito abierto, densidad de corriente de referencia, coeficiente de transferencia de carga, energía de activación de cátodo y ánodo.

Algunos de los parámetros requeridos pueden ser complejos de determinar y pueden ser estimados, calculados experimentalmente o buscados en bibliografía. Durante el desarrollo del capítulo, se especificará como pueden obtenerse los datos necesarios.

Una vez introducidos todos los datos de entrada al modelo, las variables de salida son la resolución completa del campo de temperaturas, presiones y de concentraciones así como la curva de polarización del stack. Además de dichas variables que pueden denominarse primarias, el modelo proporciona otras variables de interés que dan una visión de las prestaciones de la pila de combustibles como son las pérdidas por activación, óhmicas y por concentración, la cantidad de agua acumulada en cada uno de los medios que forman la pila de combustible, la conductividad eléctrica de la membrana, velocidad media en los canales de la placa bipolar, etc.

De esta forma, es posible conocer las prestaciones de la pila de combustible al completo y evaluar por separado las diferentes pérdidas que existen en la pila de combustible con el fin de poder mejorar las prestaciones de la misma.

A continuación, se describen las ecuaciones utilizadas para resolver una pila de combustible tipo PEM que constituyen el núcleo del modelo. Las hipótesis realizadas se detallan a continuación:

- El modelo se ha desarrollado en régimen permanente.
- Las propiedades de los gases se han modelado como gas ideal.
- Se ha considerado equilibrio líquido-vapor para el agua.

- El transporte de gases se ha modelado acorde a la Ley de Fick.
- El transporte del agua líquida se ha modelado mediante presión capilar.
- El transporte de agua a través del Nafion se ha modelado como una combinación de transporte electro-osmótico y transporte por difusión.
- La conductividad térmica y eléctrica de la placa bipolar, GDL, MPL y CL se ha considerado constante para todo el rango de temperatura utilizado (50-60°C).
- Solo se han considerado los mecanismos de transferencia de calor de conducción y convección. La transferencia por radiación se ha despreciado.
- La temperatura de los reactantes y los productos se asumen que están a la misma temperatura del componente por donde fluyen (Placa bipolar, GDL, MPL, CL o MEM)
- Todas las celdas que forman el stack son idénticas.

4.1 Balance de materia y presiones (Hydraulic Flow Network)

La distribución de caudales y presiones en ánodo y cátodo están fuertemente acoplados en la operación de un stack y tienen que ser resueltos simultáneamente. Para la resolución conjunta se ha utilizado lo que comúnmente se conoce como "Hydraulic Network" o red hidráulica por su traducción al español [67], [68], [70], [69], [71]. En la Figura 15 se representa la nomenclatura utilizada para la resolución del balance de materia y presión en cada una de las celdas del stack donde:

- $\dot{m}_{cell,in}^i$: Flujo másico a la entrada de la celda "i" (kg/s)
- $\dot{m}_{cell,out}^i$: Flujo másico a la salida de la celda "i" (kg/s)
- \dot{m}_{top}^i : Flujo másico en el manifold de entrada en la celda "i" (kg/s)
- \dot{m}_{bot}^i : Flujo másico en el manifold de salida en la celda "i" (kg/s)
- \dot{m}_r : Flujo másico consumido según Ley de Faraday (kg/s)
- ΔP_{cell}^i : Pérdida de carga en la celda "i" (Pa)
- ΔP_{top}^i : Pérdida de carga en el manifold de entrada en la celda "i" (Pa)
- ΔP_{bot}^i : Pérdida de carga en el manifold de salida en la celda "i" (Pa)

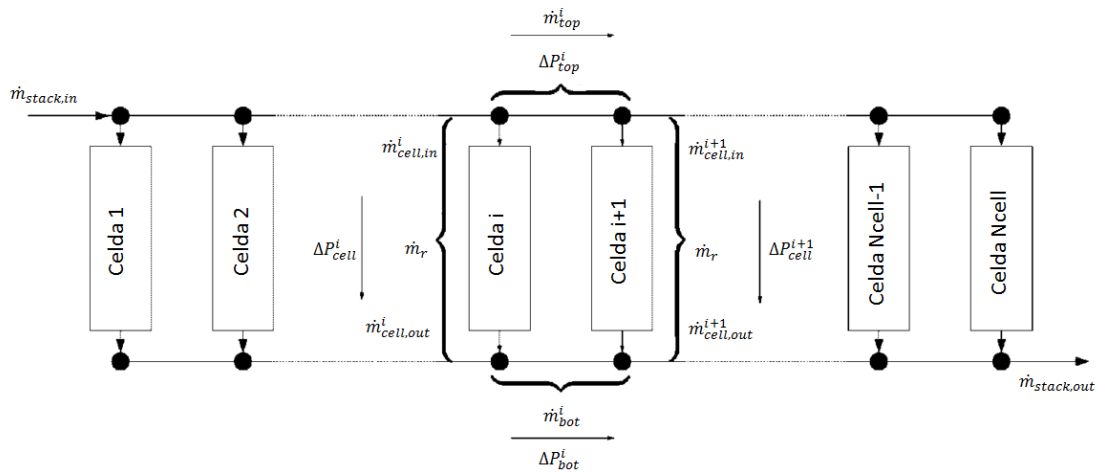


Figura 15. Esquema de la configuración del Stack

Las ecuaciones para la resolución del balance de materia en el stack se especifican en la Ec 4, Ec 5, Ec 6 y Ec 7.

$$\dot{m}_{stack,in} = \sum_{j=1}^{Ncell} \dot{m}_{cell,in}^j \quad \text{Ec 4}$$

$$\dot{m}_{top}^i = \dot{m}_{stack,in} - \sum_{j=1}^i \dot{m}_{cell,in}^j \quad \text{Ec 5}$$

$$\dot{m}_{bot}^i = \sum_{j=1}^i \dot{m}_{cell,out}^j \quad \text{Ec 6}$$

$$\dot{m}_{cell,in}^j = \dot{m}_{cell,out}^j + \dot{m}_r \quad \text{Ec 7}$$

Cada una de las ecuaciones utilizadas desde la Ec 4 a la Ec 7 tienen que ser resueltas tanto en ánodo como en cátodo donde \dot{m}_r es el caudal consumido y producido en ánodo y cátodo. En el caso del ánodo se consume H_2 mientras que en el caso del cátodo se consume O_2 y se produce H_2O . En la Ec 8 se especifican los caudales consumidos en ánodo y cátodo donde A_{cell} es el área específica de la celda (m^2), i es la densidad de corriente (A/m^2), F es la constante de Faraday (C/mol) y M_i es el peso molecular (g/mol).

$$\dot{m}_r = \begin{cases} \frac{iA_{cell}}{2F} M_{H_2} & \text{En ánodo} \\ \frac{iA_{cell}}{4F} M_{O_2} - \frac{iA_{cell}}{2F} M_{H_2O} & \text{En cátodo} \end{cases} \quad \text{Ec 8}$$

El balance de presiones también debe de resolverse tanto en ánodo como en cátodo. Para dos celdas que están unidas tal y como se muestra en la Figura 15 , el balance de presiones se formula según la Ec 9:

$$\Delta P_{cell}^j - \Delta P_{top}^j - \Delta P_{cell}^{j+1} + \Delta P_{bot}^j = 0 \quad \text{Ec 9}$$

De esta forma, para la resolución del balance de presión en ánodo y cátodo, es necesario calcular la pérdida de carga tanto en la celda en cuestión como en los manifold de entrada de reactivos y salida de producto. A continuación se especifica el cálculo para cada uno de los términos descrito en la Ec 9.

De forma general, la pérdida de carga se calcula tal y como se muestra en Ec 10:

$$\Delta P = \Delta P_m + \Delta P_f \quad \text{Ec 10}$$

Donde ΔP_m es la pérdida de carga debido a la variación de caudal y ΔP_f es la pérdida de carga debido a la fricción con las paredes.

ΔP_m es cero en los manifolds ya que el caudal no varía, sin embargo, en la celda sí cambia debido a las reacciones que se producen (Ec 11).

$$\Delta P_m = \frac{1}{A_{paso}} (\dot{m}_{out} v_{out} - \dot{m}_{in} v_{in}) \quad \text{Ec 11}$$

Donde A_{paso} es la sección de paso del conducto (m^2), $\dot{m}_{in,out}$ es el caudal de entrada o salida de la celda en cuestión (kg/s) y $v_{in,out}$ es la velocidad de entrada o salida de la celda (m/s).

Para el cálculo ΔP_f se ha utilizado la expresión mostrada en la Ec 12 [71]

$$\Delta P_f = \frac{2C_f L_i \rho_{ave} (v_{ave})^2}{\theta_h^i} \quad \text{Ec 12}$$

Donde L_i es la longitud que recorre el fluido en el conducto (m), ρ_{ave} es la densidad media en el conducto (kg/m^3), v_{ave} es la velocidad media en el conducto (m/s), θ_h^i es el diámetro hidráulico del conducto (m) y C_f es el coeficiente de fricción que se calcula a partir del número de Reynolds tal y como se muestra en la Ec 13 [67].

$$C_f = \begin{cases} 16(Re_{\theta_h})^{-1} & \text{if } Re_{\theta_h} \leq 2000 \\ 0,079(Re_{\theta_h})^{-1/4} & \text{if } Re_{\theta_h} \geq 4000 \end{cases} \quad \text{Ec 13}$$

Destacar que para la resolución conjunta del campo de presiones y materia es necesario utilizar métodos iterativos debido al fuerte acoplamiento existente ya que un cambio en el caudal se verá reflejado en la presión y viceversa.

4.2 Electroquímica de la pila de combustible tipo PEM

Para el modelado de la pila de combustible es necesario resolver la electroquímica individual [72] de cada una de las monoceldas de forma que:

$$V_{stack} = \sum_{i=1}^{N_{cell}} V_i \quad \text{Ec 14}$$

Multitud de autores realizan la hipótesis de cada una de las celdas proporcionan la misma tensión [30], [73]. De esta forma, la resolución de un stack completo se simplifica al cálculo de una sola monocelda tal y como se muestra en la Ec 15.

$$V_{stack} = N_{cell} * V_{monocelda} \quad \text{Ec 15}$$

En esta Tesis Doctoral se ha resuelto la electroquímica de cada una de las monoceldas debido a que las prestaciones de cada celda son diferentes debido principalmente a [74]:

- Distribución de temperatura no es uniforme en un stack. La temperatura de operación es una de los parámetros que más afecta a las prestaciones de la pila de combustible ya que influye directamente en la electroquímica (pérdidas por activación, óhmicas y concentración), en la gestión del agua y en el transporte de especies. De esta forma, las prestaciones de cada monocelda serán diferentes en función de la temperatura de cada monocelda.
- Distribución de caudales no uniforme en cada una de las celdas. A cada una de las celdas potencialmente puede llegar un caudal diferente por ánodo y cátodo por lo que las concentraciones de O₂ y H₂ difieren de una celda a otra repercutiendo en las prestaciones del stack.

De esta forma, la tensión que proporciona una monocelda puede modelarse según la Ec 16.

$$V_{cell} = V_{ca} - V_{act,anodo} - V_{act,catodo} - V_{ohmicas} - V_{con,anodo} - V_{con,catodo} \quad \text{Ec 16}$$

Donde:

- V_{cell}: Voltaje de la monocelda (V)
- V_{ca}: Voltaje a circuito abierto (V)
- V_{act}: Pérdidas por activación en ánodo y cátodo (V)
- V_{ohmicas}: Pérdidas óhmicas (V)
- V_{con}: Pérdidas por concentración en ánodo y cátodo (V)

A continuación se desarrollan cada uno de los términos de la Ec 16.

4.2.1 Voltaje a circuito abierto y potencial de Nerst

El voltaje a circuito abierto es un parámetro puramente experimental que no puede ser calculado de forma analítica. Sin embargo, diversidad de autores [12], [75] utilizan el potencial de Nerst como estimación del valor del voltaje a circuito abierto.

El potencial de Nerst representa el máximo valor de tensión que podría obtenerse de la celda en cuestión. La ecuación de Nerst para la reacción que se produce en una pila de combustible tipo PEM (ver Ec 3) se adjunta en la Ec 17 [12], [15].

$$E^{\circ}(T, P) = \frac{-\Delta G^{\circ}(T)}{nF} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{\left(\frac{y_{H_2} P_{anodo}}{P^{\circ}} \right) \left(\frac{y_{O_2} P_{catodo}}{P^{\circ}} \right)^{\frac{1}{2}}}{\left(\frac{y_{H_2O} P_{catodo}}{P_{sat}(T)} \right)} \right) \quad \text{Ec 17}$$

Donde:

- $E^{\circ}(T, P)$: Potencial de Nerst (V)
- $\Delta G^{\circ}(T)$: Variación de la función de Gibbs (J)
- n : Número de electrones transferidos (En este caso es 2)
- F : Constante de Faraday ($F=96486$ A.s/mol)
- R : Constante de los gases ideales ($R=8.314$ J/(mol K))
- y_i : Fracción molar de la especie i
- P_i : Presión en ánodo o cátodo (Pa)
- P° : Presión de referencia (101325 Pa)
- $P_{saturación}(T)$: Presión de saturación del agua a la temperatura T . La expresión utilizada se muestra en la Ec 18.

$$P_{sat}(T)(Pa) = -2846.4 + 411.24xT(^{\circ}C) - 10.554xT(^{\circ}C)^2 + 0.16636xT(^{\circ}C)^3 \quad \text{Ec 18}$$

La expresión del potencial de Nerst es válida bajo la hipótesis de que los gases se comportan ideales y solo depende de las condiciones de operación de la pila de combustible. Además, el potencial de Nerst siempre es mayor que el voltaje a circuito abierto debido principalmente al crossover de los reactantes, a cortocircuitos eléctricos en la pila de combustible y a la posible oxidación del platino en el lado del cátodo [12], [76]. El crossover se define como parte de los reactantes que atraviesa la membrana y no se utiliza en la reacción, siendo inversamente proporcional al espesor de la membrana [12]. Valores típicos del potencial de Nerst son del orden de 1.15-1.23 V mientras que valores típicos del voltaje a circuito abierto son del orden de 0.9 a 1.05 V [77].

4.2.2 Modelo de pérdidas por activación (Ecuación de Butler-Volmer y simplificación de Tafel)

Las pérdidas por activación dominan a bajas densidades de corriente y representan el sobrepotencial requerido para superar la energía de activación de la reacción electroquímica, es decir, la energía necesaria para iniciar la reacción. Esta región es fácilmente reconocible ya que se produce una caída exponencial de la tensión. Los factores que influyen en las pérdidas por activación se enumeran a continuación [12]:

- 1- *Mecanismo de reacción*: Como norma general, mecanismos de reacción más complejos requieren más energía de activación. En el caso de una pila de combustible tipo PEM, la reacción controlante es la reducción del oxígeno en cátodo ya que es la que más energía necesita.
- 2- *Catalizador*: La elección del catalizador es importante debido a que puede minimizar las pérdidas por activación. No existe un catalizador idóneo para cada reacción debido a que también depende de las condiciones de operación. Por ejemplo, un catalizador muy bueno para bajas temperaturas puede ser malo para altas temperaturas. Por lo tanto, es necesario seleccionar el catalizador de acorde a la reacción electroquímica y las condiciones de operación.
- 3- *Condiciones de operación*: La temperatura es la variable que más afecta a las pérdidas por activación. A mayor temperatura, se necesita menos energía de activación. Otras variables como la presión y la humedad relativa también afectan aunque en menor medida.
- 4- *Envenenamiento*: La presencia de impurezas en el catalizador aumenta la energía de activación disminuyendo las prestaciones de la pila de combustible. En este aspecto, por ejemplo, el CO disminuye notablemente la eficiencia de la pila de combustible tipo PEM.
- 5- *Concentración de las especies*: La concentración de especies está relacionada con el potencial de Nerst (máxima tensión a circuito abierto que se podría obtener) y con la cinética de reacción.
- 6- *Estado del catalizador*: La edad y el número de ciclos al que ha sido sometido el catalizador influye en las prestaciones del mismo.

Las pérdidas por activación suelen modelarse mediante la ecuación de Butler-Volmer [12]. La expresión general de la ecuación de Butler-Volmer se muestra en la Ec 19 y Ec 20 correspondiente a la expresión de ánodo y cátodo respectivamente:

$$i_{cell} = i_{o,a} \left[\exp\left(\frac{\alpha_a F}{RT} V_{act,a}\right) - \exp\left(\frac{\alpha_c F}{RT} V_{act,a}\right) \right] \quad \text{Ec 19}$$

$$i_{cell} = i_{o,c} \left[\exp\left(\frac{\alpha_a F}{RT} V_{act,c}\right) - \exp\left(\frac{\alpha_c F}{RT} V_{act,c}\right) \right] \quad \text{Ec 20}$$

Donde:

- i_{cell} : Densidad de corriente de la celda (A/m^2)
- $i_{o,i}$: Densidad de corriente de intercambio en ánodo y cátodo (A/m^2)
- α_i : Coeficiente de transferencia de carga en ánodo y cátodo (Adimensional)
- F : Constante de Faraday ($F=96486 A.s/mol$)
- R : Constante de los gases ideales ($R=8.314 J/(mol K)$)
- T : Temperatura (K)
- $V_{act,i}$: Pérdidas por activación en ánodo y cátodo (V)

Para el cálculo de los coeficientes de transferencia de carga se conoce que $\alpha_{ánodo} + \alpha_{cátodo} = n$, siendo n el número de electrones transferidos en la etapa de reacción elemental. Para determinar los valores típicos de los coeficientes de transferencia de carga se ha realizado una búsqueda bibliográfica que se resume a continuación. El valor de $\alpha_{cátodo}$ varía entre 1 y 2 según Mench [12], siendo un número no entero. Larminie and Dicks [17] da valores de $\alpha_a=0.5$ y $\alpha_c=0.1$. Newman [78] especifica que tanto α_a como α_c oscilan en un rango comprendido entre 0.2 y 2. A. Min et al [79] utiliza valores de $\alpha_a=0.5$ y $\alpha_c=0.5$ aunque realiza un análisis paramétrico de la curva de polarización variando los valores de α_a entre 0.25 y 1 y α_c entre 0.2 y 0.9375. A Iranzo [16] calcula el valor de α_c experimentalmente obteniendo un valor de 1. Un factor determinante es que la influencia de α_c es mayor que α_a en la curva de polarización [79] ya que la reacción catódica es más lenta que la anódica [14] (del orden de 6 órdenes de magnitud). En esta Tesis Doctoral se han seleccionado valores de $\alpha_c = \alpha_a = 1$ acorde A Iranzo debido a que se trata de la misma pila de combustible [16].

Una simplificación de la Ecuación de Butler-Volmer es la llamada aproximación de Tafel. Para la reacción anódica con $V_{act,a}$ positivo, $e^{\frac{\alpha_a F V_a}{RT}}$ aumentará exponencialmente mientras que $e^{\frac{-\alpha_c F V_a}{RT}}$ será una función creciente, mientras que para la reacción catódica con $V_{a,c}$ negativo, $e^{\frac{-\alpha_c F V_c}{RT}}$ crecerá exponencialmente mientras que $-e^{\frac{\alpha_a F V_c}{RT}}$ será una función decreciente. Las expresiones de la aproximación de Tafel se muestran en la Ec 21 y Ec 22 [12], [15].

$$V_{act,a} = \frac{RT}{\alpha_a F} \ln \left(\frac{i}{i_{0,a}} \right) \quad \text{Ec 21}$$

$$V_{act,c} = \frac{RT}{\alpha_c F} \ln \left(\frac{i}{i_{0,c}} \right) \quad \text{Ec 22}$$

La aproximación de Tafel es muy utilizada por la comunidad científica para modelar la zona de pérdidas por activación. Autores como Springer [80], J. Stumper [81] o B. Zhou [55] utilizan la aproximación de Tafel debido a que se simplifica la convergencia en los modelos analíticos. Además, programas comerciales con módulos específicos para el modelado de pilas de combustible tipo PEM como Fluent, utilizan la

aproximación de Tafel en caso de no especificarse lo contrario [82]. En cuanto al error cometido utilizando la simplificación de Tafel en lugar de la ecuación de Butler-Volmer, M. Mench [12] define un ratio a partir del cual el error es despreciable al utilizar ambas expresiones. El ratio definido se muestra en la Ec 23.

$$x = \frac{\alpha F V_{act}}{RT} > 1.2 \quad \text{Ec 23}$$

Para las condiciones de temperatura de operación más desfavorables de la pila de combustible tipo PEM ($T=100^\circ\text{C}$) se obtiene que para $V_{act} > 0.038$ V el error cometido al utilizar la aproximación de Tafel es despreciable. Valores de pérdidas por activación del orden de 0.038 V se alcanzarían para intensidad de corriente del orden de mA mientras que en la práctica no suelen operarse las pilas de combustible tipo PEM por debajo de 0.5 V. Por lo tanto, debido a su simplicidad y su extendido uso, en la presente Tesis Doctoral se ha implementado la aproximación de Tafel para modelar las pérdidas por activación.

Una de las variables que es necesaria calcular para la resolución de las pérdidas por activación es la densidad de corriente de intercambio en ánodo y cátodo. Dicha variable se calcula a partir de la intensidad de referencia, la concentración de H_2 en ánodo y O_2 en cátodo y de la energía de activación en ánodo y cátodo según la Ec 24 [12], [15].

$$i_{o,i} = i_{ref,i} \left(\frac{C_{i,GDL-CL}}{C_{ref,i}} \right)^{\gamma_i} \exp\left(-\frac{E_{a,i}}{RT_{MEA}} \left(1 - \frac{T_{MEA}}{T_{ref}}\right)\right) \quad \text{Ec 24}$$

Donde $i_{ref,i}$ (A/m^2) es la densidad de corriente de referencia en ánodo o cátodo, $C_{i,GDL-CL}$ (mol/m^3) es la concentración de O_2 o H_2 en el catalizador de ánodo o cátodo, C_{ref} (mol/m^3) es la concentración de referencia, γ_i es el orden de reacción en ánodo y cátodo, $E_{a,i}$ es la energía de activación en ánodo y cátodo (J/mol), R es la constante de los gases ideales ($R=8.314 \text{ J}/(\text{mol K})$) y T_{MEA} es la temperatura de la membrana (K).

Los valores de la densidad de corriente de referencia en ánodo y cátodo se han seleccionado idénticos a los seleccionados por A. Iranzo [16] al tratarse de la misma pila de combustible, siendo estos los parámetros de ajuste de su modelo desarrollado. Los valores de la densidad de corriente de referencia en ánodo y cátodo son de $1680 \text{ A}/\text{m}^2$ y $4.48 \text{ A}/\text{m}^2$ respectivamente. Recordar que la que la cinética controlante de la reacción es la catódica por lo que la densidad de corriente de referencia en ánodo tendrá que ser varios ordenes de magnitud superior.

A continuación en la Tabla 2 se especifican todos los valores utilizados para resolver la aproximación de Tafel que permiten calcular la zona de pérdidas por activación de la curva de polarización

Parámetros	Valor	Fuente
Coef. Transferencia de carga en ánodo ($\alpha_{\text{ánodo}}$)	1	[16]
Coef. Transferencia de carga en cátodo ($\alpha_{\text{cátodo}}$)	1	[16]
Densidad de corriente de referencia en ánodo ($i_{o,\text{ánodo}}$)	1680 (A/cm ²)	[16]
Densidad de corriente de referencia en cátodo ($i_{o,\text{cátodo}}$)	4.48 (A/cm ²)	[16]
Orden de reacción en cátodo ($\gamma_{\text{cátodo}}$)	1	[12]
Orden de reacción en ánodo ($\gamma_{\text{ánodo}}$)	1	[12]
Energía activación ánodo (J/mol)	18000	[83]
Energía activación cátodo (J/mol)	67000	[21] [83]
Concentración de O₂ de referencia en cátodo ($C_{\text{ref,cátodo}}$)	(mol/m ³)	*
Concentración de H₂ de referencia en ánodo ($C_{\text{ref,ánodo}}$)	(mol/m ³)	*

Tabla 2. Valores usado para la resolución de la ecuación de Tafel

*La concentración de O₂/H₂ de referencia se calcula como los moles de H₂/O₂ dividido entre los m³ de caudal total en la corriente de alimentación según las condiciones de operación.

4.2.3 Modelo de pérdidas óhmicas

Las pérdidas óhmicas predominan para densidades de corriente moderadas y son proporcionales a la densidad de corriente. El fenómeno que predomina son las pérdidas óhmicas internas en el interior de la pila de combustible.

Los factores que influyen en esta región son 3 [12]:

- 1- *Conductividad del material*: Como regla general, se busca que la membrana y los catalizadores tengan la mayor conductividad iónica posible mientras que el resto de componentes (placa bipolar, GDL y también los catalizadores) se busca una mayor conductividad eléctrica posible.
- 2- *Espesor del material*: Las pérdidas óhmicas son directamente proporcionales a la longitud que recorre la intensidad. Por lo tanto, siempre se busca materiales con espesores lo menores posible.
- 3- *Resistencia de contacto*: La resistencia de contacto entre la placa bipolar y la GDL se debe al contacto imperfecto entre las dos superficies. La resistencia de contacto es función de la presión de apriete, del material, de la rugosidad y de la relación área de canal/ costilla de la placa bipolar.

Para la modelización de las pérdidas óhmicas se ha utilizado la Ley de Ohm tal y como se muestra en la Ec 25 .

$$V_{\text{ohmicas}} = i * \left(2 * \frac{t_{BP}}{\sigma_{BP}} + 2 * \frac{t_{GDL}}{\sigma_{GDL}} + 2 * \frac{t_{CL}}{\sigma_{CL}} + \frac{t_{Membrane}}{\sigma_{Membrane}} + 2 * R_{\text{contacto}} \right) \quad \text{Ec 25}$$

Donde:

- t_{BP} , t_{GDL} , t_{CL} y $t_{Membrane}$: Espesor de la placa bipolar, GDL, catalizador y membrana respectivamente (m).
- σ_{BP} , σ_{GDL} , σ_{CL} y $\sigma_{Membrane}$: Conductividad eléctrica de la placa bipolar, GDL, catalizador y membrana respectivamente ($\Omega^{-1}m^{-1}$).
- R_{contacto} : Resistencia de contacto placa bipolar-GDL (Ωm^2)
- i : Densidad de corriente (A/m^2)

Los valores de conductividades eléctricas y espesores para la placa bipolar, GDL y catalizadores son relativamente fáciles de obtener ya que pueden ser proporcionados por los fabricantes. Sin embargo, la conductividad eléctrica de la membrana y la resistencia de contacto son más complejos de estimar.

La dificultad para determinar la conductividad eléctrica de la membrana es su dependencia con el contenido de agua. Según Springer [80] la conductividad de la membrana puede calcularse según la Ec 26.

$$\sigma_{Mem} = \exp\left(1268 * \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T_{Mem}}\right)\right) * (0.005193 * \lambda - 0.00326)$$

Donde:

- σ_{Mem} : Conductividad eléctrica en la membrana ($\Omega^{-1}m^{-1}$)
- T_{Mem} : Temperatura de la membrana (K).
- λ : Contenido de agua en la membrana de Nafion (-).

El cálculo del contenido de agua en Nafion se especifica detalladamente en la sección 4.4.2 donde se resuelve el problema del transporte del agua en la pila de combustible tipo PEM.

Por último, se especifica el cálculo de la resistencia de contacto entre la placa bipolar y la GDL, parámetro que hasta la fecha no son muchos los autores que lo han tratado y sin embargo la influencia de la misma es elevada siendo la resistencia eléctrica que incorpora del mismo orden que la de los materiales empleados. Uno de los autores que realiza una comparación entre un modelo con y sin resistencia de contacto es el realizado por M .H Akbari [84] donde se aprecia notablemente la influencia de la misma.

La resistencia de contacto depende principalmente del par de apriete que se realice de la monocelda o Stack. El apriete debe de hacerse lo suficientemente fuerte para que no existan fugas en ánodo y cátodo y proporcionen un buen contacto eléctrico pero lo suficientemente suave como para que la *GDL* no se introduzca dentro de los canales de la placa bipolar disminuyendo la sección de paso de los canales. La resistencia de contacto puede determinarse experimentalmente como se muestra en el Capítulo 4 de F. Barbir [15] o analíticamente como es el caso de Z. Wu [85],[86] y L. Zhang [87].

Para el cálculo de la resistencia de contacto en este trabajo se ha utilizado la correlación de L. Zhang [87]. Con un apriete de 11 Nm (medida experimental mediante el uso de una llave dinamométrica) se ha obtenido una resistencia de contacto placa bipolar-GDL de $9.57 \cdot 10^{-7} \Omega m^2$, siendo valores típicos según L. Zhang de entre $4 \cdot 10^{-7}$ y $11 \cdot 10^{-7} \Omega m^2$.

4.2.4 Modelo de pérdidas por concentración

Las pérdidas por concentración se producen especialmente a altas densidades de corriente. En esta zona, la tensión cae bruscamente debido a que la reacción demanda mayor cantidad de oxígeno y la generación de agua líquida es abundante y bloquea los poros de la GDL evitando que el oxígeno alcance los centros activos en cátodo. Por lo tanto, el efecto de las pérdidas por concentración empieza a ser apreciable cuando el caudal requerido por la pila de combustible es mayor que el transportado. Los factores que influyen en las pérdidas por concentración se especifican a continuación [12], [15]:

- 1- *Difusión limitante de la fase gaseosa*: La difusión de los reactivos en la fase gaseosa está limitada a un valor determinado. La máxima cantidad de reactivos que se puede transportar desde la placa bipolar hasta la membrana dependerá del coeficiente de difusión del gas en el medio, existiendo un valor para el cual no se podrá transportar más materia a pesar de que la pila de combustible lo requiera.
- 2- *Acumulación de la fase líquida y bloqueo de poros*: La acumulación de agua en la GDL puede bloquear los poros impidiendo que los reactivos lleguen al catalizador. A este fenómeno normalmente se le conoce como "flooding" (encharcamiento).
- 3- *Acumulación de gases inertes*: Ocurre cuando el cátodo es alimentado por aire. En este caso, la fracción molar de nitrógeno aumenta, pudiéndose formar una capa de gas que perjudica la difusión.

Las pérdidas por concentración se modelan acorde a la Ec 27 y Ec 28 [12], [15].

$$V_{\text{con,a}} = -\frac{RT_{\text{Mem}}}{n_a F} * \ln\left(1 - \frac{i}{i_{\text{lim,a}}}\right) \quad \text{Ec 27}$$

$$V_{\text{con,c}} = -\frac{RT_{\text{Mem}}}{n_c F} * \ln\left(1 - \frac{i}{i_{\text{lim,c}}}\right) \quad \text{Ec 28}$$

Donde:

- R: Constante universal de los gases (J/(mol K))
- T: Temperatura de la membrana (K)
- n_i : Número de electrones transferidos (2 para el caso de ánodo y 4 para el caso de cátodo)
- i : Densidad de corriente (A/m²)
- $i_{\text{lim},i}$: Densidad de corriente limitante ("Limiting Current Density") (A/m²).

La densidad de corriente limitante se define como el valor de la densidad de corriente cuando la tensión de la pila de combustible es cero tal y como se muestra en la Figura 16 [12],[15].

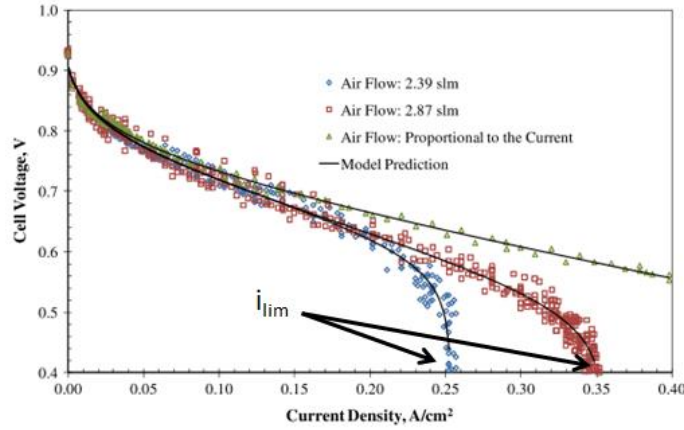


Figura 16. Densidad de corriente limitante [63]

Analíticamente también es posible determinar dicho parámetro de forma aproximada ya que es el valor de densidad de corriente que provoca que la concentración de oxígeno en cátodo o hidrógeno en ánodo sea 0 en el catalizador. El cálculo puede realizarse aplicando la Ley de Fick en cátodo y ánodo tal y como se muestra en la Ec 29 [12].

$$\dot{n}_{o_2/h_2} = - \frac{D_{eff,CL,a/c} * (C_{O_2/H_2,GDL-CL} - C_{O_2/H_2,CL-Mem})}{t_{CL,a/c}} \quad \text{Ec 29}$$

Donde:

- \dot{n}_{O_2/H_2} : Flujo molar por unidad de área de oxígeno/hidrógeno ($\text{mol}/(\text{s} \cdot \text{m}^2)$)
- $D_{eff,CL,a/c}$: Coeficiente de difusión efectivo del cátodo/ánodo (Ver cálculo en Anexo 11.1) (m^2/s)
- $C_{O_2/H_2,i-j}$: Concentración de oxígeno/hidrógeno en la interface del medio i-j (mol/m^3)
- $t_{CL,a/c}$: Espesor del cátodo/ánodo (m)

Sustituyendo el flujo molar de O_2/H_2 por unidad de área por la Ley de Faraday y sabiendo que la concentración en el catalizador de O_2/H_2 es cero cuando se alcanza la densidad de corriente limitante se obtiene la Ec 30.

$$i_{lim,a/c} = \frac{2 * F * D_{eff,CL,a/c} * C_{O_2/H_2,GDL-CL}}{t_{CL,a/c}}$$

Ec 30

Es importante destacar que la densidad de corriente limitante depende fuertemente de las condiciones de operación de la pila de combustible y que tiene más peso en cátodo que en ánodo ya que el agua generada en cátodo a altas densidades de corriente bloquea los centros activos y los poros de la GDL provocando que el oxígeno no entre en contacto con el catalizador ($C_{O_2,CL-Mem}=0$) y no se lleve a cabo la reacción catódica de oxidación.

Otro aspecto importante a destacar es la importancia de resolver de forma correcta y precisa el transporte de especies en la pila de combustible ya que se requiere del cálculo de las concentraciones de oxígeno e hidrógeno en cada una de las capas que forma la pila de combustible tipo PEM para calcular la intensidad de corriente limitante.

En cuanto a la forma de la curva de las pérdidas por concentración, cabe destacar la complejidad de modelarla de forma precisa debido a que la superficie porosa de los electrodos provoca que las condiciones de carga no sean uniformes, con lo que la tensión no cae bruscamente sino de manera progresiva. Para que la caída de tensión fuera brusca, la densidad de corriente debería ser uniforme a lo largo de toda la superficie del electrodo, situación que se aleja bastante de la realidad, ya que unas zonas del electrodo alcanzan la corriente límite antes que otras [88]. En la Figura 17 se muestra a modo de ejemplo las diferencias entre las pérdidas por concentración obtenidas de forma experimental y calculada analíticamente utilizando la Ec 27 y Ec 28.

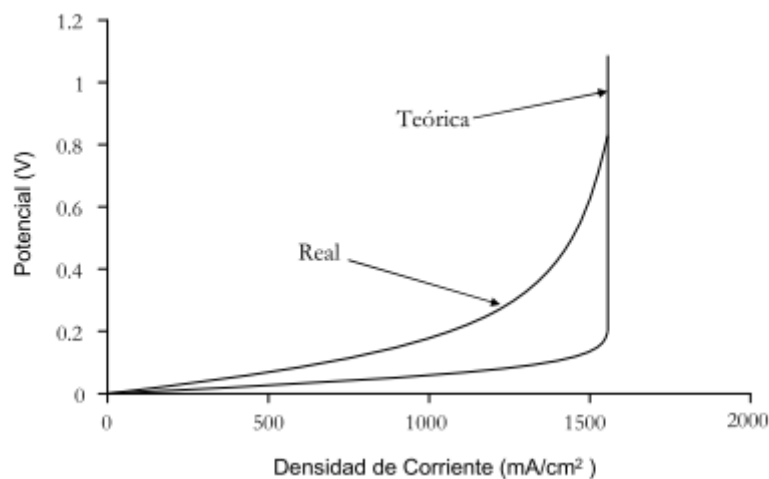


Figura 17. Diferencias de las pérdidas por concentración obtenidas de forma experimental y calculadas analíticamente [88]

4.3 Balance de energía de una la pila de combustible tipo PEM

Para la resolución del balance de Energía de la pila de combustible tipo PEM se han tenido en cuenta los mecanismos de transmisión de calor por conducción y convección y se han despreciado los mecanismos de radiación ya que la temperatura de operación de las pilas de combustible tipo PEM es siempre inferior a 80°C con el fin de no degradar la membrana.

Para la resolución del balance de energía se han resuelto las ecuaciones de Fourier y convección en cada uno de los elementos que componen la pila de combustible. En la Figura 18 se muestra un esquema general de los elementos que componen un stack compuesto por N celdas.

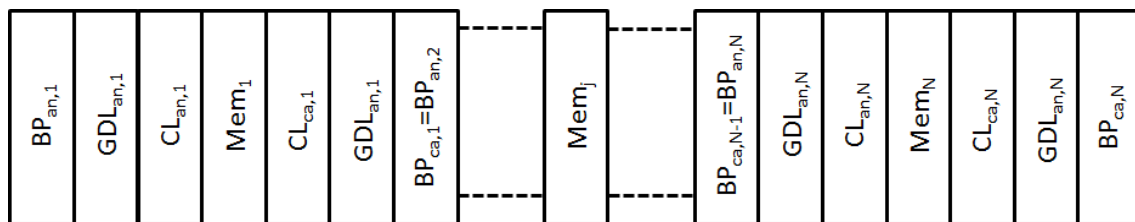


Figura 18. Esquema general de los elementos que componen un stack de N celdas

Para la resolución del balance de energía es necesario conocer el calor generado por cada una de las celdas ya que la reacción es exotérmica. Además, es importante notar que las celdas situadas en los extremos tienen más área en contacto con el aire exterior que el resto, por lo que su refrigeración con el ambiente es mayor.

El calor generado por cada una de las celdas en el cátodo puede calcularse como la diferencia de potencia entre la tensión máxima que proporcionaría cada celda y el valor real de la tensión [12], [15]. La expresión se muestra en la Ec 31:

$$Q_i = I * (V_{ca,i} - V_{cell,i}) \quad \text{Ec 31}$$

Donde:

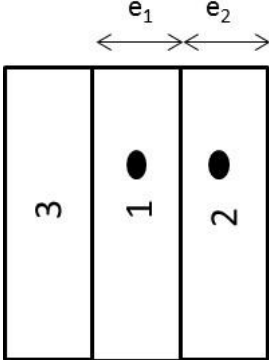
- Q_i : Calor generado en cátodo de la celda ``i`` (W)
- I : Corriente a través del stack o celda (A)
- $V_{ca,i}$: Voltaje a circuito abierto de la celda ``i`` (V)
- $V_{cell,i}$: Voltaje de la celda ``i`` (V)

Una vez conocido el calor generado en el cátodo de cada celda, ya se pueden plantear las ecuaciones de transferencia de calor para cada uno de los elementos que componen el stack. A continuación, con el fin de mejorar la comprensión de las ecuaciones que se van a desarrollar, se detallan en primer lugar las variables que intervienen en el cálculo del balance energético tales como las áreas de intercambio,

conductividades térmicas de cada uno de los materiales, espesores de las capas que forman la pila de combustible, coeficiente de convección y temperatura ambiente:

- $A_{lat,i}$: Área lateral del elemento "i" (BP,GDL,CL o Membrana)(m²). Se define como el espesor multiplicado por el perímetro del elemento "i".
- $A_{trasn,BP}$: Área transversal de la placa bipolar(m²).
- A_{cell} : Área transversal de la membrana (m²)
- t_i : espesor del elemento "i" (W/(mK))
- K_i : Conductividad térmica del elemento "i" (W/(mK))
- h_c : Coeficiente de película entre la pila de combustible y el ambiente (W/(m²K))
- T_{amb} : Temperatura ambiente (K)

Por último, para simplificar las ecuaciones de transferencia de calor por conducción, se ha utilizado la analogía eléctrica según se muestra en la Figura 19 [89]



$$Q_{cond1-2} = \left(\frac{K_1}{e_1/2} + \frac{K_2}{e_2/2} \right) * A * (T_1 - T_2) = \frac{(T_1 - T_2)}{R_{1-2}}$$

Donde $\frac{1}{R_{1-2}} = \frac{1}{\left(\frac{K_1}{e_1/2} + \frac{K_2}{e_2/2} \right) * A}$

Figura 19. Simplificación de las ecuaciones de conducción según analogía eléctrica

De forma similar, se definen las resistencias Mem-CL, CL-GDL y GDL-BP según Ec 32, Ec 33 y Ec 34 respectivamente [89]:

$$R_{Mem-CL} = \frac{t_{Mem}/2}{A * K_{Mem}} + \frac{t_{CL}/2}{A * K_{CL}} \quad \text{Ec 32}$$

$$R_{CL-GDL} = \frac{t_{CL}/2}{A * K_{CL}} + \frac{t_{GDL}/2}{A * K_{GDL}} \quad \text{Ec 33}$$

$$R_{GDL-BP} = \frac{\frac{t_{GDL}}{2}}{A * K_{GDL}} + \frac{\frac{t_{BP}}{2}}{A * K_{BP}} \quad \text{Ec 34}$$

La formulación de las ecuaciones de transferencia de calor se han diferenciado entre celdas situadas en los extremos y celdas centrales. Además, el balance de energía se ha realizado por elemento constructivo que forma la pila de combustible. En cada elemento, el balance de energía será igual a 0 a excepción del cátodo donde el calor generado se modela acorde a la Ec 31.

- *Celda 1:*

En la celda 1 se ha considerado que la placa bipolar del ánodo es la que está en contacto con el ambiente mientras que el cátodo es el que está conectado con la celda 2. El balance de energía de la celda 1 para la membrana, GDL, CL y placa bipolar se detalla a continuación:

Balance de energía en la membrana:

$$\frac{(T_{Mem,1} - T_{CL,c,1})}{R_{Mem-CL}} + \frac{(T_{Mem,1} - T_{CL,a,1})}{R_{Mem-CL}} + A_{lat,Mem} * h_{conv} * (T_{Mem,1} - T_{amb}) = 0 \quad Ec 35$$

Balance de energía en catalizador:

Ánodo:

$$\frac{(T_{CL,a,1} - T_{Mem,1})}{R_{Mem-CL}} + \frac{(T_{CL,a,1} - T_{GDL,a,1})}{R_{CL-GDL}} + A_{lat,CL} * h_{conv} * (T_{CL,a,1} - T_{amb}) = 0 \quad Ec 36$$

Cátodo:

$$\frac{(T_{CL,c,1} - T_{Mem,1})}{R_{Mem-CL}} + \frac{(T_{CL,c,1} - T_{GDL,c,1})}{R_{CL-GDL}} + A_{lat,CL} * h_{conv} * (T_{CL,c,1} - T_{amb}) = Q_1 \quad Ec 37$$

Balance de energía en GDL:

Ánodo:

$$\frac{(T_{GDL,a,1} - T_{CL,a,1})}{R_{CL-GDL}} + \frac{(T_{GDL,a,1} - T_{BP,a,1})}{R_{GDL-BP}} + A_{lat,GDL} * h_{conv} * (T_{GDL,a,1} - T_{amb}) = 0 \quad Ec 38$$

Cátodo:

$$\frac{(T_{GDL,c,1} - T_{CL,c,1})}{R_{CL-GDL}} + \frac{(T_{GDL,c,1} - T_{BP,c,1})}{R_{GDL-BP}} + A_{lat,GDL} * h_{conv} * (T_{GDL,c,1} - T_{amb}) = 0 \quad Ec 39$$

Balance de energía en placa bipolar:

Ánodo:

$$\frac{(T_{BP,a,1} - T_{GDL,a,1})}{R_{GDL-BP}} + (A_{lat,BP} + A_{cell}) * h_{conv} * (T_{BP,a,1} - T_{amb}) = 0 \quad Ec 40$$

Cátodo:

$$\frac{(T_{BP,c,1} - T_{GDL,c,1})}{R_{GDL-BP}} + \frac{(T_{BP,a,2} - T_{GDL,a,2})}{R_{GDL-BP}} + A_{lat,BP} * h_{conv} * (T_{BP,c,1} - T_{amb}) = 0 \quad \text{Ec 41}$$

$$T_{BP,c,1} = T_{BP,a,2} \quad \text{Ec 42}$$

- *Celda N:*

En el caso de la celda N, es el lado del cátodo el que esté en contacto con el ambiente mientras que el ánodo está conectado con el cátodo N-1. El balance de energía para la celda N se detalla a continuación:

Balance de energía en la membrana:

$$\frac{(T_{Mem,N} - T_{CL,c,N})}{R_{Mem-CL}} + \frac{(T_{Mem,N} - T_{CL,a,N})}{R_{Mem-CL}} + A_{lat,Mem} * h_{conv} * (T_{Mem,N} - T_{amb}) = 0 \quad \text{Ec 43}$$

Balance de energía en catalizador:

Ánodo:

$$\frac{(T_{CL,a,N} - T_{Mem,N})}{R_{Mem-CL}} + \frac{(T_{CL,a,N} - T_{GDL,a,N})}{R_{CL-GDL}} + A_{lat,CL} * h_{conv} * (T_{CL,a,N} - T_{amb}) = 0 \quad \text{Ec 44}$$

Cátodo:

$$\frac{(T_{CL,c,N} - T_{Mem,N})}{R_{Mem-CL}} + \frac{(T_{CL,c,N} - T_{GDL,c,N})}{R_{CL-GDL}} + A_{lat,CL} * h_{conv} * (T_{CL,c,N} - T_{amb}) = Q_N \quad \text{Ec 45}$$

Balance de energía en GDL:

Ánodo:

$$\frac{(T_{GDL,a,N} - T_{CL,a,N})}{R_{CL-GDL}} + \frac{(T_{GDL,a,N} - T_{BP,a,N})}{R_{GDL-BP}} + A_{lat,GDL} * h_{conv} * (T_{GDL,a,N} - T_{amb}) = 0 \quad \text{Ec 46}$$

Cátodo:

$$\frac{(T_{GDL,c,N} - T_{CL,c,N})}{R_{CL-GDL}} + \frac{(T_{GDL,c,N} - T_{BP,c,N})}{R_{GDL-BP}} + A_{lat,GDL} * h_{conv} * (T_{GDL,c,N} - T_{amb}) = 0 \quad \text{Ec 47}$$

Balance de energía en placa bipolar:

Cátodo:

$$\frac{(T_{BP,c,N} - T_{GDL,c,N})}{R_{GDL-BP}} + (A_{lat,BP} + A_{cell}) * h_{conv} * (T_{BP,c,N} - T_{amb}) = 0 \quad \text{Ec 48}$$

Ánodo:

$$\frac{(T_{BP,a,N} - T_{GDL,a,N})}{R_{GDL-BP}} + \frac{(T_{BP,c,N-1} - T_{GDL,c,N-1})}{R_{GDL-BP}} + A_{lat,BP} * h_{conv} * (T_{BP,a,N} - T_{amb}) = 0 \quad \text{Ec 49}$$

$$T_{BP,c,N-1} = T_{BP,a,N} \quad \text{Ec 50}$$

- *Celdas intermedias:*

El cálculo del balance de energía en las celda intermedias se ha desarrollado de forma general, refiriéndose a la celda en cuestión con el subíndice ``i''. El balance de energía se especifica a continuación:

Balance de energía en la membrana:

$$\frac{(T_{Mem,i} - T_{CL,c,i})}{R_{Mem-CL}} + \frac{(T_{Mem,i} - T_{CL,a,i})}{R_{Mem-CL}} + A_{lat,Mem} * h_{conv} * (T_{Mem,i} - T_{amb}) = 0 \quad \text{Ec 51}$$

Balance de energía en catalizador:

Ánodo:

$$\frac{(T_{CL,a,i} - T_{Mem,i})}{R_{Mem-CL}} + \frac{(T_{CL,a,i} - T_{GDL,a,i})}{R_{CL-GDL}} + A_{lat,CL} * h_{conv} * (T_{CL,a,i} - T_{amb}) = 0 \quad \text{Ec 52}$$

Cátodo:

$$\frac{(T_{CL,c,i} - T_{Mem,i})}{R_{Mem-CL}} + \frac{(T_{CL,c,i} - T_{GDL,c,i})}{R_{CL-GDL}} + A_{lat,CL} * h_{conv} * (T_{CL,c,i} - T_{amb}) = Q_i \quad \text{Ec 53}$$

Balance de energía en GDL:

Ánodo:

$$\frac{(T_{GDL,a,i} - T_{CL,a,i})}{R_{CL-GDL}} + \frac{(T_{GDL,a,i} - T_{BP,a,i})}{R_{GDL-BP}} + A_{lat,GDL} * h_{conv} * (T_{GDL,a,i} - T_{amb}) = 0 \quad \text{Ec 54}$$

Cátodo:

$$\frac{(T_{GDL,c,i} - T_{CL,c,i})}{R_{CL-GDL}} + \frac{(T_{GDL,c,i} - T_{BP,c,i})}{R_{GDL-BP}} + A_{lat,GDL} * h_{conv} * (T_{GDL,c,i} - T_{amb}) = 0 \quad \text{Ec 55}$$

Balance de energía en placa bipolar:

Ánodo:

$$\frac{(T_{BP,a,i} - T_{GDL,a,i})}{R_{GDL-BP}} + \frac{(T_{BP,c,i+1} - T_{GDL,c,i+1})}{R_{GDL-BP}} + A_{lat,BP} * h_{conv} * (T_{BP,c,i} - T_{amb}) = 0 \quad \text{Ec 56}$$

Cátodo:

$$T_{BP,a,i} = T_{BP,c,i+1} \quad \text{Ec 57}$$

Donde $T_{i,j,k}$ (K) es la temperatura del elemento ``i'' (BP,GDL o Mem), en ``j'' (ánodo o cátodo) de la celda ``k''(siendo k un valor entre 1 y N).

Por último, queda por definir la temperatura de operación del stack. Debido a que la temperatura en un stack no es uniforme [74], [90] es importante decidir que temperatura se va a seleccionar como representativa del stack (temperatura de una celda, temperatura media del stack, etc) para controlarla y mantenerla en el valor o rango de operación deseado. En esta Tesis Doctoral, se ha seleccionado como temperatura de operación (o temperatura de control) la temperatura de la celda intermedia del stack. De esta forma, para el caso de un stack de 7 celdas, la temperatura de la placa bipolar de la celda 4 será igual a la temperatura de operación del ensayo.

Una vez formulado el balance de energía de la pila de combustible, puede notarse el gran acoplamiento existente entre la temperatura y las prestaciones del stack. El calor generado depende de la tensión proporcionada por la celda mientras que dicha tensión depende de la temperatura de operación del stack. De esta forma, el stack tendrá un perfil de temperaturas que condicionará a su vez un perfil de tensiones en el stack.

4.4 Cálculo transporte de especies (H_2 , O_2 y H_2O)

La concentración de los reactantes (H_2 y O_2) en ánodo y cátodo juega un papel importante en las prestaciones de una pila de combustible tipo PEM ya que intervienen de forma directa en el cálculo del potencial de Nerst (Ec 17), de las pérdidas por activación (Ec 24) y de las pérdidas por concentración (Ec 29).

Adicionalmente, la gestión del agua también juega un papel fundamental en las prestaciones de las pilas de combustible. El agua se introduce al sistema en forma de vapor por las corrientes de ánodo y cátodo mientras que se genera agua líquida en el cátodo que tendrá que ser evacuada. De esta forma, existe un flujo bifásico que debe de ser modelado correctamente. Además, el agua líquida en su paso por los diferentes materiales porosos (CL y GDL), se acumula en los poros, impidiendo que los reactivos lleguen al catalizador.

Los mecanismos que gobiernan el transporte de gases en las GDLs y CLs son difusivos mientras que en la membrana, además del transporte por difusión, también existe el transporte electro-osmótico [12], [15]. En el caso del agua líquida, su mecanismo de transporte principal es por presión capilar [12],[15]. Destacar que el modelado del flujo bifásico resulta complejo y son muchos los autores que asumen que la totalidad del agua es gaseosa para simplificar los cálculos [60], [91], introduciendo un error elevado en el modelado de la zona de pérdidas óhmicas y pérdidas por concentración además de la imposibilidad de predecir el comportamiento correcto de las prestaciones de la pila de combustible tipo PEM frente a variaciones de las principales variables de operación como son la presión, temperatura y humedad relativa.

A continuación, se formula el transporte de cada una de las especies.

4.4.1 Transporte de H₂ y O₂

El hidrógeno se transporta desde la placa bipolar hasta el ánodo por el mecanismo de difusión. El caudal de hidrógeno que se transporta desde la placa bipolar hasta el ánodo se formula según la Ley de Faraday [91].

$$N_{H_2} = \frac{i_{cell}}{2F} = \frac{Q_{an}^{BP}}{A_s} (C_{H_2}^{BP} - C_{H_2}^{BP-GDL}) \quad \text{Ec 58}$$

Donde:

- N_{H_2} : Caudal molar de hidrógeno por unidad de área que se transporta desde la placa bipolar hasta el ánodo (mol/(m²*s))
- i_{cell} : Densidad de corriente (A/m²)
- F : Constante de Faraday
- Q_{an}^{BP} : Caudal total introducido por ánodo (m³/s)
- A_s : Área de contacto entre las canales de la placa bipolar y la GDL (m²)
- $C_{H_2}^i$: Concentración de hidrógeno en la interface i.

El transporte de hidrógeno a través de la GDL y de la CL se calcula a partir de la Ley de Fick según las siguientes expresiones[91]:

$$N_{H_2} = \frac{-D_{eff,H_2}^{GDL}}{t_{GDL}} (C_{H_2}^{GDL-CL} - C_{H_2}^{BP-GDL}) \quad \text{Ec 59}$$

$$N_{H_2} = \frac{-D_{eff,H_2}^{CL}}{t_{CL}} (C_{H_2}^{CL-Mem} - C_{H_2}^{GDL-CL}) \quad \text{Ec 60}$$

Donde:

- D_{eff,H_2}^{GDL} y D_{eff,H_2}^{CL} : Coeficientes de difusión efectivo del hidrógeno en GDL y CL (m²/s)
- t_{GDL} y t_{CL} : Espesores de la GDL y CL (m)
- $C_{H_2}^i$: Concentración de hidrógeno en la interface i.

El cálculo de los coeficientes de difusión se especifica en el Anexo 11.1

De manera homóloga, el oxígeno se transporta desde la placa bipolar hasta el cátodo por el mecanismo de difusión. El caudal de oxígeno que se transporta desde la placa bipolar hasta el cátodo se formula según la Ley de Faraday [91].

$$N_{O_2} = \frac{i_{cell}}{4F} = \frac{Q_{ca}^{BP}}{A_s} (C_{O_2}^{BP} - C_{O_2}^{BP-GDL}) \quad \text{Ec 61}$$

Donde:

- N_{O_2} : Caudal molar de oxígeno por unidad de área que se transporta desde la placa bipolar hasta el ánodo (mol/(m²*s))
- i_{cell} : Densidad de corriente (A/m²)
- F : Constante de Faraday (A/(mol*s))
- Q_{ca}^{BP} : Caudal total introducido por cátodo (m³/s)
- A_s : Área de contacto entre las canales de la placa bipolar y la GDL (m²)
- $C_{O_2}^i$: Concentración de oxígeno en la interface i.

El transporte de oxígeno a través de la GDL y de la CL se calcula a partir de la Ley de Fick según las siguientes expresiones:

$$N_{O_2} = \frac{-D_{eff,O_2}^{GDL}}{t_{GDL}} (C_{O_2}^{GDL-CL} - C_{O_2}^{BP-GDL}) \quad \text{Ec 62}$$

$$N_{O_2} = \frac{-D_{eff,O_2}^{CL}}{t_{CL}} (C_{O_2}^{CL-Mem} - C_{O_2}^{GDL-CL}) \quad \text{Ec 63}$$

Donde:

- D_{eff,O_2}^{GDL} y D_{eff,O_2}^{CL} : Coeficientes de difusión del oxígeno en GDL y CL (m²/s)
- e_{GDL} y e_{CL} : Espesores de la GDL y CL (m)
- $C_{O_2}^i$: Concentración de oxígeno en la interface i.

El cálculo de los coeficientes de difusión se especifica en el Anexo 11.1

4.4.2 Transporte del H₂O

Los mecanismos de transporte de agua son diversos en el interior de la pila de combustible transportándose tanto en fase líquida como en fase gaseosa. En la Figura 20 se muestran de forma esquemática los mecanismos de transporte existentes en la pila de combustible tipo PEM [17].

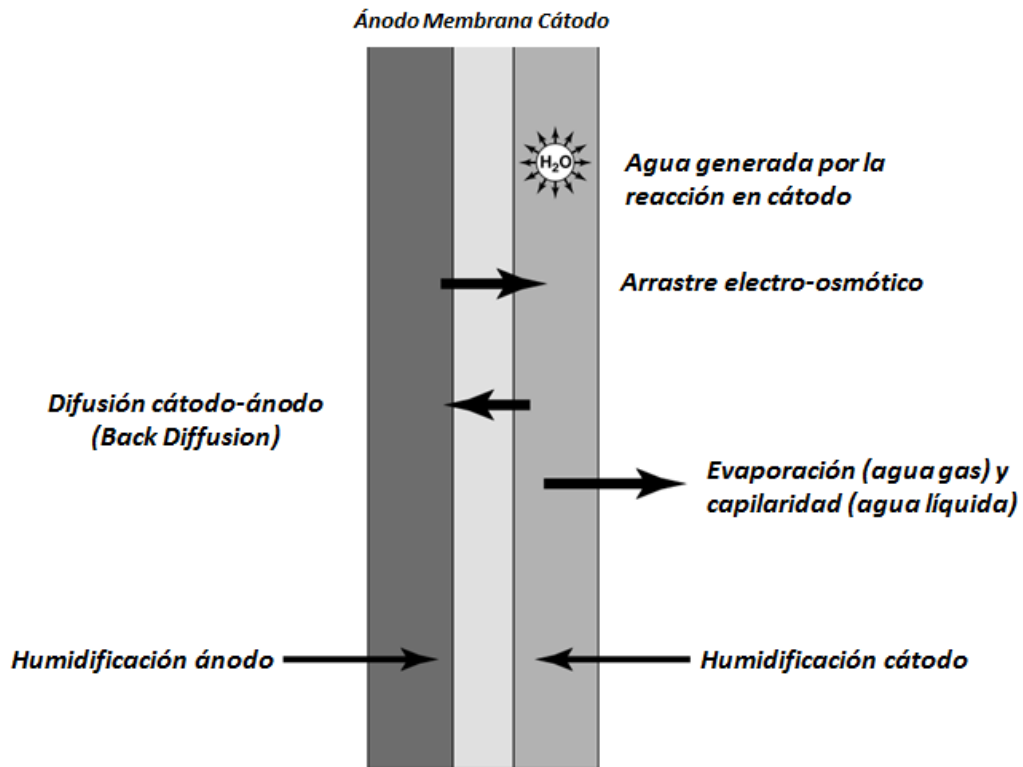


Figura 20. Transporte y generación de agua en la MEA [17]

Los fenómenos de transporte y generación de agua en la MEA son cinco [17], [47], [92], [93], [94]. A continuación, se comenta de forma breve en que consiste cada mecanismo de transporte.

- **Humidificación de los gases:** Parte de agua se introduce al sistema debido a la humedad relativa de los gases de entrada (tanto en ánodo como en cátodo). En el caso del ánodo, la humidificación de la corriente es en general imprescindible ya que el transporte de protones desde el ánodo al cátodo se realiza a través de moléculas de agua (arrastre electro-osmótico) [95]. Por otro lado, en el caso del cátodo, un bajo grado de humidificación implica que la corriente de entrada tendrá una mayor capacidad para absorber agua y retirarla desde el interior de la pila hacia el exterior, esto se podría traducir en un secado de la membrana. Por el contrario, una corriente con un alto grado de humedad no está capacitada para retirar gran cantidad de agua y se tiende a hidratar la membrana [96]. En

principio, si se busca hidratar la membrana para mejorar las prestaciones de la pila de combustible, se podría pensar que la mejor opción es introducir un alto grado de humedad relativa. Esta opción podría ser cierta bajo ciertas condiciones de operación y para ciertas configuraciones/diseños de pilas de combustible pero no de forma general. En casos donde la densidad de corriente es alta y se está generando una cantidad importante de agua, puede ser beneficioso para las prestaciones de la pila de combustible operar con bajos grados de humedad relativa en cátodo con el objetivo de conseguir retirar todo el agua generada y no provocar encharcamiento en la membrana de forma que puedan llegar a bloquear centros activos del catalizador del cátodo. Por lo tanto, una buena gestión y control de la humedad relativa en ánodo y cátodo será beneficiosa para la gestión del agua y las prestaciones de la pila de combustible tipo PEM.

- **Capilaridad:** El agua líquida se transporte mediante presión capilar [12] [52]. El flujo molar se modela a través de la Ley de Darcy (Ec 64).

$$u_{l,i} = \frac{-k_{l,i}}{\mu_l} \nabla P_{c,i} \quad \text{Ec 64}$$

Donde:

- $u_{l,i}$: Velocidad del agua líquida en el medio poroso $''i''$ (m/s)
 - $k_{l,i}$: Permeabilidad del medio poroso $''i''$ (m^2)
 - μ_l : Viscosidad dinámica del agua (kg/s.m)
 - $P_{c,i}$: Presión capilar del medio poroso $''i''$ (Pa)
- **Arrastre electro-osmótico:** El arrastre electro-osmótico es el flujo resultante de una atracción polar de las moléculas de agua con los protones cargados positivamente. Por lo tanto, el transporte de agua electro-osmótico siempre ocurre desde ánodo hacia el cátodo y es proporcional a la densidad de corriente. Normalmente, entre 1 y 5 moléculas de agua son arrastradas por cada protón [12],[17] [97] [98]. Sin embargo, para modelar el coeficiente de arrastre electro-osmótico suele utilizarse un valor de 2.5 acorde a T. A. Zawodzinski et al [99]. El arrastre electro-osmótico se modela acorde a la Ec 65 [12]

$$\dot{n}_{H_2O} = n_d \frac{I}{F} \quad \text{Ec 65}$$

Donde:

- \dot{n}_{H_2O} : Flujo molar de agua (mol/s)
 - n_d : Coeficiente de arrastre electro-osmótico
 - I : Intensidad de corriente (A)
 - F : Constante de Faraday (C/mol)
- **Difusión cátodo-ánodo (Back Diffusion):** Difusión a través de la membrana por diferencia de concentraciones [12], [100] (Ley de Fick).

$$\dot{n}_{H_2O} = -D_i \frac{\Delta C_{c-a}}{\Delta x} \quad \text{Ec 66}$$

- \dot{n}_{H_2O} : Caudal molar de agua (mol/s)
 - D_i : Coeficiente de difusión (m²/s)
 - ΔC_{c-a} : Diferencia de concentraciones de agua entre cátodo y ánodo (mol/m³)
 - Δx : Espesor de la membrana (m)
- **Agua generada en la reacción catódica:** Según la ley de Faraday (Ver Ec 67) a medida que aumenta la densidad de corriente aumenta el agua generada. Tal y como se detalló en la Sección 3.2.1, la reacción global se produce agua. El agua se modela acorde a la Ley de Faraday (Ver Ec 67) [16].

$$\dot{n}_x = \frac{iA}{nF} = \frac{I}{nF} \quad \text{Ec 67}$$

Donde:

- n_x : Consumo o producción molar de la especie x (H₂, O₂ o H₂O) (mol/s)
- i : Densidad de corriente (A/m²)
- I : Intensidad de corriente (A)
- A : Área del electrodo
- n : Número de electrones equivalentes por mol de reactante x (H₂, O₂ o H₂O) (eq/mol)
- F : Constante de Faraday (C/eq)

Una vez descritos los mecanismos de transporte del agua, se detalla la modelización de los mecanismos de transporte de agua utilizados en el modelo analítico desarrollado.

Para modelar los mecanismos de transporte de agua se ha considerado equilibrio líquido-vapor. A pesar de que la GDL y la CL son medios porosos, el tamaño de poros es muy superior al establecido por la Ley de Kelvin ($r < 10 \text{ \AA}$) como para considerar condensación capilar [101]. Por lo tanto, el transporte de agua líquida a través de la GDL y CL se ha modelado mediante presión capilar por ser el mecanismo predominante [12] mientras que el transporte de agua gaseosa a través de la GDL y CL se ha modelado a través de la Ley de Fick. En el caso de la membrana, se ha considerado transporte por difusión y arrastre electro-osmótico [12].

El transporte de agua en la membrana se ha modelado acorde a la Ec 68 donde el primer término se refiere al arrastre electro-osmótico y el segundo término al transporte por difusión.

$$N_{H_2O}^{Mem} = \frac{2.5 * \lambda * i_{cell}}{22 * F} - \frac{\rho_{Mem}}{M_{Mem}} * D_{eff,H_2O}^{Mem}(\lambda) \frac{\partial \lambda}{\partial z} \quad \text{Ec 68}$$

Donde:

- $N_{H_2O}^{Mem}$: Caudal molar de agua a través de la membrana (mol/(m²*s))
- λ : Contenido de agua en la membrana
- i_{cell} : Densidad de corriente (A/m²)
- F : Constante de Faraday (A/(mol*s))
- ρ_{Mem} : Densidad de la membrana sin agua (kg/m³)
- M_{Mem} : Peso molecular de la membrana (1100 kg/mol para Nafion 117)
- $D_{eff,H_2O}^{Mem}(\lambda)$: Coeficiente de difusión del agua en Nafion (m²/s)
- z : Espesor de la membrana (m)

El coeficiente de difusión del agua en Nafion se calcula según la Ec 69 [47], [82] donde se observa su alta dependencia con la cantidad de agua en la membrana.

$$D_{eff,H_2O}^{Mem}(\lambda) \begin{cases} 2.693e^{-10} & \text{si } \lambda \leq 2 \\ 1e^{-10} \left(\exp \left(2436 \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T_{Mem}} \right) \right) (0.87(3 - \lambda) + 2.95(\lambda - 2)) \right) & \text{si } \lambda > 2 \text{ y } \lambda \leq 3 \\ 1e^{-10} \left(\exp \left(2436 \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T_{Mem}} \right) \right) (2.95(4 - \lambda) + 1.645454(\lambda - 3)) \right) & \text{si } \lambda > 3 \text{ y } \lambda \leq 4 \\ 1e^{-10} \left(\exp \left(2436 \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T_{Mem}} \right) \right) (2.563 - 0.33\lambda + 0.0264\lambda^2 - 0.000671\lambda^3) \right) & \text{si } \lambda > 4 \end{cases} \quad \text{Ec 69}$$

El contenido de agua en la membrana se calcula según la Ec 70 [47].

$$\begin{aligned}\lambda &= 0.043 + 17.18a - 39.85a^2 + 36a^2 \text{ si } a < 1 \\ \lambda &= 14 + 14(a - 1) \text{ si } a > 1\end{aligned}\tag{Ec 70}$$

Donde ``a`` se define como ``Water activity`` y representa la humedad relativa de la membrana y se calcula según Ec 71, Ec 72 y Ec 73.

$$a_a = \frac{C_{H2O}^{Mem,a} RT_{Mem}}{P_{saturación}}\tag{Ec 71}$$

$$a_c = \frac{C_{H2O}^{Mem,c} RT_{Mem}}{P_{saturación}}\tag{Ec 72}$$

$$a = \frac{a_a + a_c}{2}\tag{Ec 73}$$

Para poder calcular la humedad relativa en la membrana es necesario obtener la concentración de agua en cada uno de las capas que forman la pila de combustible. Además, es de vital importancia tener en cuenta el agua generada en la superficie de cátodo. El transporte de agua (liquido + vapor) desde la membrana hasta las placas bipolares se muestran en la Ec 74 y en la Ec 75, donde el término $i_{cell}/2F$ se refiere al agua generada en el cátodo.

$$N_{H2O,a} = \frac{\rho_{Mem}}{MW_{Mem}} D_{eff,H2O}^{Mem}(\lambda) \frac{\partial \lambda}{\partial z}\tag{Ec 74}$$

$$N_{H2O,c} = \left(\frac{2.5\lambda i_{cell}}{22F} + \frac{i_{cell}}{2F} \right)\tag{Ec 75}$$

Donde :

- $N_{H2O,a}$: Caudal total de agua transportado desde la membrana hasta la placa bipolar de ánodo (mol/(m²s))
- $N_{H2O,c}$: Caudal total de agua transportado desde la membrana hasta la placa bipolar de cátodo (mol/(m²s))

El transporte de agua gaseoso a través de la GDL, MPL y CL se calcula utilizando la Ley de Fick.

En lado de ánodo:

$$N_{H_2O,a,vapor,CL} = N_{H_2O,a} * y_{a,CL} = \frac{-D_{eff,H_2O}^{CL,a}}{t_{CL}} (C_{H_2O}^{CL,a-Mem,a} - C_{H_2O}^{MPL,a-CL,a}) \quad \text{Ec 76}$$

$$N_{H_2O,a,vapor,MPL} = N_{H_2O,a} * y_{a,MPL} = \frac{-D_{eff,H_2O}^{MPL,a}}{t_{MPL}} (C_{H_2O}^{MPL,a-CL,a} - C_{H_2O}^{GDL,a-MPL,a}) \quad \text{Ec 77}$$

$$N_{H_2O,a,vapor,GDL} = N_{H_2O,a} * y_{a,GDL} = \frac{-D_{eff,H_2O}^{GDL,a}}{t_{GDL}} (C_{H_2O}^{GDL,a-MPL,a} - C_{H_2O}^{BP,a-GDL,a}) \quad \text{Ec 78}$$

En lado de cátodo:

$$N_{H_2O,c,vapor,CL} = N_{H_2O,c} * y_{c,CL} = \frac{-D_{eff,H_2O}^{CL,c}}{t_{CL}} (C_{H_2O}^{CL,c-Mem,c} - C_{H_2O}^{MPL,c-CL,c}) \quad \text{Ec 79}$$

$$N_{H_2O,c,vapor,MPL} = N_{H_2O,c} * y_{c,MPL} = \frac{-D_{eff,H_2O}^{MPL,c}}{t_{MPL}} (C_{H_2O}^{MPL,c-CL,c} - C_{H_2O}^{GDL,c-MPL,c}) \quad \text{Ec 80}$$

$$N_{H_2O,c,vapor,GDL} = N_{H_2O,c} * y_{c,GDL} = \frac{-D_{eff,H_2O}^{GDL,c}}{t_{GDL}} (C_{H_2O}^{GDL,c-MPL,c} - C_{H_2O}^{BP,c-GDL,c}) \quad \text{Ec 81}$$

Donde $y_{i,j}$ es la fracción de gas en ánodo o cátodo en las diferentes capas que forman la pila de combustible (CL, MPL y GDL) y se calcula suponiendo equilibrio líquido-vapor. El cálculo de cada uno de los coeficientes de difusión se especifica en el Anexo 11.1.

El cálculo del transporte de agua líquida se calcula a través de la Ley de Darcy (Ec 82) debido a que todos los medios son porosos [12], [102].

$$u_{l,i} = \frac{-k_{l,i}}{\mu_l} \nabla P_{c,i} \quad \text{Ec 82}$$

Donde el subíndice ``i'' se corresponde con las diferentes capas que forman la pila de combustible (GDL, MPL y CL), $u_{l,i}$ es la velocidad del agua líquida en el medio poroso ``i'' (m/s), $k_{l,i}$ se corresponde con la permeabilidad del medio poroso ``i'' (m^2), μ_l es la viscosidad dinámica del agua (kg/s.m) y $P_{c,i}$ es la presión capilar del medio poroso ``i'' (Pa). Por otro lado, la permeabilidad puede relacionarse con la permeabilidad relativa y la permeabilidad absoluta a través de la Ec 83 y la permeabilidad relativa se puede formular en función de la fracción de agua líquida según el modelo de Wyllie (Ec 84) [12], [102]

$$k_{r,i} = \frac{k_{l,i}}{k_i} \quad \text{Ec 83}$$

$$k_{r,i} = s_i^3 \quad \text{Ec 84}$$

Para el cálculo de la presión capilar se ha utilizado la función de Leverett tal y como se muestra en la Ec 85 y en la Ec 86 [12], [102].

$$P_{c,i} = \gamma_i \cos \theta_i \left(\frac{\varepsilon_i}{k_i} \right)^{0.5} J(s_i) \quad \text{Ec 85}$$

$$J(s_i) = \begin{cases} 1.417(1 - s_i) - 2.12(1 - s_i)^2 + 1.263(1 - s_i)^3 & \text{si } \theta_i < 90^\circ \text{ (Hidrofílico)} \\ 1.417s_i - 2.12s_i^2 + 1.263s_i^3 & \text{si } \theta_i > 90^\circ \text{ (Hidrofóbico)} \end{cases} \quad \text{Ec 86}$$

Donde γ_i representa la tensión superficial (N/m) la cual tan solo es función de la temperatura tal y como se muestra en la Ec 87 y θ_i representa el ángulo de contacto (°) [12].

$$\gamma_i = -1.78 * 10^{-4} T(K) + 0.1247 \quad \text{Ec 87}$$

Finalmente, para poder resolver la Ec 82 y obtener los valores de fracción de líquido en cada capa de la pila de combustible tipo PEM, es necesario calcular $u_{l,i}$ (m/s). Para ello, se resuelve la ecuación de continuidad en cada una de los elementos que forman la pila de combustible tipo PEM. La ecuación de continuidad se formula en la Ec 88.

$$\rho_{H_2O} u_{l,i} = N_{H_2O,j} PM_{H_2O} \quad \text{Ec 88}$$

Donde $N_{H_2O,j}$ representa el flujo molar de agua en ánodo o cátodo (resuelto en sección 4.4), PM_{H_2O} es el peso molecular del agua (kg/kmol) y ρ_{H_2O} es la densidad del agua líquida (kg/m³).

4.5 Implementación del modelo analítico

El modelo analítico se ha implementado en un motor de cálculo llamado Engineering Equation Solver (EES) [103]. EES es un software comercial utilizado para la solución de sistemas de ecuaciones no lineales de forma simultáneas. Además, EES cuenta con una gran base de datos de propiedades termodinámicas de diferentes materiales, lo que elimina la solución de problemas iterativos mediante la utilización de códigos que llaman a propiedades termodinámicas. EES también incluye la posibilidad de utilizar tablas paramétricas que permiten al usuario optimizar diferentes problemas [103].

Para facilitar la utilización de la herramienta informática al usuario, se ha creado una interfaz donde el usuario puede introducir los parámetros de entrada al modelo y obtener los resultados principales. En la Figura 21 se muestra una captura de la interfaz desarrollada.

Los parámetros de entrada al modelo son las condiciones de operación, la geometría de todos los elementos que forman la pila de combustible, las propiedades físicas de los materiales y algunos parámetros electroquímicos característicos de la pila de combustión en cuestión. Los parámetros de salida del modelo son muchos y en la interfaz solo se representan los principales como son las prestaciones del Stack y de cada celda que forma el stack, la distribución de temperatura y la cantidad de agua acumulada en GDL+ MEA.

La totalidad de resultados se pueden consultar utilizando la interfaz del programador. Del mismo modo, el análisis de optimización de los parámetros de operación así como la realización de análisis de sensibilidad también tiene que realizarse desde la interfaz del programador.

Destacar que el tiempo de cálculo para la obtención de un punto de operación es inferior a 1 segundo mientras que para obtener una curva de polarización completa oscila entre 4 y 6 segundos.

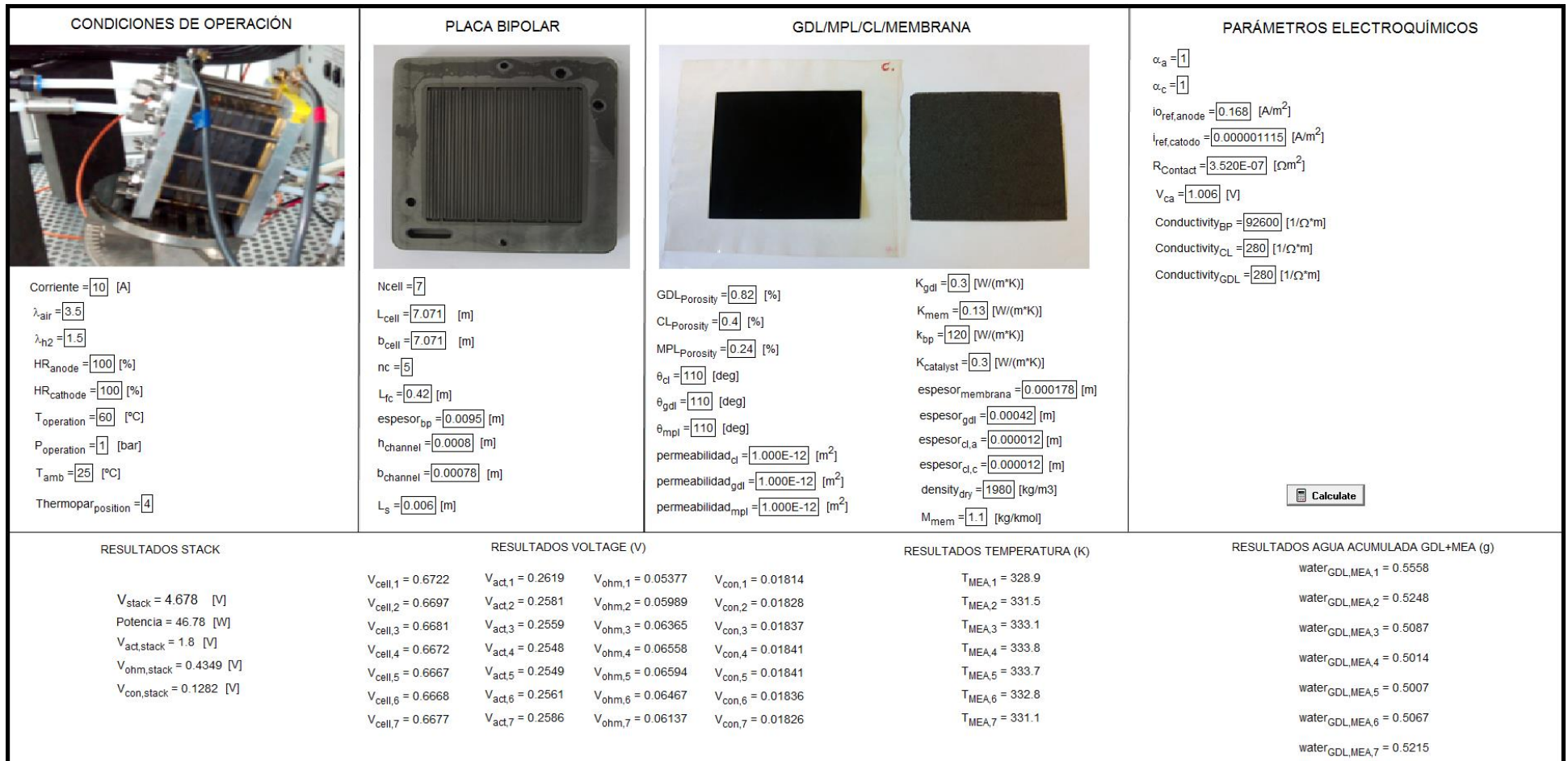


Figura 21. Imagen de la interfaz de usuario del modelo de la pila de combustible tipo PEM

4.6 Conclusiones del modelo analítico desarrollado para una pila de combustible tipo PEM

Durante el desarrollo del capítulo se han formulado los principales fenómenos que gobiernan el funcionamiento de la pila de combustible y se han implementado en el modelo analítico unidimensional de forma que:

- Se ha desarrollado un modelo analítico unidimensional válido para monoceldas y stacks de N celdas de cualquier área activa.
- Se ha modelado la electroquímica de la pila de combustible. Se ha comprobado que muchos parámetros dependen de la pila de combustible utilizada y se han indicado cómo pueden obtenerse experimentalmente.
- Se ha resuelto simultáneamente la distribución de presiones y caudales en el stack. De esta forma, cada celda recibirá un caudal acorde a la pérdida de carga del manifold y de la celda.
- Se han resuelto las ecuaciones de transferencia de calor para la obtención del campo de temperatura del stack.
- Se ha resuelto el transporte de especies de hidrógeno, oxígeno y agua desde la placa bipolar hasta la membrana. En el caso del agua, se ha modelado el flujo bifásico.
- Se ha comprobado el tiempo de cálculo para la obtención de puntos de operación y es inferior a 1 segundo mientras que para obtener la curva de polarización oscila entre 4 y 6 segundos.
- Se ha desarrollado una interfaz de usuario para facilitar la utilización de la herramienta informática desarrollada.

Por lo tanto, se concluye que se ha desarrollado un modelo analítico que resuelve de forma simultánea los principales fenómenos que intervienen en el funcionamiento de una pila de combustible tipo PEM de forma rápida.

5 Experimentación

*Un experimento nunca puede ser un fracaso,
pues siempre viene a demostrar algo.*

Thomas Alba Edison

En esta sección se describe la experimentación de la monocelda y del stack y se analizan los resultados obtenidos. El objetivo de la fase experimental es obtener datos reales de operación de la monocelda y del stack para validar el modelo analítico desarrollado. Para la fase experimental se han realizado ensayos con la monocelda y el stack para diferentes condiciones de operación de temperatura, presión, humedad relativa en ánodo y cátodo y estequiometría en cátodo. La experimentación se llevó a cabo en las instalaciones del INTA (Instituto Nacional de Técnicas Aeroespacial) en Huelva.

Adicionalmente, se han utilizado datos experimentales de la monocelda ensayada en las instalaciones del PSI (Paul Scherrer Institute) con el fin de validar las prestaciones de la misma y la cantidad de agua acumulada en MEA+GDL mediante la técnica de radiografía de neutrones. Los resultados experimentales han sido proporcionados por el Dr. A. Iranzo, codirector de la presente Tesis Doctoral.

Hay que destacar que la monocelda utilizada en el INTA y en el PSI son idénticas y tan solo difieren en el material de las placas bipolares (siendo la configuración la misma) y en la GDL. El material de la placa bipolar se cambió debido a que las placas de grafito no eran aptas para su utilización en el PSI.

A continuación se describe de forma breve el funcionamiento de las dos bancadas de ensayos, los componentes que forman el stack, el plan de ensayos y los resultados obtenidos.

5.1 Descripción de los bancos de ensayos y su funcionamiento

5.1.1 Banco de ensayos en el INTA

El INTA cuenta en sus instalaciones con un banco de ensayos FuelCon CT-1000-LT. En la Figura 22 se muestra una imagen del banco de ensayo con el stack montado en su interior.



Figura 22. Imagen del FuelCon CT-100-LT

Las características del banco de ensayo son:

- Caudal en ánodo: 0.2 a 10 NI/min
- Caudal en cátodo: 0.4 a 20 NI/min
- Humidificación en ánodo/cátodo
- Medida de tensión celda individual
- Máxima potencia: 600 W
- Máxima intensidad: 100 A
- Analizador de impedancia
- Modo Dead End y Continuo

El panel del control del FuelCol CT-1000-LT se muestra en la Figura 23.

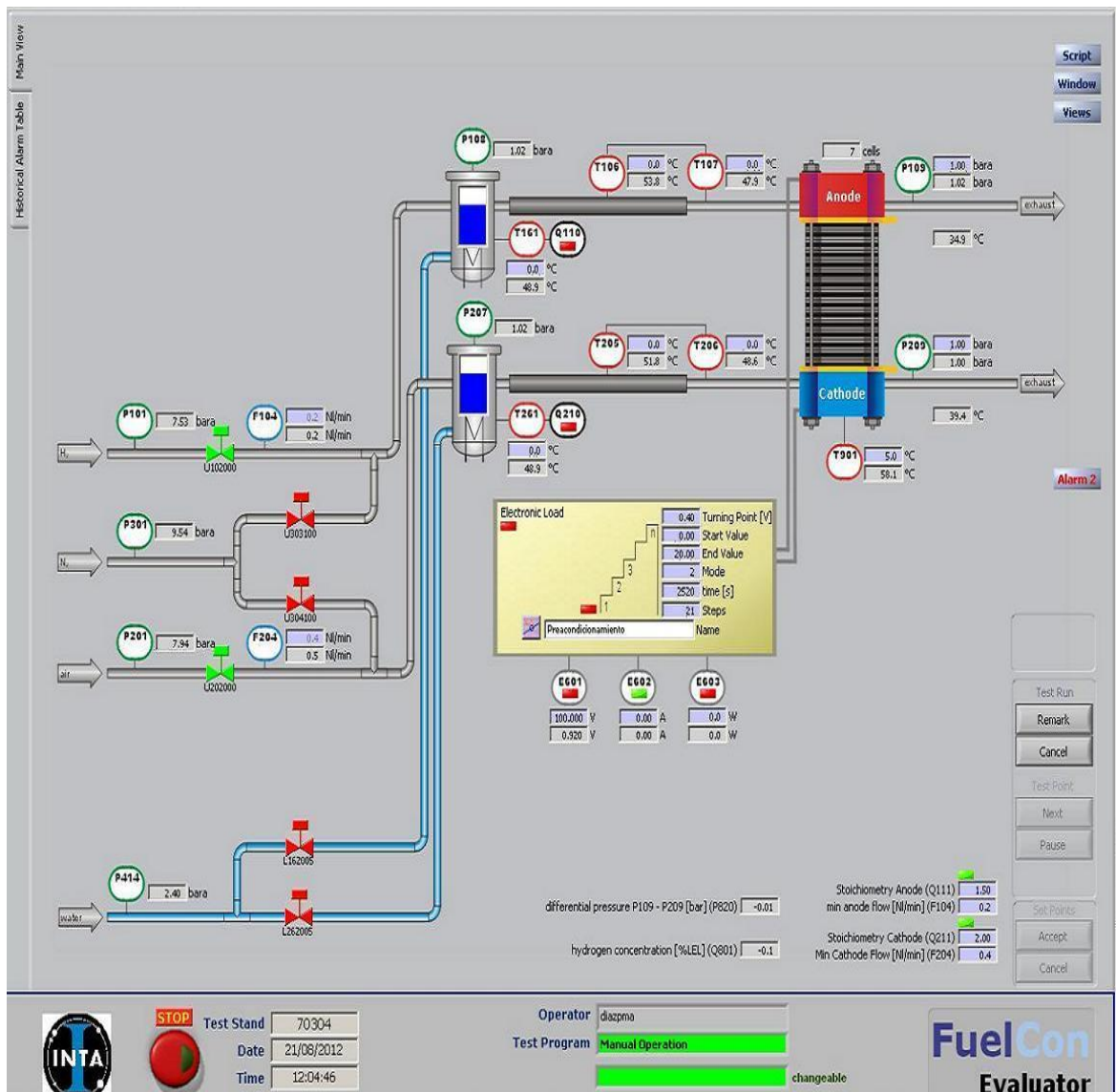


Figura 23. Panel de control del FuelCon

Las variables de operación que son necesarias fijar para realizar un ensayo de una pila de combustible tipo PEM son la temperatura y presión de operación, los coeficientes estequiométricos en ánodo y cátodo y la humedad relativa en la corriente de ánodo y cátodo. A continuación se especifica la forma de controlar dichas variables de operación y la instrumentación disponible para situar las variables de operación en los valores requeridos para cada ensayo.

El control de la estequiometría de los reactivos se realiza a través de dos Mass Flow Controller (MFC) donde se introduce directamente los coeficientes estequiométricos de ánodo y cátodo ya que tienen incorporados la ley de Faraday (Ver Ec 67).

Para el control de la temperatura de la pila de combustible, se sitúa un termopar (modelo Pt100) en contacto con la placa bipolar. Para el caso de un stack, el termopar

se sitúa justo en la celda intermedia. El Set Point de la temperatura de operación se introduce directamente en el panel de control y se controla gracias a una resistencia eléctrica que envuelve la pila de combustible. Para el control se cuenta con un relé por lo que la resistencia o está encendida o apagada. En caso de que la temperatura de la monocelda sobrepase el valor establecido por el Set Point, se dispone de un pequeño ventilador para evacuar el calor generado y reducir la temperatura de la pila de combustible hasta el valor de consigna. Además, con el objetivo de conocer la distribución de temperatura cualitativa en cada una de las celdas que forman el stack, se dispone de una cámara termográfica.

La presión de operación se controla con dos "backpressure regulator" situados en la salida del ánodo y cátodo. El Set Point también se introduce directamente en el panel de control. Destacar que la válvula reguladora de presión en cátodo no regula correctamente para bajos caudales por lo que todos los ensayos se han tenido que realizar a 1 bar de presión (válvula sin regulación y completamente abierta). Solo se consiguió aumentar la presión para una densidad de corriente superior a 8 A y para la configuración de stack de 7 celdas. En dichas condiciones, se realizó un análisis paramétrico de la presión de operación para evaluar sus efectos.

El parámetro más complejo de controlar es la humedad relativa en ánodo y cátodo ya que no se dispone de un control directo. Para humidificar la corriente de ánodo y cátodo se fuerza a circular dichas corrientes por un humidificador y se satura (HR=100%). Una vez saturado, se eleva la temperatura de las corrientes hasta obtener la humedad relativa deseada con una resistencia eléctrica instalada en cada línea. Por este motivo, se dispone de 4 termopares (Un termopar en cada humidificador y un termopar en cada línea para controlar su calentamiento) para su control.

Los resultados que se obtienen del banco de ensayo son la tensión total del stack y la distribución de temperaturas. Adicionalmente, se ha medido con un polímetro la tensión individual de cada celda que forma el stack.

5.1.2 Banco de ensayos PSI

La instalación de Paul Scherrer Institut donde fueron realizados los ensayos de radiografía de neutrones dentro del proyecto europeo H2FC es el SINQ (Swiss Spallation Neutron Source). Se trata de una instalación singular en torno a la cual existen una serie de instalaciones de ensayo (beamlines), cada una de las cuales con características particulares y un determinado rango energético de los neutrones. Los ensayos con la pila de combustible de 50 cm² fueron realizados en la denominada NEUTRA (NEUtron Transmission RAdiography), donde se realizan radiografías y tomografías de especímenes de medio/gran tamaño. En su interior se aloja un banco de ensayos específico para pilas de combustible que suministra los reactantes y mantiene las condiciones de la pila de combustible en las condiciones definidas. La pila de combustible se coloca enfrentada al haz de neutrones (según la dirección deseada in-plane o through-plane) y con un detector de neutrones en su cara posterior. En el nivel energético utilizado en NEUTRA, los materiales en general tienen una relativamente baja absorción de neutrones, excepto el agua presente en el interior de la pila de combustible, por lo que en los lugares en los que se acumula mayor cantidad de agua son atravesados por un menor flujo de neutrones, lo que queda registrado en el detector. Los detalles de la instalación están publicados por Lehman et al [104].

5.2 Plan de ensayos

El plan de ensayos se ha dividido en tres bloques claramente diferenciados que ha sido necesario superar en orden cronológico.

El primer bloque tiene como objetivo caracterizar de forma completa las prestaciones de la monocelda. La monocelda ha sido caracterizada tanto en las instalaciones del INTA como a partir de datos existentes obtenidos previamente en PSI. En el INTA se ha realizado de forma completa la curva de polarización para diferentes condiciones de operación mientras que en los datos obtenidos en PSI se corresponden con una densidad de corriente constante (con el objetivo de evaluar la cantidad de agua acumulada en la GDL+MEA para diferentes condiciones de operación). Con la combinación de los ensayos de INTA y PSI se ha obtenido información para validar de forma conjunta tanto la curva de polarización como la cantidad de agua acumulada en GDL+MEA.

El objetivo del segundo bloque es caracterizar las prestaciones de un stack compuesto de varias celdas así como su distribución de temperatura. Los stack ensayados están formados por 3, 5 y 7 celdas y toda la experimentación ha sido realizada en las instalaciones del INTA.

En el tercer bloque se realiza un análisis paramétrico de las principales variables de operación con el fin de caracterizar sus tendencias y tener información adicional para validar el modelo analítico desarrollado.

Una vez realizado la experimentación del bloque 1, bloque 2 y bloque 3 se ha obtenido información para validar de forma conjunta la curva de polarización, la cantidad de agua acumulada en MEA+GDL y la distribución de temperatura en el stack, lo que constituye una validación robusta para el modelo analítico unidimensional.

5.2.1 Plan de ensayos monocelda

Para validar el modelo analítico de la monocelda se han realizado una serie de ensayos enfocados a caracterizar las prestaciones de la monocelda para diferentes condiciones de operación. Para los ensayos en INTA se ha realizado la curva de polarización sin llegar nunca a alcanzar la zona de pérdidas por concentración debido a que puede llegar a ser destructivo para la membrana. Los resultados de PSI corresponden a un valor de corriente de 10 A con unas condiciones de operación determinadas con el fin de caracterizar la cantidad de agua en el interior de la monocelda en dichas condiciones de operación.

En la Tabla 3 se muestran las condiciones de operación que se han ensayado en las instalaciones del INTA. De forma general, se ha variado la temperatura de operación entre 50 y 60°C, la humedad relativa en la corriente de ánodo y cátodo de 50 a 100 % y la estequiometría en cátodo de 2 hasta 3.5. La presión de operación y la estequiometría en ánodo no se han variado durante la experimentación de la monocelda. En el caso de la presión de operación, no se ha podido modificar debido a que la válvula de regulación del banco de ensayos en INTA no regula correctamente para bajos caudales. En el caso de la estequiometría en ánodo, se comprobó que su influencia era mínima en las prestaciones de la pila de combustible [105] y sin embargo contribuye a un aumento del gasto másico de hidrógeno, reduciendo significativamente la eficiencia del sistema. Para cada Test mostrado en la Tabla 3 se ha obtenido la curva de polarización de la monocelda.

Monocelda	T (°C)	P (bar)	HR (%)	λ_a	λ_c
Test M_01	50	1	50	1.5	2
Test M_02	50	1	100	1.5	2
Test M_03	50	1	100	1.5	3.5
Test M_04	60	1	50	1.5	2
Test M_05	60	1	50	1.5	3.5
Test M_06	60	1	100	1.5	2
Test M_07	60	1	100	1.5	3.5

Tabla 3. Plan de ensayos para la monocelda en INTA

En la Tabla 4 se muestran los resultados que se han utilizado del PSI. En este caso, se han utilizado un total de 4 ensayos donde se ha modificado la humedad relativa en ánodo y cátodo y la estequiometría en cátodo.

Monocelda	T (°C)	P (bar)	HR (%)	I (A)	λ_a	λ_c
Test M_08	60	2	35	10	1.5	3.5
Test M_09	60	2	60	10	1.5	3.5
Test M_10	60	2	90	10	1.5	3.5
Test M_11	60	2	90	10	1.5	5

Tabla 4. Condiciones de nsayos de la monocelda en PSI

En total se tienen 11 ensayos para la monocelda.

5.2.2 Plan de ensayos stack

El plan de ensayos del stack sigue la misma filosofía que la mostrada en el plan de la monocelda pero para diferentes configuraciones del stack. En particular, se han realizado ensayos para un stack formado por 3, 5 y 7 celdas.

Los ensayos realizados para el stack de 3 celdas se detallan en la Tabla 5.

Stack 3 celdas	T (°C)	P (bar)	HR (%)	λ_a	λ_c
Test S3_01	50	1	50	1.5	3.5
Test S3_02	50	1	100	1.5	5
Test S3_03	60	1	50	1.5	3.5
Test S3_04	60	1	100	1.5	3.5
Test S3_05	60	1	100	1.5	5
Test S3_06	60	1	100	1.5	2

Tabla 5. Plan de ensayos para el stack de 3 celdas

Los ensayos realizados para el stack de 5 celdas se detallan en la Tabla 6

Stack 5 celdas	T (°C)	P (bar)	HR (%)	λ_a	λ_c
Test S5_01	50	1	50	1.5	3.5
Test S5_02	50	1	50	1.5	5
Test S5_03	50	1	100	1.5	5
Test S5_04	50	1	100	1.5	3.5
Test S5_05	60	1	50	1.5	5
Test S5_06	60	1	50	1.5	2
Test S5_07	60	1	100	1.5	3.5
Test S5_08	60	1	100	1.5	5

Tabla 6. Plan de ensayos para el stack de 5 celdas

Los ensayos realizados para el stack de 7 celdas se detallan en la Tabla 7

Stack 7 celdas	T (°C)	P (bar)	HR (%)	λ_a	λ_c
Test S7_01	50	1	50	1.5	3.5
Test S7_02	50	1	50	1.5	5
Test S7_03	50	1	100	1.5	5
Test S7_04	50	1	100	1.5	3.5
Test S7_05	60	1	50	1.5	5
Test S7_06	60	1	100	1.5	5
Test S7_07	60	1	100	1.5	3.5

Tabla 7. Plan de ensayos para el stack de 7 celdas

Adicionalmente, se ha realizado un ensayo para cada configuración (stack de 3, 5 y 7 celdas) sin refrigeración ni calefacción con el fin de caracterizar la distribución de temperaturas de la pila de combustible en condiciones de convección libre. En la

Tabla 8 se muestran las condiciones de operación para las que se realizó cada ensayo en cuestión.

Convección Libre	T (°C)	I (A)	P (bar)	HR (%)	λ_a	λ_c
Test S3_Temperatura	56.7	11	1	100	1.5	5
Test S5_Temperatura	52.1	8	1	100	1.5	5
Test S7_Temperatura	53.1	5	1	500	1.5	5

Tabla 8. Plan de ensayos para la obtención de la distribución de temperatura

En total se han realizado 21 curvas de polarización más 3 ensayos en condiciones de convección libre.

5.2.3 Análisis paramétrico

Durante la experimentación se han realizado diferentes análisis paramétricos con el fin de analizar las tendencias de los principales parámetros de operación. En concreto se ha evaluado el comportamiento de la estequiometría en cátodo, la presión de operación y la humedad relativa en ánodo y cátodo. Cada uno de los ensayos se ha realizado en un punto de densidad de corriente constante y se ha modificado un solo parámetros para evaluar su influencia.

En la Tabla 9 se muestran los ensayos paramétricos realizados así como las condiciones en las que se han ensayado.

Análisis paramétrico	Configuración	T (°C)	I (A)	P (bar)	HR (%)	λ_a	λ_c
Test λ_c	5 celdas	60	10	1	100	1.5	2-7
Test HR	5 celdas	50	7	1	33-100	1.5	3.5
Test P	7 celdas	60	10	1-1.6	100	1.5	5

Tabla 9. Análisis paramétrico

Con los resultados del análisis paramétrico se verificará que el modelo analítico es capaz de reproducir las tendencias que se producen en la operación de la pila de combustible tipo PEM real.

5.3 Descripción de los componentes que forman la monocelda/stack

En esta sección se describen los componentes que se han utilizado para la fase experimental. En la Figura 24 se muestra imágenes del stack de 7 celdas así como de la monocelda vista desde la perspectiva de entrada y salida de gases y vista de perfil.

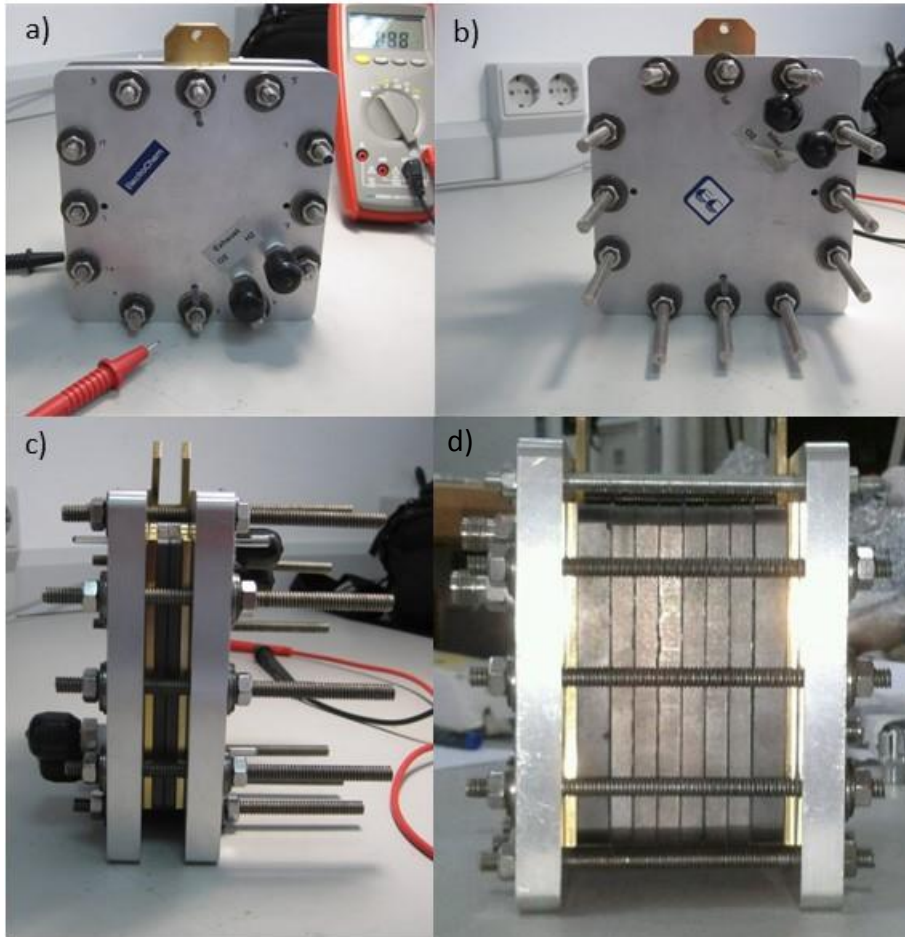


Figura 24. Imágenes del stack y monocelda. a) Vista de salida de los gases del stack y monocelda, b) Vista de entrada de los gases del stack y monocelda, c) Vista de perfil de la monocelda y d) Vista de perfil del stack (7 celdas)

A continuación se describen las especificaciones técnicas y dimensiones de cada uno de los elementos utilizados.

5.3.1 Placas bipolares

Las placas bipolares utilizadas para la realización de los ensayos experimentales en el INTA han sido adquiridas a la empresa ElectroChem con un área efectiva de 50 cm². El material de las placas bipolares es grafito con canales en serpentin (quíntuple). En la Figura 25 se muestra una imagen de la placa bipolar.



Figura 25. Placa bipolar de grafito utilizada en los ensayos experimentales en INTA

Sin embargo, en las instalaciones del PSI no se puede utilizar el grafito debido a la capacidad de absorción de los neutrones por el material. De esta forma, los resultados del PSI se obtuvieron con una placa bipolar idéntica pero se sustituyó el grafito por aluminio con un recubrimiento de PNi. En la Figura 26 se muestra una imagen de la placa bipolar en cuestión.

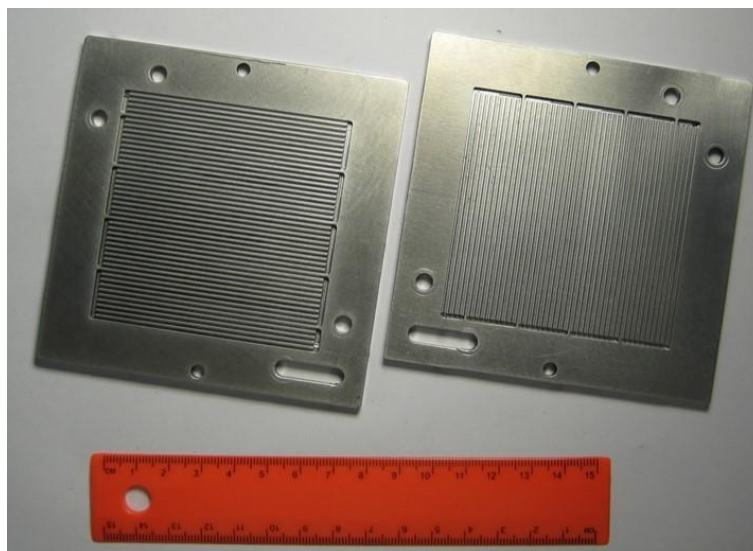


Figura 26. Placa bipolar de Aluminio con recubrimiento de PNi utilizada en los ensayos experimentales en PSI

Las propiedades de las placas bipolares utilizadas se especifican en la Tabla 10. Destacar que el valor de conductividad eléctrica de la placa bipolar de aluminio recubierta con PNi es desconocido. Sin embargo, es el único parámetro del modelo que se desconoce, una vez determinada la intensidad de corriente de referencia [16]. Por lo tanto, la conductividad eléctrica se ha utilizado como parámetro de ajuste para el caso de la monocelda ensayada en PSI obteniéndose un valor de $20000 (\Omega\text{m})^{-1}$.

	Grafito	Fuente	Aluminio + PNi	Fuente
Cond. Eléctrica (Ωm)⁻¹	95000	[106]	20000	*
Cond. Térmica (W/mK)	120	[106]	209	[89]

Tabla 10. Propiedad del grafito y del Aluminio recubierto con PNi

* Debido a que se desconoce la conductividad eléctrica con el recubrimiento de PNi, se ha utilizado como parámetro de ajuste

Finalmente, las dimensiones de las placas bipolares se especifican en la Tabla 11.

	Grafito	Fuente	Aluminio + PNi	Fuente
Espesor BP (m)	$9.5 \cdot 10^{-3}$	[106]	$4 \cdot 10^{-3}$	Anexo 11.2
A_{lat,BP} (m²)	$3.98 \cdot 10^{-3}$	Calculado	$1.67 \cdot 10^{-3}$ (m ²)	Calculado
A_{trasn,BP} (m²)	$5 \cdot 10^{-3}$	Calculado	$5 \cdot 10^{-3}$	Calculado
Altura canal (m)	$0.8 \cdot 10^{-3}$	[106]	$0.8 \cdot 10^{-3}$	[106]
Anchura canal (m)	$0.78 \cdot 10^{-3}$	[106]	$0.78 \cdot 10^{-3}$	[106]
Longitud canal (m)	$70 \cdot 10^{-3}$	[106]	$70 \cdot 10^{-3}$	[106]

Tabla 11. Dimensiones de las placas bipolares de grafito y aluminio con recubrimiento de PNi

Las definiciones de área lateral y transversal pueden consultarse en el apartado 4.3.

5.3.2 Capa difusora de gases

La capa difusora de gases o GDL por sus siglas en inglés (Gas Diffusion Layer) utilizada en la fase experimental en INTA es el modelo Sigracet 10BC de la marca SGL group [107]. En la Figura 27 se adjunta una imagen de la GDL en cuestión.



Figura 27. GDL utilizada en los ensayos experimentales en INTA (Sigracet 10BC)

Para la experimentación en PSI se utilizó el modelo Sigracet 24BC de la marca SGL group [107]. Los datos técnicos de ambas GDL se especifican en la Tabla 12

Parámetros	Sigracet 10BC	Fuente	Sigracet 24BC	Fuente
Cond. Eléctrica (Ωm) ⁻¹	280	[107]	280	[107]
Cond. Térmica (W/mK)	0.3	[107]	0.3	[107]
Angulo Contacto GDL/MPL (deg)	110	[108][109]	110	[108][109]
Porosidad GDL	0.82 (m)	[107]	0.8	[107]
% Teflon (MPL)	5	[107]	5	[107]
Porosidad MPL	0.24	[110]	0.24	[110]

Tabla 12. Datos técnicos de las GDL utilizadas (Sigracet 10BC y 24BC)

Las dimensiones de las GDLs se muestran a continuación:

	Sigracet 10BC	Fuente	Sigracet 24BC	Fuente
Esesor GDL (m)	$420 \cdot 10^{-6}$	[107]	$280 \cdot 10^{-6}$	[107]
Esesor MPL (m)	$21 \cdot 10^{-6}$	[107]	$14 \cdot 10^{-6}$	[107]
$A_{\text{lat,GDL}}$ (m ²)	$1.17 \cdot 10^{-4}$	Calculado	$7.8 \cdot 10^{-5}$ (m ²)	Calculado

Tabla 13. Dimensiones de las GDL utilizadas (Sigracet 10BC y 24BC)

La definición de área lateral puede consultarse en el apartado 4.3.

5.3.3 Membrana + catalizadores (MEA)

La membrana y los catalizadores se suministran como un único conjunto comúnmente conocido como *MEA*. La *MEA* utilizada es de la marca Baltic Fuel Cells. La membrana es de Nafion 117 y el catalizador es platino. La carga de catalizador en cátodo es de 0.6 mg Pt/cm² mientras que en ánodo es de 0.3 mg Pt/cm². El área activa es de 50 cm². En la Figura 28 se adjunta un imagen de la MEA utilizada durante la fase experimental.



Figura 28. MEA utilizada en la parte experimental

En aplicaciones de baja temperatura el material de la membrana suele ser Nafion® (Dupont). La numeración de los dígitos del modelo de la membrana (Nafion 117) aporta información acerca del espesor y del peso equivalente seco de la membrana. De esta forma, los dos primeros dígitos indican el peso equivalente del Nafion que en este caso sería de 1100 g/kmol. El tercer dígito indica el espesor de la membrana (0.007 pulgadas (175 μm)). Los datos técnicos de la MEA utilizada se especifican en la Tabla 14.

Parámetros	Nafion 117	Fuente	CL _{a/c}	Fuente
Cond. Eléctrica (Ωm)-1	Ec 26	[80]	280	[47]
Cond. Térmica (W/mK)	0.13	[111]	0.3	[47]
Carga catalizador (mg Pt/cm ²)	-	-	0.3/0.6	[111]
Angulo Contacto (deg)	-	-	110	[47]
Porosidad	-	-	0.4	[47]

Tabla 14. Datos técnicos de las MEA

Las dimensiones de las MEA se muestran en la Tabla 15.

Parámetros	Nafion 117	Fuente	CL _{a/c}	Fuente
Espesor (m)	175*10 ⁻⁶	[80]	6*10 ⁻⁶ /12*10 ⁻⁶	[80]
A _{lat} (m ²)	5.109*10 ⁻⁵	Calculado	3.348*10 ⁻⁶	Calculado

Tabla 15. Dimensiones de la MEA

La definición de área lateral puede consultarse en el apartado 4.3.

5.4 Metodología de ensayo

Para la correcta caracterización de las prestaciones de la monocelda y del stack de cada uno de los ensayos en INTA se ha utilizado la guía *FCTESTNET* tanto para monoceldas [112] como para stacks [113]. El programa *FCTESTNET* trata de estandarizar la obtención de la curva de polarización de una pila de combustible.

A continuación se resumen las etapas a realizar para caracterizar la curva de polarización según los estándares de *FCTESTNET* [112], [113]:

- 1- **Pre-acondicionamiento:** El pre-acondicionamiento forma parte de la puesta en marcha de la pila de combustible y consiste en estabilizar los parámetros de entrada al sistema obteniéndose una tensión de salida estable durante al menos 30 minutos. Los valores de entrada serán recomendados por el fabricante. En esta fase se recomienda que la tensión de la celda esté siempre por encima de 0.5 V o por encima del valor mínimo recomendado por el fabricante. El aumento de intensidad se realizará acorde a las recomendaciones del fabricante. En caso de no disponer de dicha información, *FCTESTNET* propone aumentos de intensidad de 100 mA/cm² o rampas de 10 mA/(cm²*s)
- 2- **Acondicionamiento:** El acondicionamiento consiste en ajustar los parámetros de entrada al sistema a los valores deseados cumpliendo con el criterio de estabilidad definido en *FCTESTNET*.
- 3- **Curva de polarización:** Para realizar la curva de polarización se aumenta progresivamente la intensidad para ir obteniendo valores de voltaje. Durante esta etapa, los valores de entrada al sistema tienen que ser constantes y los valores de salida deben de registrarse en función del tiempo. Se recomienda un tiempo mínimo de 2 minutos para estabilizar la tensión y un minuto adicional para adquirir los datos siempre y cuando el valor de la tensión sea constante.
- 4- **Tratamiento de datos:** Los estándares de *FCTESNET* especifican cómo realizar el tratamiento de datos.
- 5- **Criterio de aceptación:** Se recomienda que la tensión de salida de la pila de combustible no varíe más de 5 mV durante el periodo estable-

5.5 Limitaciones de ensayos

En las instalaciones del INTA se han tenido varias limitaciones a la hora de operar con el banco de ensayos FuelCon CT-1000-LT. A continuación se describen las limitaciones:

- Dificultad de operar con presiones superiores a 1 bar:

Regular la presión de operación no ha sido posible debido a que el BackFlow Regulator de cátodo se encuentra dañado y no tiene capacidad de regulación cuando el flujo es bajo. Por lo tanto, se ha tenido que operar manteniendo la válvula de salida de cátodo totalmente abierto durante toda la experimentación. Destacar que, cuando el caudal de cátodo es muy elevado, la válvula si tiene capacidad de regular la presión hasta valores comprendidos entre 1.4 y 1.6 bar. Esto solo ha podido realizarse para los ensayos del stack con la configuración de 7 celdas y a partir de 8 A.

- Dificultades para mantener la temperatura de operación en el rango de bajas densidades de corriente:

Para calefactar tanto la monocelda como las diferentes configuraciones del stack se ha utilizado una resistencia eléctrica que envuelve la pila de combustible así como una caja aislante donde se ha introducido la misma. Sin embargo, para densidades de corriente bajas, donde la generación de calor no es suficiente para mantener la temperatura de la celda, la temperatura de operación ha sido compleja de estabilizar y en ocasiones ha descendido hasta 5 °C por debajo de su valor de consigna.

- Problemática asociada a la tipología de humidificador de la estación de trabajo:

Los humidificadores que incorpora el banco de ensayos FuelCon CT-1000-LT son de borboteo. Esto implica que la corriente gaseosa de ánodo y cátodo se inyectan directamente en un volumen de agua líquida con el objetivo de saturarla completamente. Sin embargo, cuando el caudal es muy elevado, la corriente gaseosa puede arrastrar gotas de agua líquida e introducirlas al sistema. En este caso, para la operación en configuración de stack con estequiometría en cátodo elevada, se ha producido dicho fenómeno. El fenómeno se detecta de forma simple debido a que tanto la temperatura de operación como las prestaciones de la pila de combustible disminuyen de forma pronunciada.

Además, de la problemática relativa al banco de ensayos, existe otro factor que ha limitado la operación de la pila de combustible como es el carácter destructivo de la membrana si se alcanzan las zonas de pérdidas por concentración. *FCTESTNET* [113] recomienda que la tensión de la celda nunca sea inferior a 0.3 V. En esta Tesis Doctoral se ha sido más conservador y los ensayos se han parado siempre que la tensión de alguna de las celdas ha sido inferior a 0.4 V.

5.6 Resultados obtenidos

En esta sección se muestran los resultados obtenidos durante los ensayos experimentales en las instalaciones del INTA y los resultados experimentales que se han utilizado de las instalaciones del PSI. Los resultados experimentales se utilizarán para la validación del modelo analítico unidimensional de la pila de combustible tipo PEM. La sección se ha dividido en 4 bloques claramente diferenciados.

En primer lugar se muestran de forma general los resultados de la curva de polarización obtenidos durante la experimentación tanto a nivel de monocelda como de stack formado por diferentes números de celdas.

En segundo lugar, se presentan los resultados de la cantidad de agua acumulada en la GDL+MEA obtenidos mediante radiografía de neutrones así como la tensión de la monocelda para los ensayos utilizados de las instalaciones del PSI.

En tercer lugar se exponen los resultados de los análisis paramétricos realizados y se analizan sus tendencias.

Finalmente, se detallan los resultados obtenidos de la medida de distribución de temperaturas para las diferentes configuraciones del stack.

5.6.1 Resultados curvas de polarización (monocelda y stack)

En esta sección se muestran de forma general las curvas de polarización obtenidas durante la fase experimental. Debido a la gran cantidad de curvas de polarización realizadas durante la fase experimental (29 curvas completas), en esta sección tan solo se presentan un total de 12 curvas de polarización. El resto de curvas puede consultarse en el Anexo 11.4. Además, en esta sección se comparan curvas de polarización donde tan solo se cambió un solo parámetro de operación con el fin de analizar la influencia de dicho parámetro.

La influencia de la humedad relativa se presenta en la Figura 29 para la configuración de monocelda y en la Figura 30 para la configuración de stack formada por 5 celdas. Se comprueba que, para las condiciones de temperatura y estequiometría del ensayo, un aumento de la humedad relativa en cátodo y ánodo mejora las prestaciones de la monocelda y del stack de forma notable. Este fenómeno es esperable y son muchos los autores que han obtenidos los mismos resultados [12], [15], [114], [115],[76]. En este caso, aumentar la humedad relativa mejora las prestaciones de la pila de combustible debido a una mejor hidratación de la membrana provocando un aumento de la conductividad eléctrica de la misma. Sin embargo, un aumento de la humedad relativa no tiene porque ser siempre positivo para las prestaciones de la pila de combustible. Para altas densidad de corriente, donde la generación de agua es abundante, puede ser recomendable disminuir la humedad relativa tal y como se mostrará en el Capítulo 7. Aplicaciones. Para estos casos, los modelos correspondientemente validados pueden ayudar a predecir en que momento hay que disminuir la humedad relativa para no perjudicar las prestaciones de la pila de combustible.

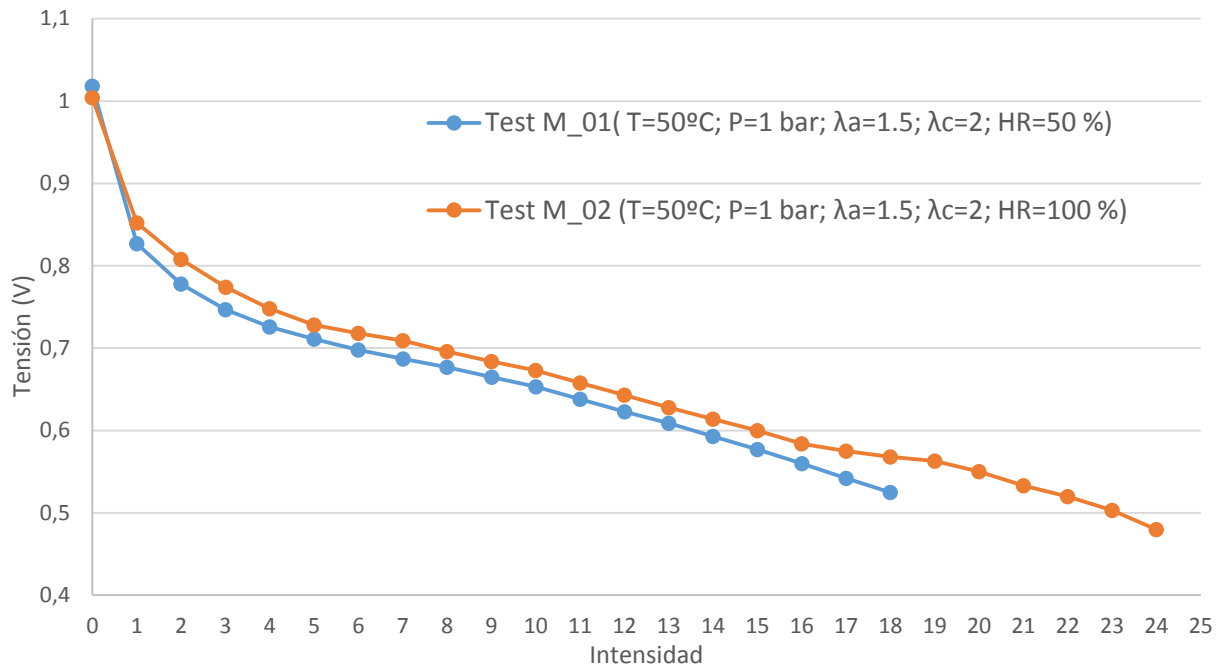


Figura 29. Influencia de la humedad relativa en los ensayos con configuración de monocelda

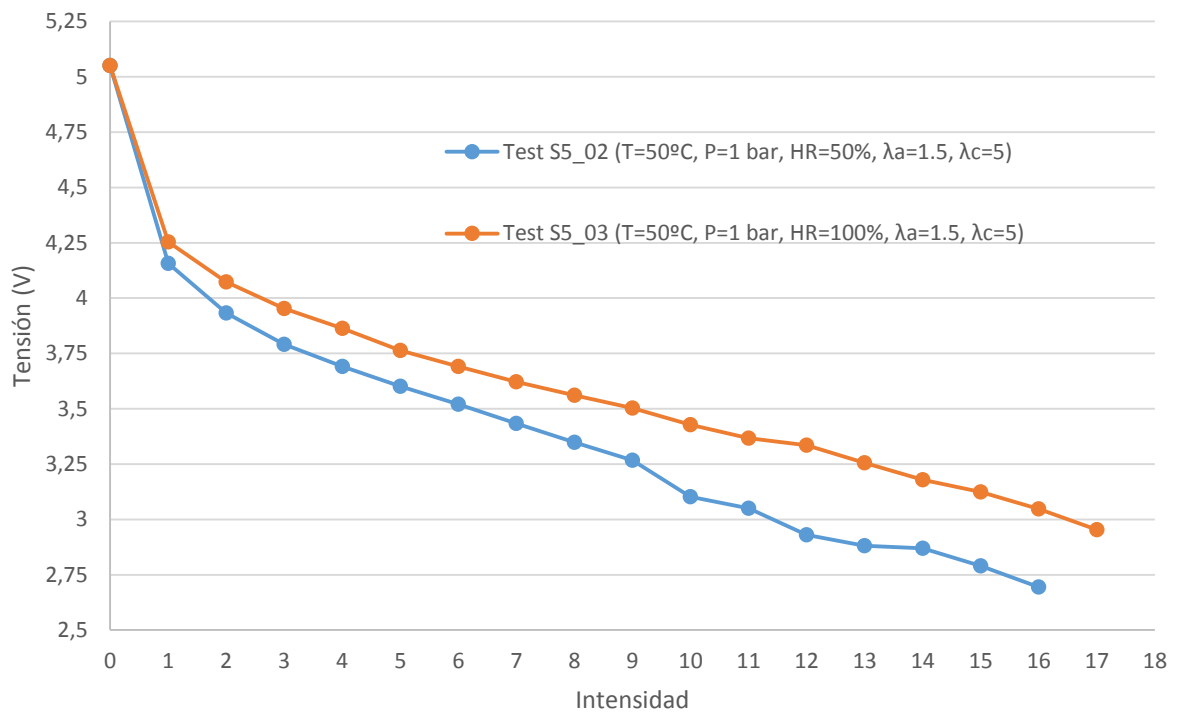


Figura 30. Influencia de la humedad relativa en los ensayos con configuración de stack formado por 5 celdas

El efecto de la estequiometría en cátodo se muestra en la Figura 31 para la configuración stack formado por 3 celdas y en la Figura 32 para la configuración de stack formado por 7 celdas. Se observa que la tensión aumenta al disminuir la estequiometría en cátodo. El resultado obtenido es acorde A. Kabza [116] donde se propone utilizar un alto valor de estequiometría en cátodo para bajas densidad de corriente y un valor bajo/medio para medias/altas densidad de corriente.

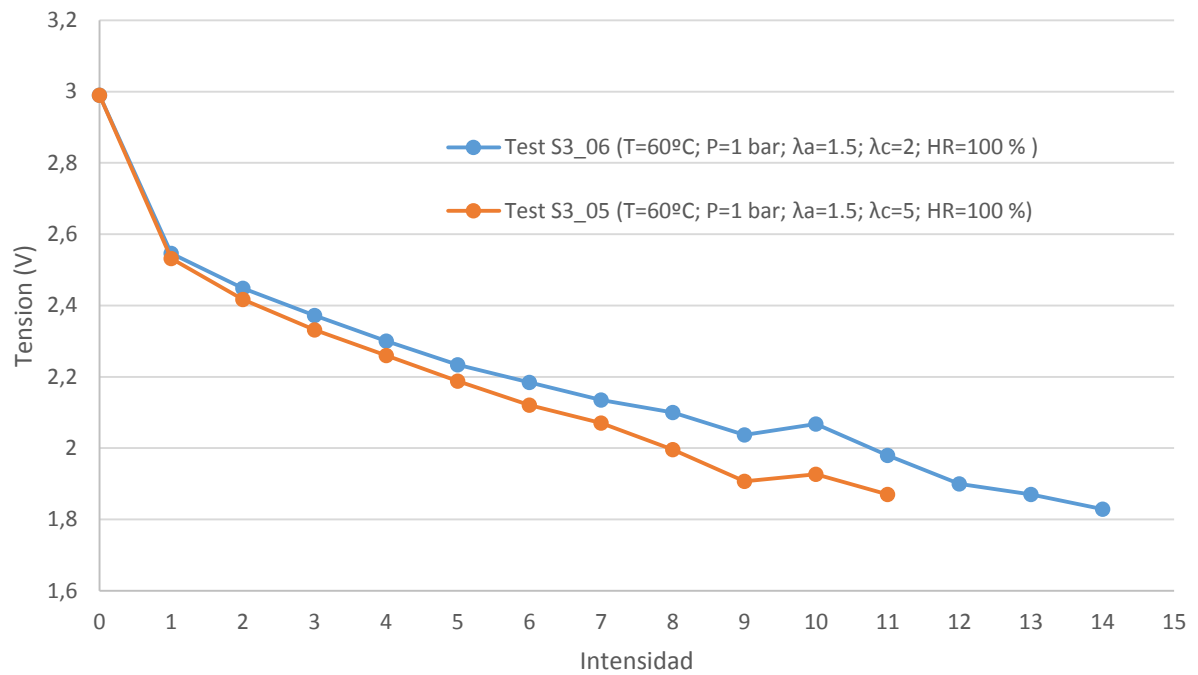


Figura 31. Influencia de la estequiometria en cátodo en los ensayos con configuración de Stack formado por 3 celdas

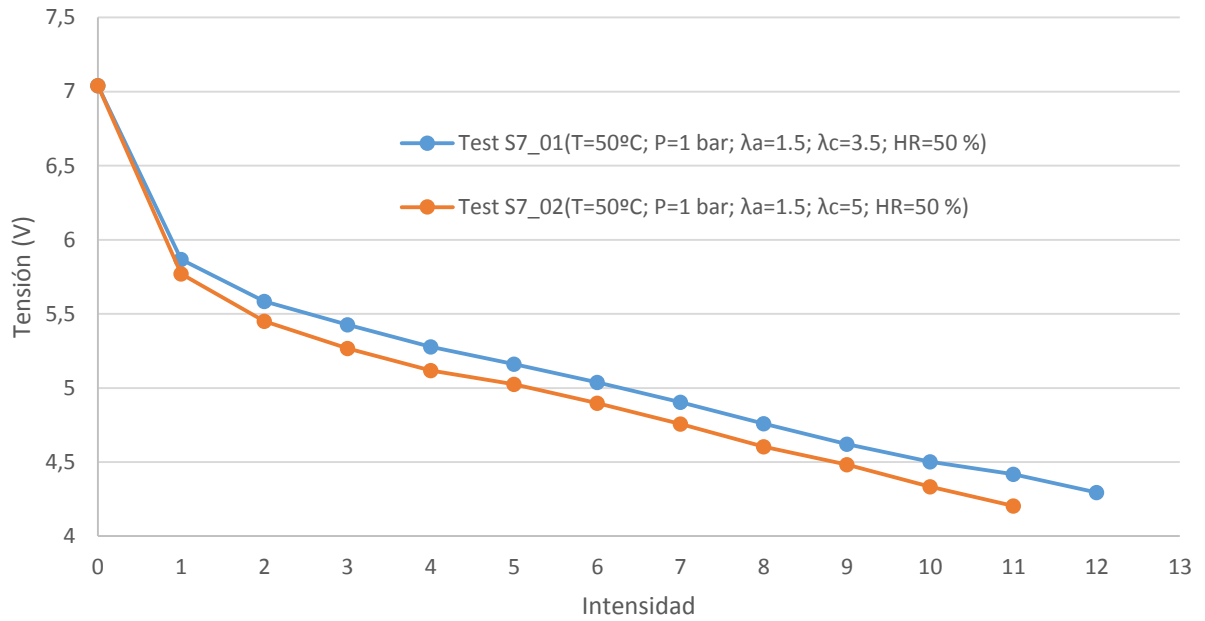


Figura 32. Influencia de la estequiometría en cátodo en los ensayos con configuración de stack formado por 7 celdas

Sin embargo, el efecto de la estequiometría en cátodo puede ser contrario dependiendo las condiciones de operación. En los resultados del PSI, donde la presión de operación es el cambio más significativo con respecto a los ensayos en INTA, se observa que la tensión aumenta levemente al aumentar la estequiometría en cátodo. Este fenómeno no es extraño y se encuentra también en la literatura [115]. El modelo analítico desarrollado es capaz de predecir estos cambios de tendencias y en la sección 7.1 se explica el motivo del aumento o disminución de la tensión al modificarse la estequiometría en cátodo para diferentes condiciones de operación.

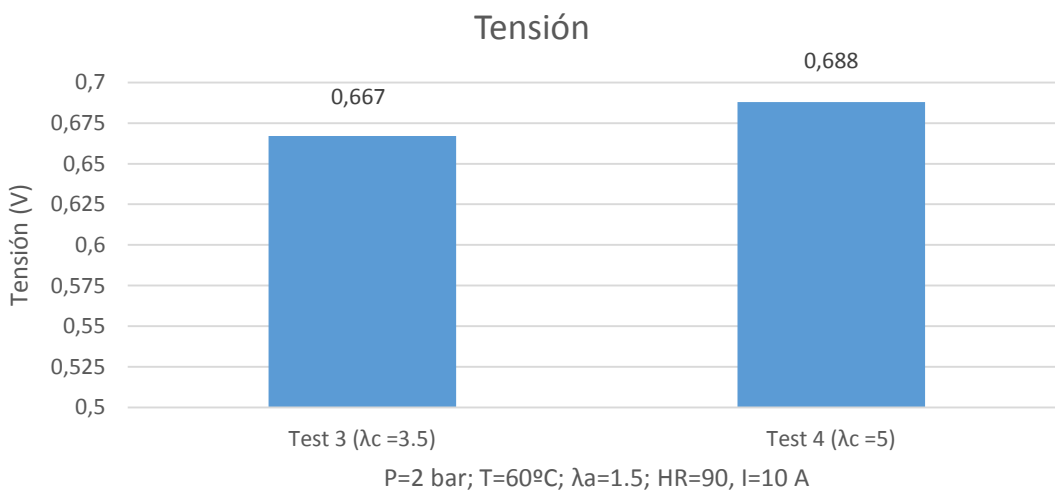


Figura 33. Influencia de la estequiometría en cátodo en los ensayos PSI

El efecto de la temperatura de operación se muestra en la Figura 33 para el caso de stack con configuración de 5 celdas y en la Figura 35 para el stack con configuración de 7 celdas. Para ambos casos se observa que las prestaciones de la pila de combustible para bajas intensidades de corriente son mejores para 60°C mientras que para media y alta intensidad de corriente la situación se invierte y mejoran las prestaciones para 50°C. Un incremento de la temperatura de operación suele ser beneficioso para las prestaciones de la pila de combustible [15]. Sin embargo, es bien conocido que dicha tendencia es cierta siempre y cuando no se produzca un secado de la membrana [12], [16]. Por este motivo, existe un valor de temperatura para el cual seguir aumentando la temperatura de operación es perjudicial no solo para las prestaciones de la pila de combustible sino también para la integridad de la membrana [76]. Destacar que la experimentación se realizó con presión de operación de 1 bar. La combinación de baja presión de operación y alta temperatura de operación favorece la fase gas del agua pudiéndose producir un secado de la membrana, justificándose que para una temperatura de operación de 50°C las prestaciones de la pila de combustible sean mayores que para 60°C.

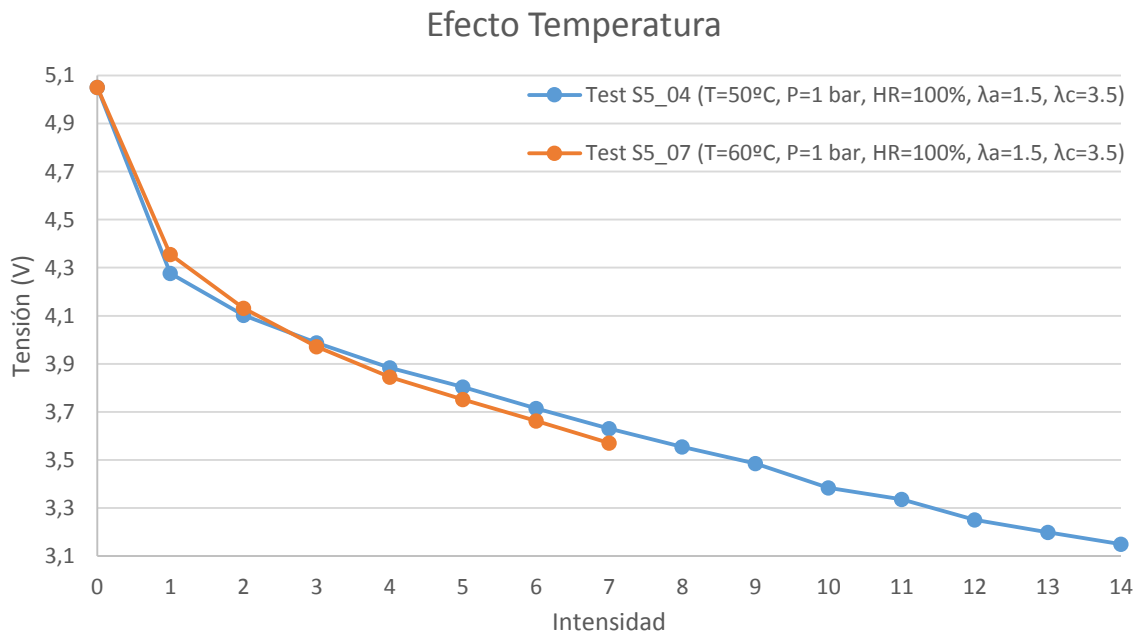


Figura 34. Influencia de la temperatura de operación en los ensayos con configuración de stack formado por 5 celdas

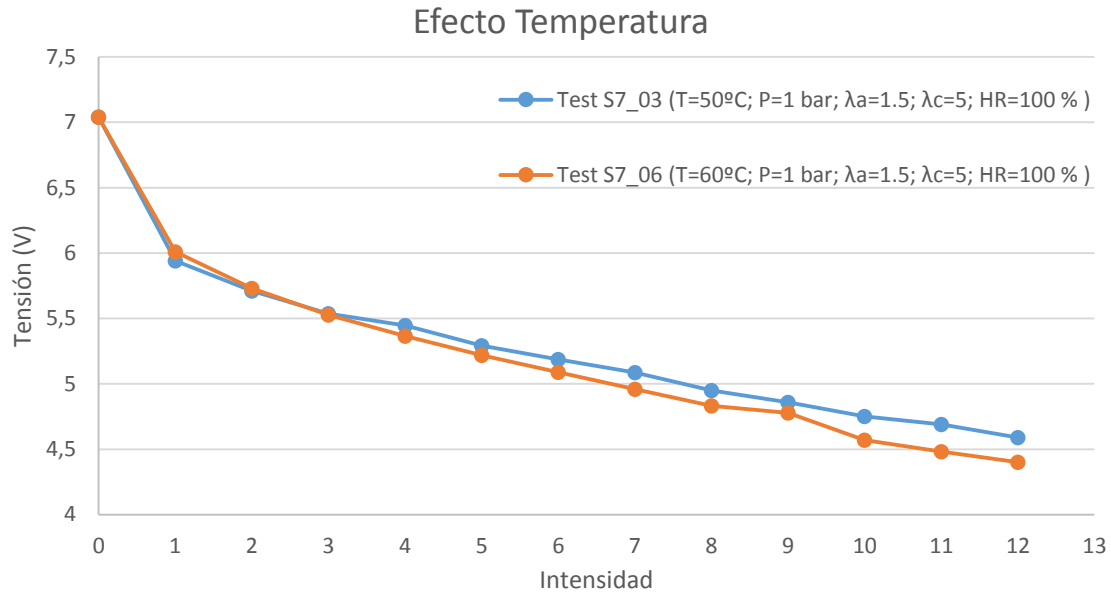


Figura 35. Influencia de la temperatura de operación en los ensayos con configuración de Stack formado por 7 celdas

Por último, destacar que durante la operación se ha observado que una combinación de alta temperatura de operación y baja humedad relativa perjudica de forma notable las prestaciones de la pila de combustible hasta el extremo de que no se ha podido realizar la mayoría de los experimentos con dichas condiciones de operación debido a que no se conseguía estabilizar la tensión. En las condiciones descritas, las prestaciones disminuían bruscamente para bajos valores de intensidad. Los casos donde no ha sido posible ensayar se muestran en la Tabla 16. Dicha combinación de parámetros de operación es perjudicial para las prestaciones de la pila de combustible debido a la deshidratación de la membrana y su correspondiente disminución de la conductividad eléctrica [16]

	T (°C)	HR (%)	λ_a	λ_c	P (bar)
Test M_04	60	50	1.5	2	1
Test M_05	60	50	1.5	3.5	1
Test S3_03	60	50	1.5	3.5	1
Test S5_06	60	50	1.5	2	1
Test S7_05	60	50	1.5	5	1

Tabla 16. Ensayos que no ha podido realizarse de forma satisfactoria

5.6.2 Resultados ensayos PSI

A continuación se describen los resultados experimentales que se han utilizado del PSI. La gran ventaja de utilizar los resultados experimentales del PSI es que, además de caracterizar el voltaje de la monocelda, permite calcular la cantidad de agua acumulada en GDL+MEA para diferentes condiciones de operación mediante radiografía de neutrones. De esta forma, es posible validar simultáneamente el voltaje de la monocelda y la cantidad de agua acumulada en GDL+MEA.

En la Figura 36 se muestra la evolución del voltaje de la monocelda para diferentes condiciones de humedad relativa manteniendo el resto de los parámetros de operación constantes. La tensión de la celda aumenta progresivamente conforme aumenta la humedad relativa. Además, se observa que la tendencia es cada vez menos pronunciada. Mientras que aumentar la humedad relativa de 35 al 60 % ha supuesto un aumento de un 6% en la tensión, aumentar de un 60 a un 90 % de humedad relativa solo ha supuesto un aumento de tensión de 1.2%. El aumento de la humedad relativa provoca un aumento la conductividad eléctrica de la membrana debido a su mayor hidratación que se traduce en una mejora de las prestaciones de la monocelda aumentando el voltaje de la monocelda [102], [114], [115], [76], [117].

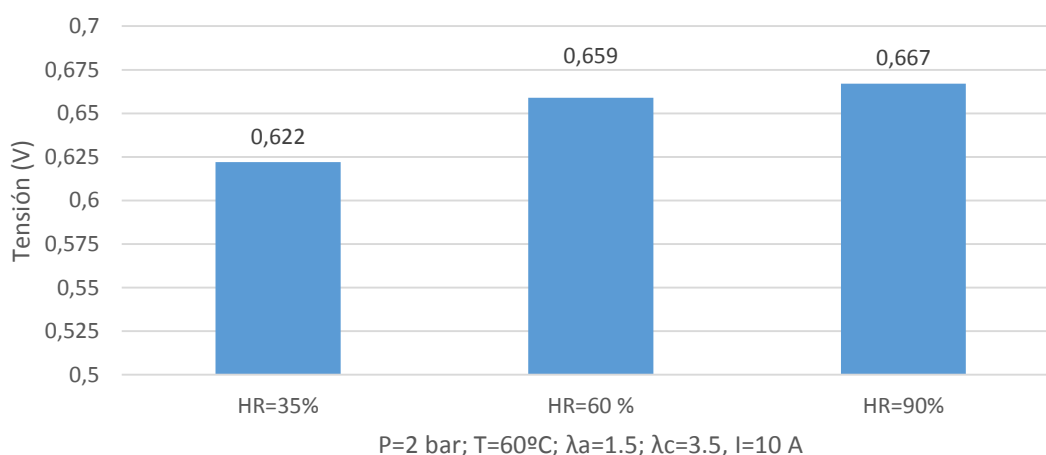


Figura 36. Influencia de la humedad relativa en los ensayos de la monocelda

En la Figura 38 se muestran las distribuciones de agua acumulada en la GDL+MEA tras procesar los datos proporcionados por el PSI. Se observa que conforme aumenta la humedad relativa, la cantidad de agua es cada vez mayor. Esto se traduce en un aumento de la conductividad eléctrica de la membrana y, por consiguiente, menos pérdidas óhmicas (Ver Ec 26).

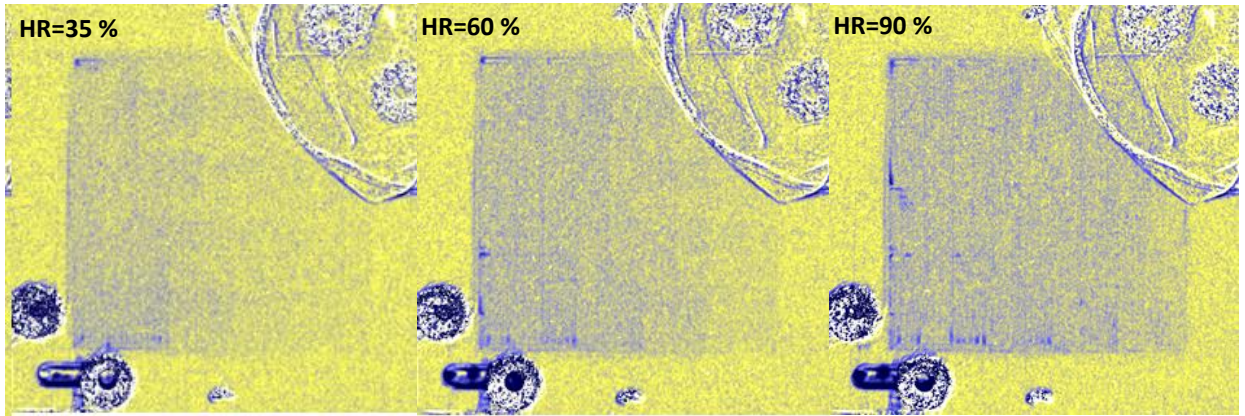


Figura 37. Distribución de cantidad de agua acumulada en MEM+GDL para diferentes valores de HR

La cantidad de agua acumulada en la MEA+GDL se especifica en la Figura 38 donde se muestran los gramos de agua para los diferentes valores de humedad relativa. En este caso, al aumentar la humedad relativa del 35 al 60 % la cantidad de agua acumulada aumentó un 45 % mientras que al pasar del 60 al 90% la cantidad de agua aumentó un 21%.

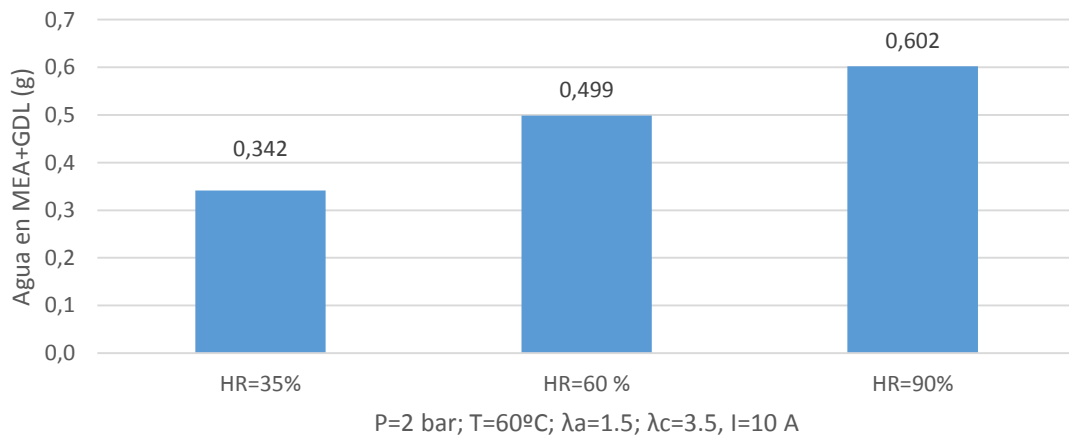


Figura 38. Cantidad de agua acumulada en MEM+GDL para diferentes valor de HR

5.6.3 Resultados de los análisis paramétricos

Durante los ensayos realizados en las instalaciones del INTA se realizó una serie de análisis paramétricos con el objetivo de verificar la influencia de las principales variables de operación con el objetivo de analizar sus tendencias. Estas tendencias se han utilizado posteriormente para verificar que el modelo captura de forma correcta cualquier variación en las condiciones de operación. En particular, se ha analizado la influencia de la estequiometría en cátodo, la humedad relativa y la presión de operación. En la Tabla 17 se muestra las condiciones de operación para cada Test realizado.

Análisis paramétrico	Configuración	T (°C)	I (A)	P (bar)	HR (%)	λ_a	λ_c
Test λ_c	5 celdas	60	10	1	100	1.5	2-7
Test HR	5 celdas	50	7	1	33-100	1.5	3.5
Test P	7 celdas	60	10	1-1.6	100	1.5	5

Tabla 17. Plan de ensayos para la realización de los análisis paramétricos

En la Figura 39 se detallan los resultados obtenidos al aumentar de forma progresiva la estequiometría en cátodo desde un valor de 2 hasta 7. Se observa que, para las condiciones del ensayo, aumentar la estequiometría en cátodo perjudica las prestaciones de la pila de combustible. En este caso en particular, aumentar la estequiometría en cátodo desde 2 hasta 7 implica una disminución de la tensión de un 5.3%. El efecto de la estequiometría ha sido analizado por diferentes autores como A. Iranzo [115] donde se observa un comportamiento opuesto al aquí descrito aunque la presión de operación es diferente. Alexander Kabza [116] recomienda trabajar con bajos valores de estequiometría en cátodo para altos valores de densidad de corriente (del orden de $\lambda_c=1.8$) y valores más elevado de estequiometría en cátodo para bajos/medios valores de densidad de corriente ($\lambda_c=3.5$). En la sección 7.1.2 se analizará en detalle el efecto de la estequiometría en cátodo justificándose su tendencia en función de las condiciones de operación.

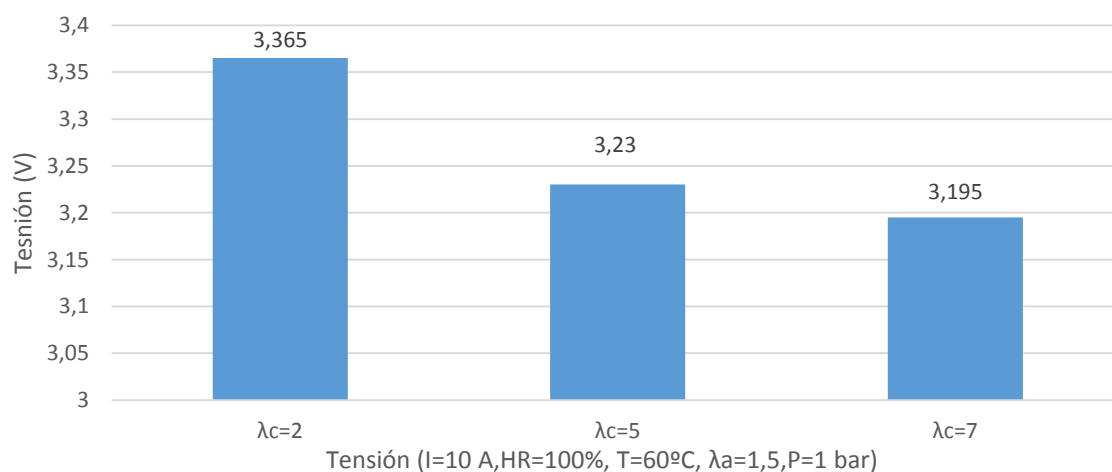


Figura 39. Análisis paramétrico de la estequiometría en cátodo (Test λ_c)

El efecto de la humedad relativa se detalla en la Figura 40. Para las condiciones ensayadas, se observa un aumento progresivo de la tensión conforme se aumenta la humedad relativa en ánodo y cátodo. En este caso, se observa que el incremento de tensión es cada vez menor conforme aumenta la humedad relativa. De esta forma, pasar del 33 al 45 % de humedad relativa implica un aumento en la tensión del stack de un 4.7% mientras que pasar de un 80 a un 100% de humedad relativa implica un aumento en la tensión de un 1.1 %. Finalmente, destacar el alto impacto que tiene la humedad relativa en la operación de la pila de combustible. En este caso, las prestaciones de la pila de combustible han aumentado un 13.2 % al aumentar la humedad relativa en ánodo y cátodo desde un 33% hasta un 100 %. En la sección 7.1.1 se analizará en detalle el efecto de la humedad relativa en las prestaciones de la pila de combustible tipo PEM justificándose su tendencia en función de las condiciones de operación.

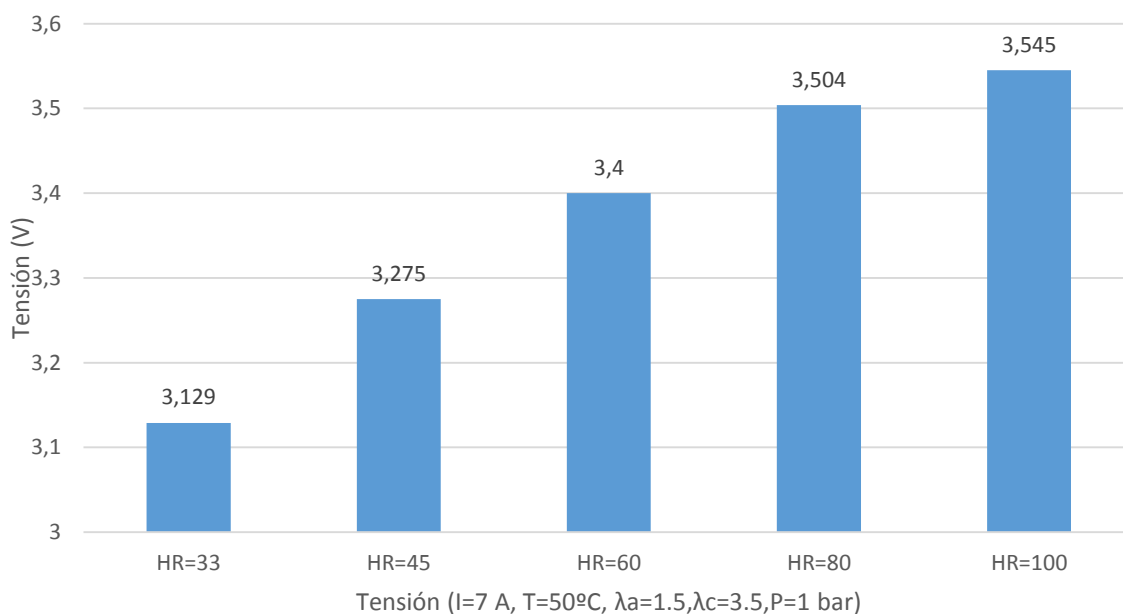


Figura 40. Análisis paramétrico de la humedad relativa (Test HR)

Finalmente, en la Figura 41 se muestran los resultados del análisis parámetro de la presión de operación. Los resultados muestran que un aumento en la presión de operación resulta beneficioso para las prestaciones de la pila de combustible. En este caso, aumentar la presión de operación desde 1 hasta 1.6 bar ha implicado un aumento en la tensión de un 7%. Sin embargo, al igual que se observó con la humedad relativa, cada vez el incremento de tensión es menor. Este resultado puede resultar interesante ya que puede existir un valor de presión de operación para el cual, aunque se aumente su valor, las prestaciones no se vean influenciadas. En este caso en particular, pasar de 1 a 1.2 bar ha supuesto un aumento en el valor de la tensión de un 3 % mientras que pasar de 1.4 a 1.6 bar el aumento ha sido de 1.5 %.

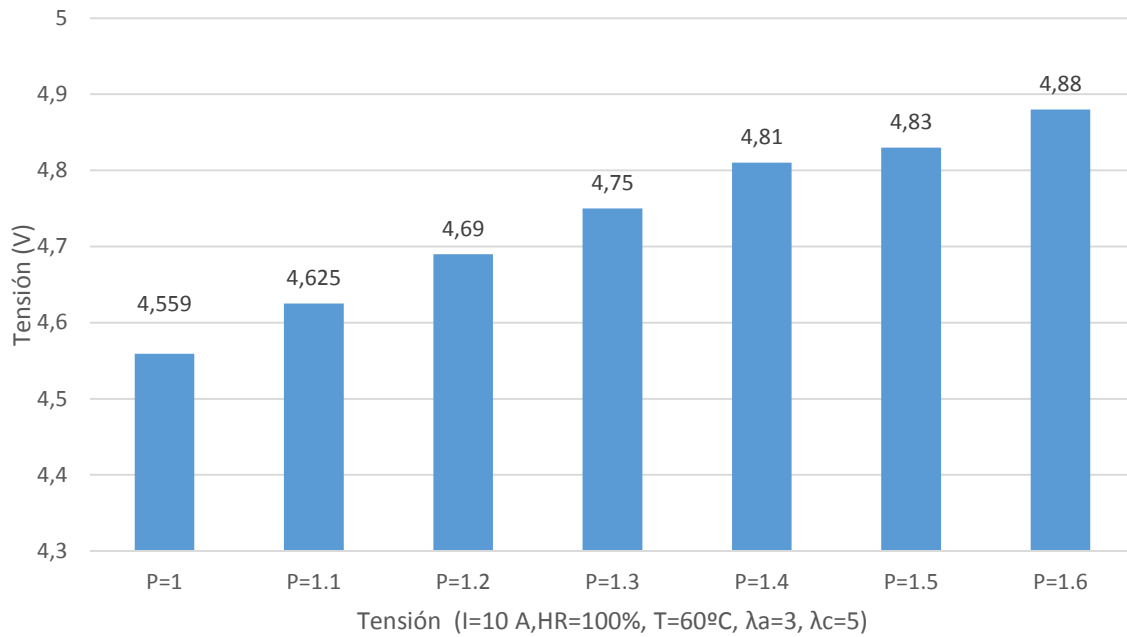


Figura 41. Análisis paramétrico de la presión de operación (Test P)

Es importante destacar que aumentar la presión de operación favorece las prestaciones de la pila de combustible tipo PEM acorde al potencial de Nerst (Ver Ec 17), a que se favorece la presencia de agua líquida [12], [76] y a que se favorece el transporte de las especies gaseosas [15]. Sin embargo, la mejora que proporciona el potencial de Nerst es prácticamente despreciable. En la Tabla 18 se muestra la contribución total de aumentar la presión de operación con respecto al caso base de presión de operación de 1 bar ($\Delta V_{\text{exp}} (P-1)$) y el término de aumentar la presión debido al potencial de Nerst ($\Delta V_{\text{Nerst}} (P-1)$). Se observa que la contribución de tensión debido a Nerst es despreciable en comparación con el total.

Presión (bar)	$V_{\text{exp}} (V)$	$\Delta V_{\text{exp}} (P-1) (V)$	$\Delta V_{\text{Nerst}} (P-1) (V)$
1	4.559	0	0
1.1	4.625	0.066	0.001
1.2	4.69	0.131	0.001
1.3	4.75	0.191	0.002
1.4	4.81	0.251	0.003
1.5	4.83	0.271	0.003
1.6	4.88	0.321	0.004

Tabla 18. Contribución del término de Nerst al amentar la presión de operación

5.6.4 Resultados de la distribución de temperaturas medidas en el stack

Los resultados de la distribución de temperatura obtenida para cada configuración ensayada del stack se detallan en esta sección. Los resultados obtenidos se utilizarán para validar experimentalmente el perfil de temperaturas en el stack.

Para llevar a cabo la experimentación se ha contado con el termopar disponible de la bancada FuelCon el cual se ha ido posicionando en cada una de las placas bipolares que consta el stack con el objetivo de obtener una distribución cuantitativa de temperatura. Adicionalmente, se ha utilizado una cámara termográfica con el fin de fotografiar la distribución de cualitativa de temperatura para cada configuración del stack. En particular se ha utilizada el modelo Testo 875i cuyas características pueden consultarse en el anexo 11.2 o en la referencia [118].

Para la realización de cada ensayo, se ha llevado el stack a unas condiciones de operaciones tales que no ha sido necesario aporte de calor ni de refrigeración. En dichas condiciones, se ha estabilizado la pila de combustible y se ha medido la temperatura en cada una de las placas bipolares que consta el stack. Las condiciones de operación de cada ensayo se especifican en la Tabla 19 siendo la temperatura ambiente de 23°C.

Convección Libre	T (°C)	I (A)	P (bar)	HR (%)	λ_a	λ_c
Test S3_Temperatura	56.7	11	1	100	1.5	5
Test S5_Temperatura	52.1	8	1	100	1.5	5
Test S7_Temperatura	53.1	5	1	500	1.5	5

Tabla 19. Plan de ensayos para la obtención de la distribución de temperatura

En la Figura 42 se muestra tanto la distribución de temperatura fotografiada con la cámara térmica como los valores de temperatura medidos con el termopar de la bancada para la configuración del stack formado por tres celdas.

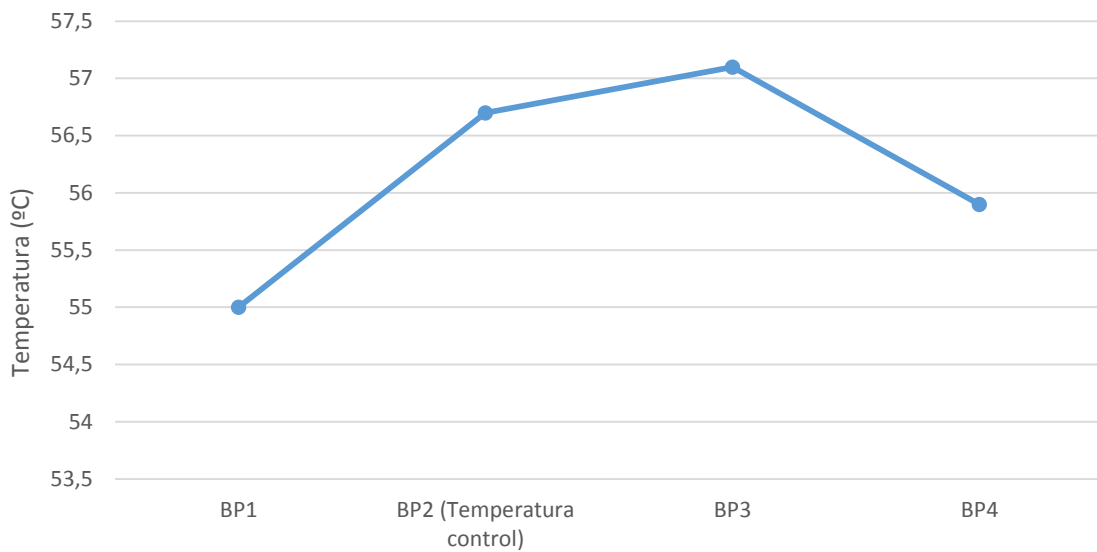
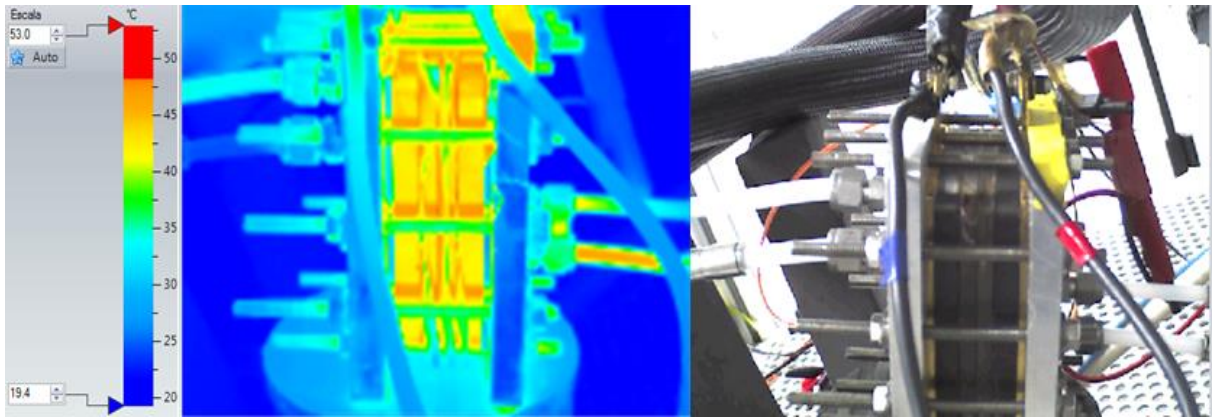


Figura 42. Perfil de temperatura del stack de 3 Celdas (Test S3_Temperatura)

Los resultados muestran una diferencia de 2.1 °C entre la temperatura máxima y mínima y una desviación de +0.7% y -3% entre la temperatura de control y la temperatura máxima y mínima respectivamente. En cuanto a la distribución de temperaturas, se observa un perfil donde las temperaturas más bajas se encuentran en los extremos, coincidiendo que el extremo a menos temperatura se corresponde con la zona de entrada de reactivos. La zona central se corresponde con la zona de más temperatura.

La distribución de temperatura para el stack formado por 5 celdas se muestra en la Figura 43.

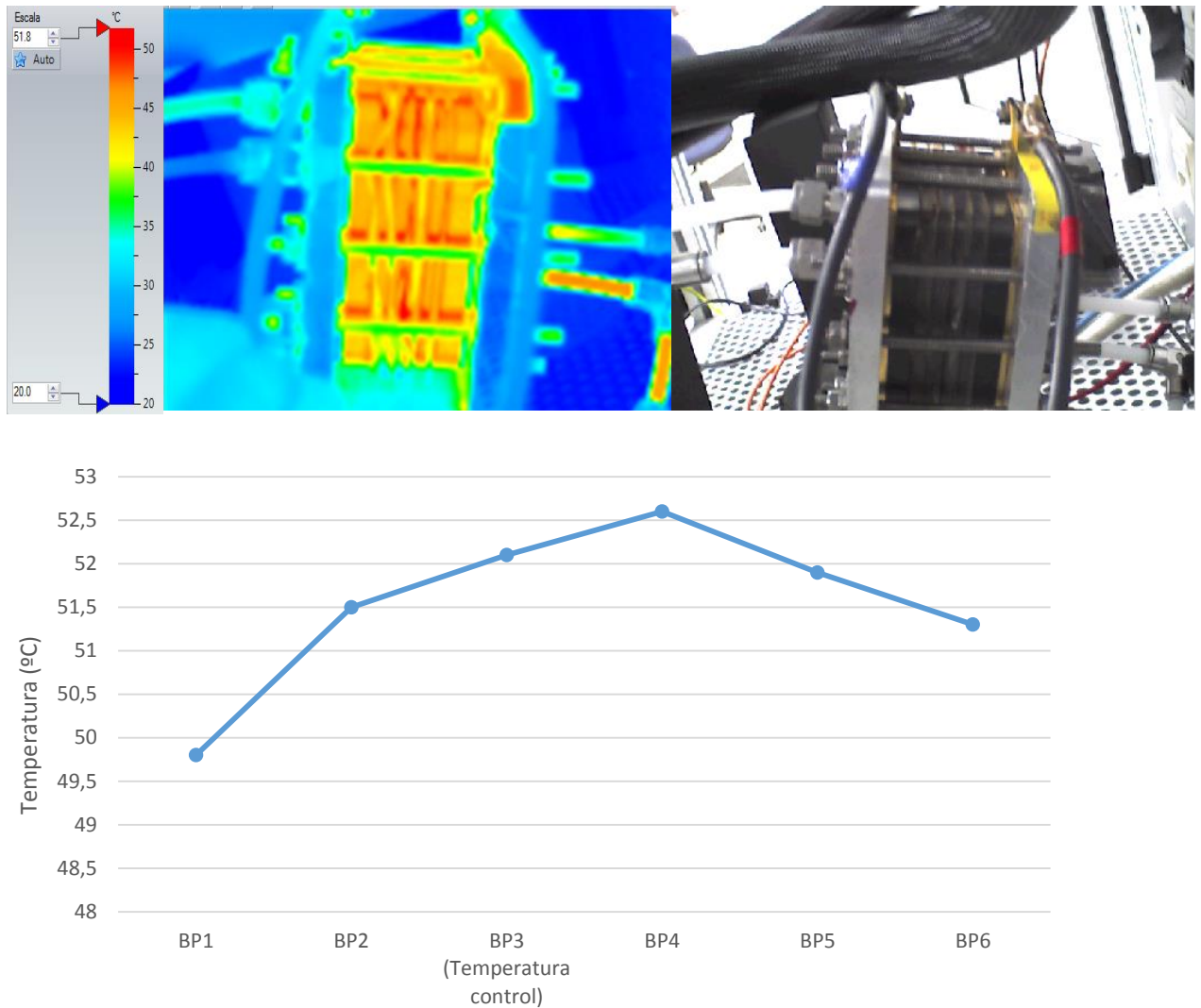


Figura 43. Perfil de temperatura del stack de 5 Celdas (Test S5_Temperatura)

Los resultados muestran una diferencia de temperatura 2.8°C entre la temperatura máxima y mínima y una desviación de $+0.01\%$ y -4.41% entre la temperatura de control y la temperatura máxima y mínima respectivamente. La distribución de temperatura es idéntica a la descrita en Test S3_Temperatura, situándose las zonas de menores temperaturas en los extremos y la de mayores temperaturas en las zonas centrales.

Por último, en la Figura 44 se muestra la distribución de temperatura para el stack de 7 celdas.

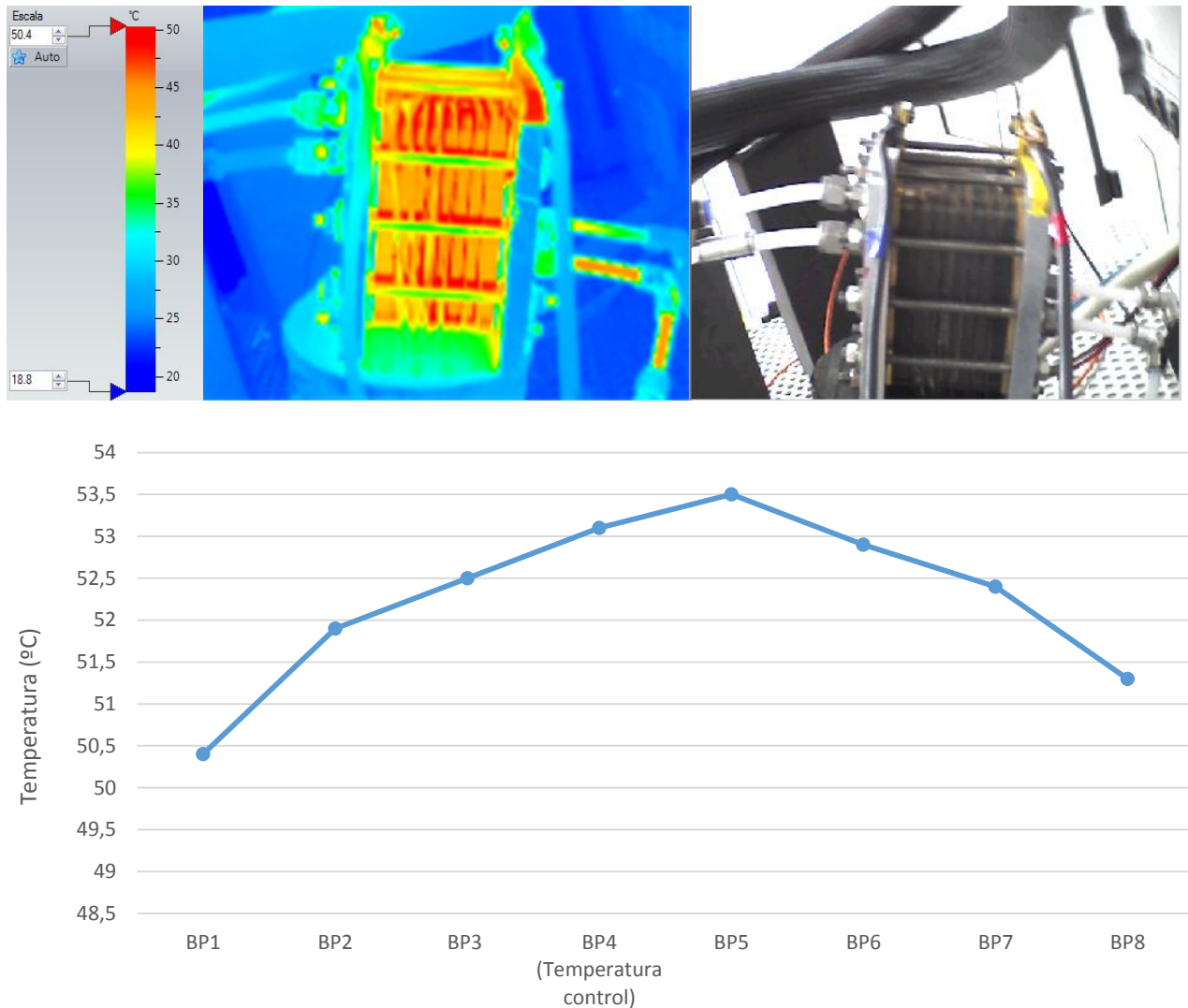


Figura 44. Perfil de temperatura del stack de 7 Celdas (Test S7_Temperatura)

Los resultados muestran una diferencia de temperatura 3.1 °C entre la temperatura máxima y mínima y una desviación de +0.01% y -5.3% entre la temperatura de control y la temperatura máxima y mínima respectivamente. La distribución de temperatura es idéntica a la descrita anteriormente en el Test S3_Temperatura y Test S5_Temperatura, situándose las zonas de menores temperaturas en los extremos y la de mayores temperaturas en la zona central.

5.7 Conclusiones de la fase experimental

Tras el análisis de los resultados obtenidos durante la experimentación se concluye que:

- Se han realizado de forma satisfactoria las curvas de polarización para la mayoría de los tests propuestos, obteniéndose tendencias cuantitativas con respecto a las principales variables de operación (humedad relativa, estequiometría en cátodo y temperatura).
- Operar con alta temperatura y bajo grado de humedad relativa perjudica las prestaciones de la pila de combustible. Bajo estas condiciones, no se ha podido realizar curvas de polarización debido a que las prestaciones disminuían de forma pronunciada incluso para bajos valores de intensidad. Este hecho ha ocurrido tanto en la experimentación de la monocelda como en las diferentes configuraciones ensayadas del stack.
- Se han utilizado resultados obtenidos en el PSI donde se puede estimar la cantidad de agua acumulada en GDL+MEA. Se ha observado que a medida que se aumenta la humedad relativa en ánodo/cátodo aumenta la cantidad de agua acumulada en GDL+MEA y aumenta las prestaciones de la pila de combustible.
- Se han realizado de forma satisfactoria tres análisis paramétricos. En particular, se ha analizado la influencia de la presión de operación, estequiometría en cátodo y humedad relativa.
- Se ha obtenido la distribución de temperatura para las tres configuraciones de stack ensayadas. En todas las curvas se observa el mismo patrón. La zona de menor temperatura se localiza en los extremos, coincidiendo la de menor temperatura con la zona de entrada de reactivos. La zona de mayor temperatura se encuentra en la zona central del Stack.
- A medida que aumenta el número de celdas en el stack, se aprecia una mayor diferencia de temperatura entre la celda de mayor y menor temperatura.
- Se dispone de una caracterización de la pila de combustible (tanto a nivel de monocelda como de stack) que permite la validación del modelo analítico desarrollado. Las variables determinadas de forma cuantitativa durante la experimentación han sido:
 - Voltaje de la monocelda y del stack
 - Cantidad de agua acumulada en GDL + MEA
 - Distribución de temperaturas en un set de stacks de 3, 5 y 7 celdas

6 Validación experimental del modelo analítico

La teoría es cuando se sabe todo y nada funciona. La práctica es cuando todo funciona y nadie sabe por qué. En este caso hemos combinado la teoría y la práctica: Nada funciona y nadie sabe por qué

Albert Einstein

En esta Tesis doctoral, además de modelar un stack completo y todos sus fenómenos asociados, se han validado experimentalmente tres parámetros simultáneamente lo que implica un resultado novedoso con respecto al estado del arte de modelado de pilas de combustible tipo PEM. Además de validar la curva de polarización, se ha validado la distribución de temperaturas en el stack y la cantidad de agua acumulada en GDL+MEA.

En este capítulo se comparan los resultados obtenidos con el modelo analítico desarrollado con los resultados experimentales descritos en la sección 5.6. La validación experimental se divide en tres bloques.

En primer lugar, se presentan los resultados de la validación de la monocelda tanto a nivel de prestaciones como a nivel de cantidad de agua acumulada en la GDL+MEA. A continuación, se presentan los resultados de la validación de las prestaciones del stack así como del perfil de temperaturas. Finalmente, se utilizan los resultados experimentales del análisis paramétrico para verificar que el modelo analítico predice cuantitativamente las tendencias reales observadas durante la fase experimental.

Para comparar los resultados del modelo analítico con los datos experimentales de voltaje, cantidad de agua acumulada en MEA+GDL y temperatura, se calcula el error relativo a partir de la Ec 89. Además, también se ha utilizado la Ec 90 para cuantificar la desviación global de la curva de polarización completa.

$$Error_{I=i} (\%) = \left| \frac{Medida Real_{I=i} - Medida Modelo_{I=i}}{Medida Real_{I=i}} \right| \times 100 \quad \text{Ec 89}$$

$$Error_{Curva polarización} (\%) = \frac{\sum_{i=0}^n Error_{I=i}}{n} \times 100 \quad \text{Ec 90}$$

Donde ``n`` se refiere al número de datos utilizados.

Destacar que la parte de pérdidas por concentración no ha sido validada aunque sí ha sido incorporado al modelo analítico. La validación no ha sido posible debido a la posible degradación total o parcial de la membrana al trabajar a bajos voltajes. Para el cálculo de la densidad de corriente límite (i_{lim}) se ha tomado para cada test el valor de la intensidad de corriente para el cual la concentración de O_2 es igual a 0 en la capa catalítica. En el caso del voltaje a circuito abierto, se ha utilizado el valor experimental medido en las instalaciones de INTA.

En cuanto al rango de validez del modelo analítico, el modelo ha sido validado experimentalmente para el siguiente rango de valores de las principales condiciones de operación:

- Temperatura de operación entre 50 y 60°C.
- Estequiometría en cátodo entre 2 y 7.
- Humedad relativa en ánodo y cátodo entre 33 y 100 %.
- Presión de operación entre 1 y 2 bar

Fuera del rango de valores de operación definidos, el modelo predice las prestaciones de la monocelda/stack aunque se desconoce su validez ya que no se disponen de datos experimentales para corroborar los resultados.

6.1 Validación experimental de la monocelda

En este apartado se muestra la validación experimental de la monocelda para 6 de los 11 ensayos realizados. La totalidad de los casos pueden consultarse en el Anexo 11.5.1. Validación experimental de la monocelda. En particular, se detallan la validación experimental de los Test M_02, M_03 y M_06, M_08, M_09 y M_10. Las condiciones de operación para cada test están descritas en la sección 5.2. Plan de ensayos.

Los resultados de la validación experimental del Test M_02 se muestran la Figura 45, observándose un buen ajuste en la parte de pérdidas por activación y pérdidas óhmicas.

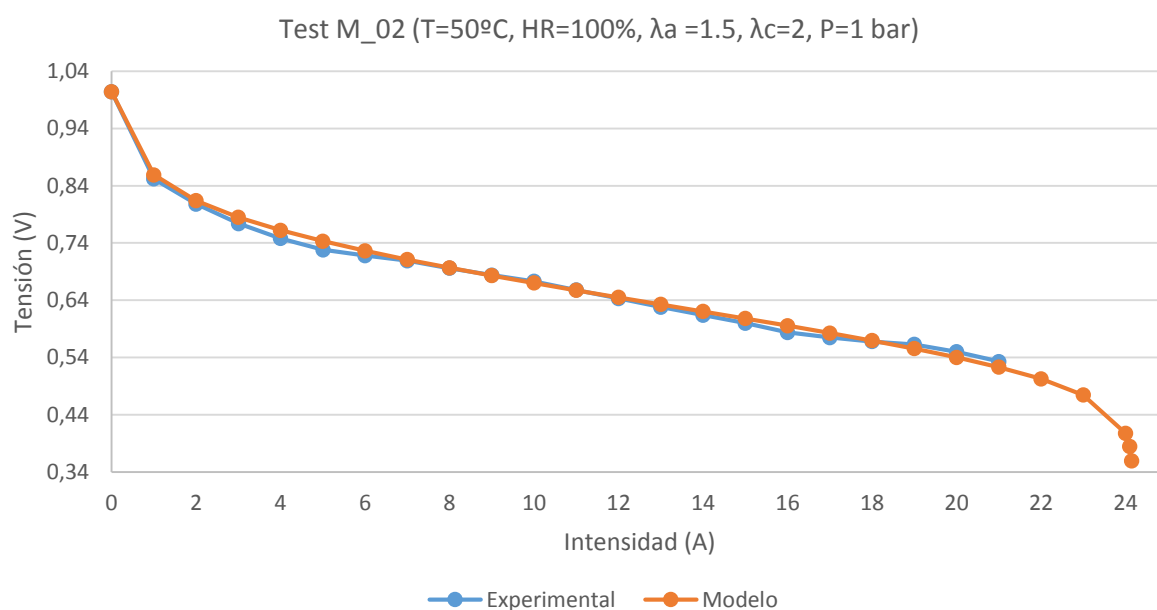


Figura 45. Validación experimental de la curva de polarización del Test M_02

Los errores cometidos en cada uno de los puntos de la curva de polarización se muestran en la Tabla 20. El error más elevado es de 2.1 % mientras que el error medio de la curva de polarización es de 0.96%.

Test M_02	I (A)	V _{Experimental} (V)	V _{Modelo} (V)	Error (%)
	0	1.004	1.004	0.00
	1	0.852	0.859	0.80
	2	0.808	0.814	0.72
	3	0.774	0.785	1.40
	4	0.748	0.762	1.91
	5	0.728	0.743	2.10
	6	0.718	0.727	1.18
	7	0.709	0.711	0.30
	8	0.696	0.697	0.11
	9	0.684	0.683	0.12

	10	0.673	0.670	0.43
	11	0.658	0.657	0.09
	12	0.643	0.645	0.31
	13	0.628	0.633	0.75
	14	0.614	0.621	1.06
	15	0.6	0.608	1.37
	16	0.584	0.596	2.00
	17	0.575	0.583	1.37
	18	0.568	0.570	0.28
	19	0.563	0.556	1.31
	20	0.55	0.540	1.75
	21	0.533	0.523	1.82
	22		0.503	
	23		0.475	
	24		0.408	
	24.1		0.385	
	24.15		0.360	
Error Curva Polarización (%)				0.96

Tabla 20. Valores y errores cometidos en la validación experimental del Test M_02

La validación experimental del Test M_03 se muestra en la Figura 46 donde también se observa un buen ajuste. Los errores cometidos pueden observarse en la Tabla 21 donde el error medio cometido es de 0.5 %.

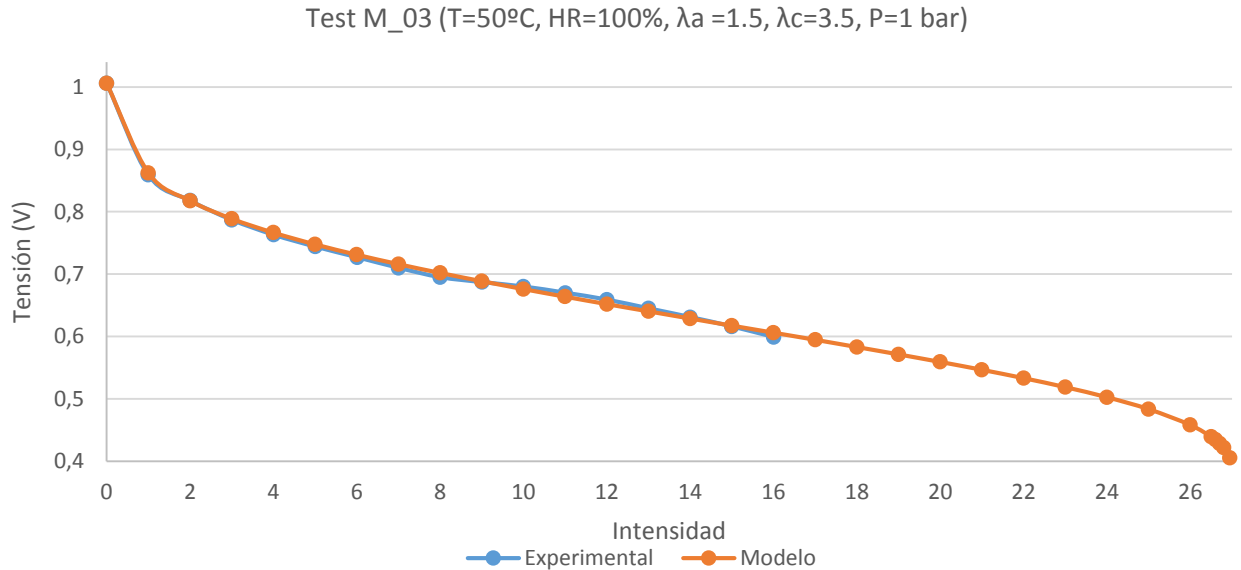


Figura 46. Validación experimental de la curva de polarización del Test M_03

Test M_03	I (A)	V _{Experimental} (V)	V _{Modelo} (V)	Error (%)
	0	1.006	1.006	0.00
	1	0.859	0.863	0.41
	2	0.818	0.818	0.04
	3	0.787	0.789	0.24

	4	0.763	0.767	0.47
	5	0.744	0.748	0.51
	6	0.727	0.731	0.58
	7	0.71	0.716	0.86
	8	0.695	0.702	1.01
	9	0.687	0.689	0.26
	10	0.68	0.676	0.57
	11	0.67	0.664	0.91
	12	0.659	0.652	1.06
	13	0.645	0.640	0.71
	14	0.631	0.629	0.33
	15	0.616	0.618	0.24
	16	0.599	0.606	1.20
	17		0.595	
	18		0.583	
	19		0.571	
	20		0.559	
	21		0.547	
	22		0.533	
	23		0.519	
	24		0.503	
	25		0.484	
	26		0.4582	
	26.5		0.4394	
	26.6		0.4345	
	26.7		0.4288	
	26.8		0.422	
	26.95		0.4054	
Error Curva Polarización (%)				0.55

Tabla 21. Valores y errores cometidos en la validación experimental del Test M_03

La validación del Test M_06 se muestra en la Figura 47 mientras que los errores cometidos pueden observarse en la Tabla 22 donde el error medio cometido al representar la curva de polarización es de 1.31 %.

Test M_06 (T=60°C, HR=100%, $\lambda_a = 1.5$, $\lambda_c = 3.5$, P=1 bar)

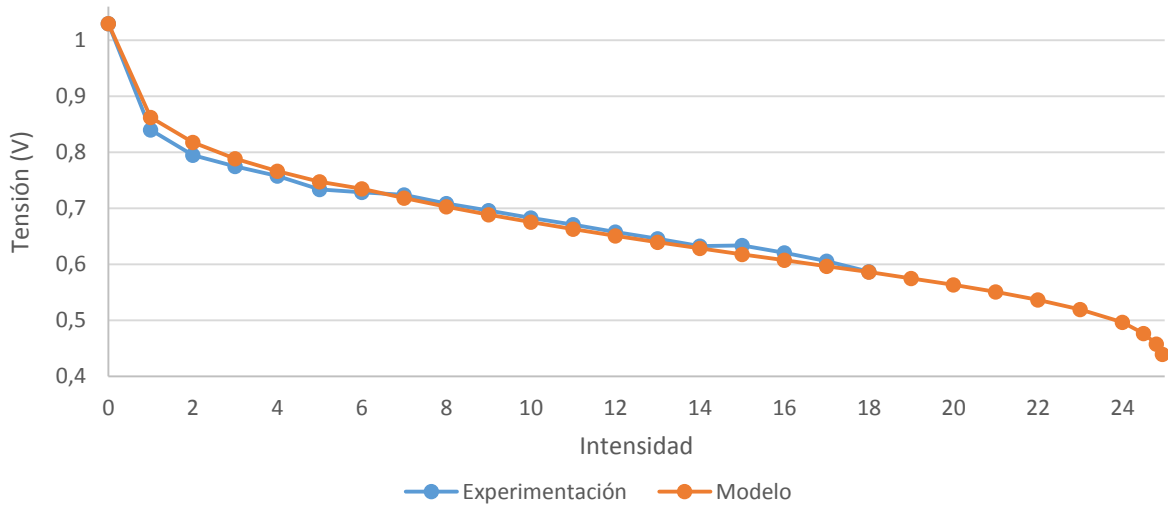


Figura 47. Validación experimental de la curva de polarización del Test M_06

Test M_06	I (A)	V _{Experimental} (V)	V _{Modelo} (V)	Error (%)
	0	1.03	1.030	0.00
	1	0.84	0.863	2.68
	2	0.795	0.818	2.84
	3	0.775	0.789	1.78
	4	0.758	0.766	1.11
	5	0.734	0.748	1.84
	6	0.729	0.735	0.82
	7	0.724	0.718	0.80
	8	0.709	0.703	0.86
	9	0.696	0.689	1.05
	10	0.683	0.676	1.10
	11	0.671	0.663	1.19
	12	0.658	0.651	1.03
	13	0.646	0.640	0.96
	14	0.633	0.629	0.66
	15	0.634	0.618	2.51
	16	0.621	0.608	2.17
	17	0.606	0.597	1.50
	18	0.587	0.586	0.12
	19		0.575	
	20		0.564	
	21		0.551	
	22		0.537	
	23		0.520	
	24		0.497	
	24.5		0.477	
	24.8		0.4581	
	24.95		0.4398	
Error Curva Polarización (%)				1.31

Tabla 22. Valores y errores cometidos en la validación experimental del Test M_06

Por último, se muestra la validación experimental utilizando los datos disponibles de PSI. Además de utilizarse los datos para la validación del agua acumulada en GDL+MEA, también se ha podido validar la influencia de la presión de operación debido a que estos ensayos se realizaron a 2 bar mientras que en INTA todos los ensayos se realizaron a 1 bar.

En la Figura 48 y en la Figura 49 se muestran los resultados experimental y del modelo analítico desarrollado para los Test M_08, M_09 y M_10. En la Figura 48 se observa que los resultados de voltaje se ajustan de forma precisa y que la tendencia es la correcta. Los resultados de cantidad de agua acumulada en MEA+GDL también se ajustan correctamente tal y como se muestra en la Figura 49.

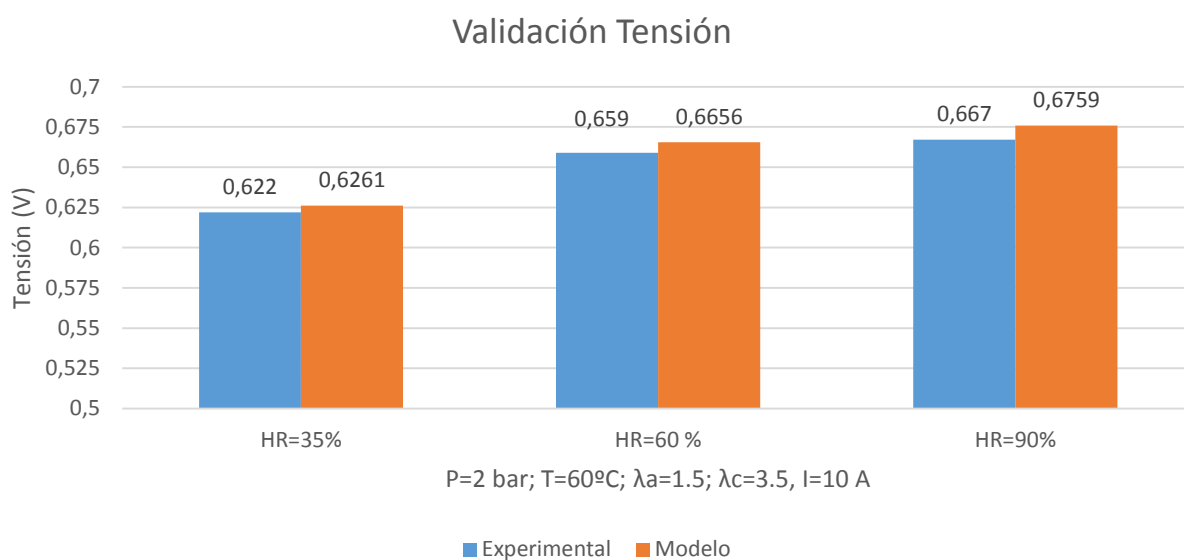


Figura 48. Validación de las prestaciones de la monocelda en Test M_8, M_09 y M_10

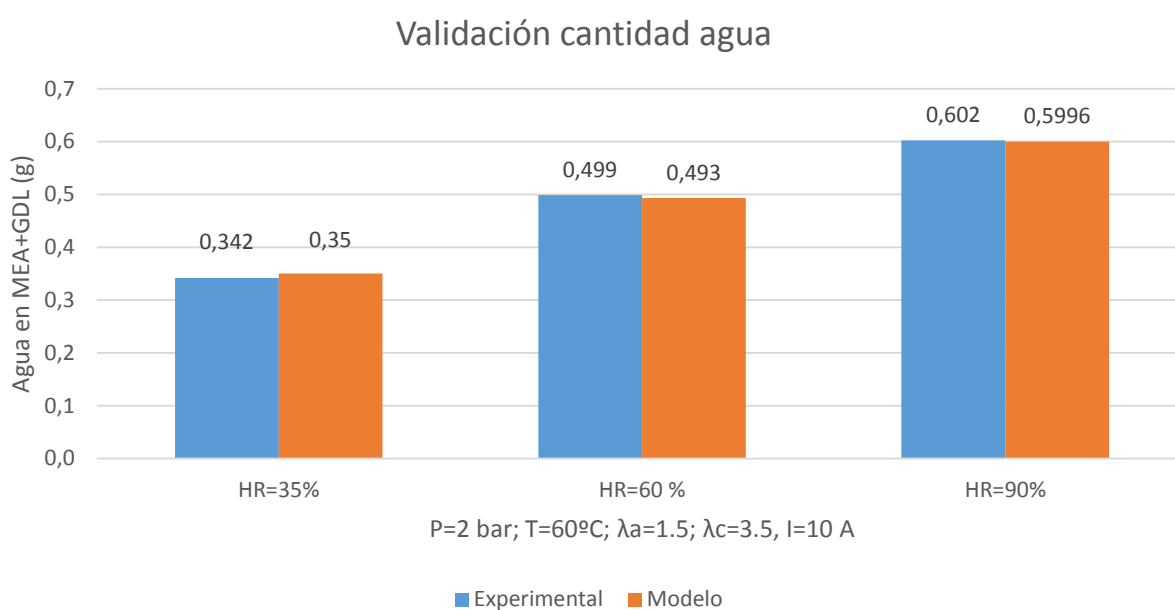


Figura 49. Validación del agua acumulada en MEA+GDL en Test M_8, M_09 y M_10

Los errores obtenidos en el voltaje y en la cantidad de agua acumulada en GDL+MEA se muestran en la Tabla 23. En el caso del voltaje, el error más elevado es del 1.33% mientras que en el agua acumulada es del 2.44%.

	V_{Exp} (V)	V_{Mod} (V)	Error (%)	W_{Exp} (g)	W_{Mod}(g)	Error (%)
Test M_08 (HR=30%)	0.622	0.6261	0.659	0.342	0.35	2.441
Test M_09 (HR=30%)	0.659	0.6656	1.002	0.499	0.493	1.155
Test M_10 (HR=30%)	0.667	0.6759	1.334	0.602	0.5996	0.461

Tabla 23. Errores cometidos en la validación experimental del Test M_08, M_09 y M_10

Los errores cometidos para la totalidad de Tests disponibles en el caso de la monocelda se muestran en la Tabla 24, siendo todos los errores cometidos en el voltaje son inferiores al 2%. En el caso del agua acumulada en MEA + GDL el máximo error cometido es de 2.44 %.

Monocelda	Error V (%)	Error W (%)
Test M_01	1.42	-
Test M_02	0.96	-
Test M_03	0.55	-
Test M_04	Ensayo descartado*	
Test M_05	Ensayo descartado*	
Test M_06	1.31	-
Test M_07	1.35	-
Test M_08	0.659	2.44
Test M_09	1.00	1.15
Test M_10	1.33	0.46
Test M_11	1.54	0.35

Tabla 24. Errores cometidos entre el modelo y la experimentación de la monocelda

*El ensayo fue descartado debido a que no se pudo estabilizar el valor de tensión durante la experimentación.

A la vista de los resultados obtenidos con el modelo analítico, se concluye que queda validado experimentalmente tanto el voltaje como la cantidad de agua acumulada en MEA+GDL en una monocelda para diferentes condiciones de operación ensayadas.

6.2 Validación experimental del stack

La validación experimental se ha realizado para todos los ensayos descritos en el plan de ensayos del stack (sección 5.2.2). Sin embargo, debido al elevado número de ensayos, se han seleccionado dos casos para cada configuración de stack (3, 5 y 7 celdas) para presentar los resultados en esta sección. La totalidad de curvas de polarización validadas experimentalmente puede consultarse en los Anexos 11.5.2. Validación experimental del stack formado por tres celdas, 11.5.3. Validación experimental del stack formado por cinco celdas y 11.5.4. Validación experimental del stack formado por siete celdas.

La selección de los casos de validación experimental que se presentan en esta sección para cada configuración de stack se ha realizado de forma que solo se varía un parámetro de operación de la pila de combustible. De esta forma, los escenarios seleccionados son:

- Validación experimental del stack de tres celdas: Test_S3_06 y Test_S3_2 donde la única variable de operación diferente es la temperatura de operación.
- Validación experimental del stack de cinco celdas: Test S5_03 y Test S5_04 donde la única variable de operación diferente es la estequiometría en cátodo.
- Validación experimental del stack de siete celdas: Test S7_02 y Test S7_03 donde la única variable de operación diferente es la humedad relativa-

Además, para cada configuración de stack, se muestra la validación experimental de la distribución de temperatura.

6.2.1 Validación experimental del stack de tres celdas

Los ensayos seleccionados para mostrar los resultados de la validación experimental para el stack de tres celdas han sido el Test S3_02 y el Test S3_06 donde la temperatura de operación es el único parámetro diferente entre escenarios.

Los resultados de la validación experimental del Test S3_02 y del Test S3_06 se muestran en la Figura 50 y en la Figura 51, observándose un buen ajuste entre ambas curvas para los dos casos.

Por otro lado, en la Tabla 25 y Tabla 26 se observan los resultados cuantitativos obtenidos para cada valor de intensidad y el error global de la curva de polarización. El error máximo cometido en el Test S3_02 es de 0.44 % mientras que en el Test S3_06 es de 2.41%. En cuanto al error global de la curva de polarización, para el Test S3_02 es de un 0.36 % mientras que para el Test S3_06 es de 1%.

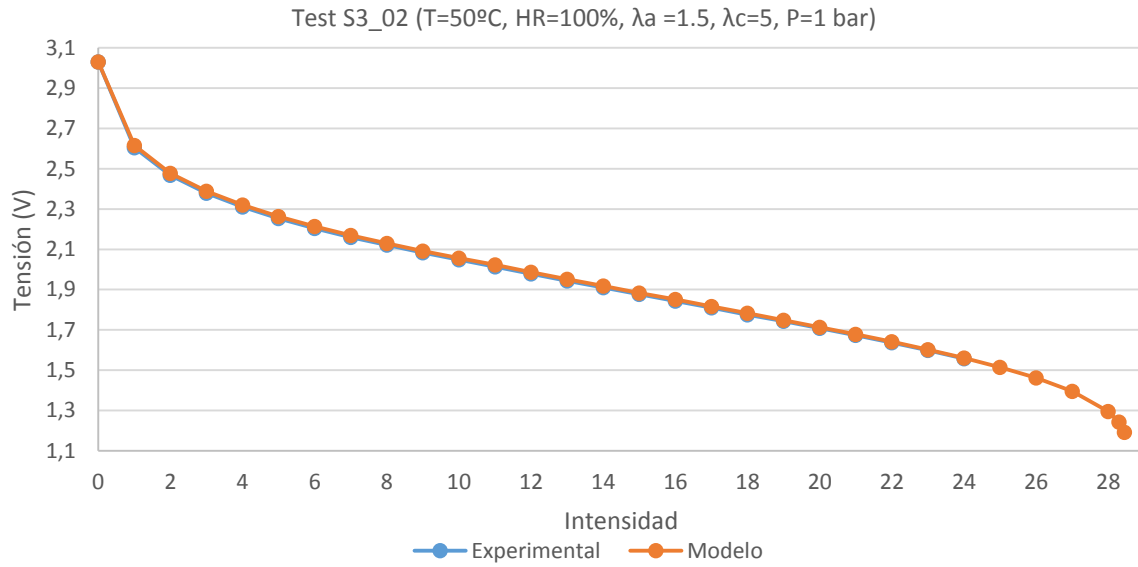


Figura 50. Validación experimental de la curva de polarización del Test S3_02

Test S3_02	I (A)	V _{Experimental} (V)	V _{Modelo} (V)	Error (%)
	0	3.03	3.03	0.00
	1	2.605	2.615	0.38
	2	2.468	2.477	0.36
	3	2.379	2.388	0.38
	4	2.31	2.32	0.43
	5	2.253	2.263	0.44
	6	2.204	2.213	0.41
	7	2.16	2.169	0.41
	8	2.121	2.13	0.42
	9	2.083	2.092	0.43
	10	2.049	2.057	0.39
	11	2.014	2.023	0.44
	12	1.979	1.987	0.40
	13	1.944	1.952	0.41
	14	1.91	1.918	0.42
	15	1.877	1.884	0.37
	16	1.843	1.851	0.43
	17	1.81	1.817	0.39
	18	1.776	1.783	0.39
	19	1.743	1.749	0.34
	20	1.708	1.714	0.35
	21	1.673	1.678	0.30
	22	1.637	1.641	0.24
	23	1.599	1.602	0.19
	24	1.558	1.561	0.19
	25		1.515	
	26		1.462	
	27		1.396	
	28		1.296	
	28.3		1.243	
	28.45		1.192	
Error Curva Polarización (%)				0.36

Tabla 25. Valores y errores cometidos en la validación experimental del Test S3_02

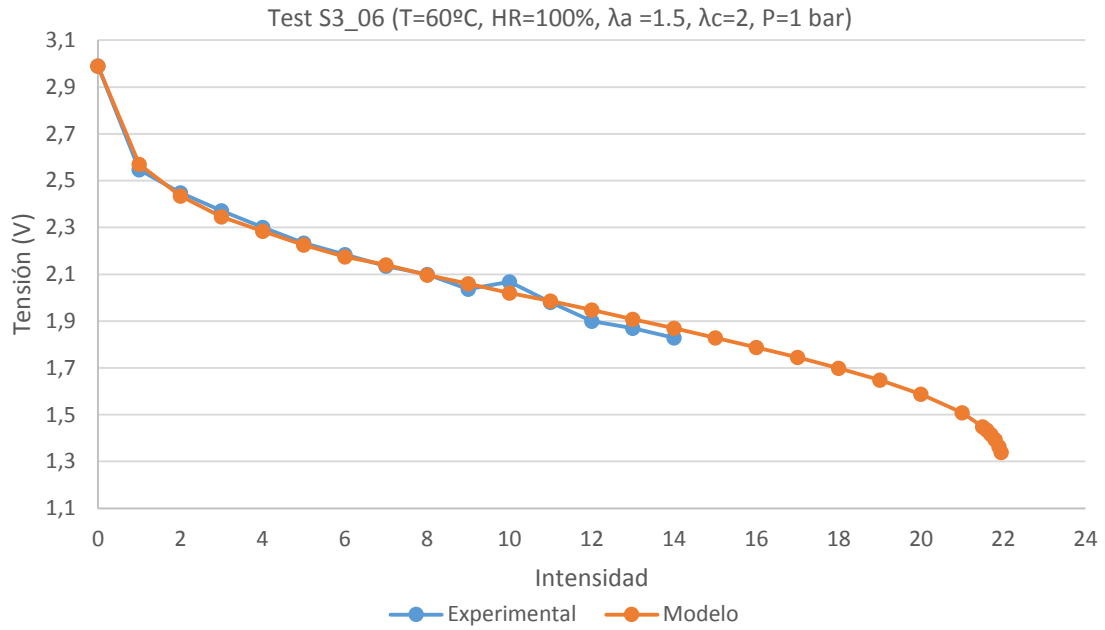


Figura 51. Validación experimental de la curva de polarización del Test S3_06

Test S3_06	I (A)	V _{Experimental} (V)	V _{Modelo} (V)	Error (%)
	0	2.99	2.99	0.00
	1	2.546	2.57	0.93
	2	2.448	2.434	0.58
	3	2.372	2.345	1.15
	4	2.3	2.284	0.70
	5	2.234	2.225	0.40
	6	2.1845	2.174	0.48
	7	2.135	2.14	0.23
	8	2.1	2.096	0.19
	9	2.037	2.06	1.12
	10	2.068	2.02	2.38
	11	1.98	1.986	0.30
	12	1.9	1.947	2.41
	13	1.87	1.908	1.99
	14	1.829	1.869	2.14
	15	1.756	1.829	0.00
	16		1.788	
	17		1.745	
	18		1.699	
	19		1.648	
	20		1.588	
	21		1.508	
	21.5		1.449	
	21.6		1.434	
	21.7		1.416	
	21.8		1.394	
	21.9		1.363	
	21.95		1.339	
Error Curva Polarización (%)				1

Tabla 26. Valores y errores cometidos en la validación experimental del Test S3_06

Los errores cometidos en la validación experimental para cada Test del stack compuesto por 3 celdas se muestran en la Tabla 27, donde el mayor error cometido es de 1.32 %.

Stack 3 Celdas	Error V (%)
Test S3_01	0.55
Test S3_02	0.36
Test S3_03	Ensayo descartado
Test S3_04	0.65
Test S3_05	1.32
Test S3_06	1

Tabla 27. Errores cometidos entre el modelo analítico y la experimentación del stack de 3 celdas

La validación de la distribución de temperaturas se muestra en la Figura 52. En este caso, la temperatura de control fue la de la placa bipolar situada en la posición 2 (BP2) con una temperatura de 56.7 °C. El perfil de temperatura se ajusta a la experimentación tanto cualitativamente como cuantitativamente tal y como se observa en la Tabla 28, obteniéndose un error máximo de 0.9 %.

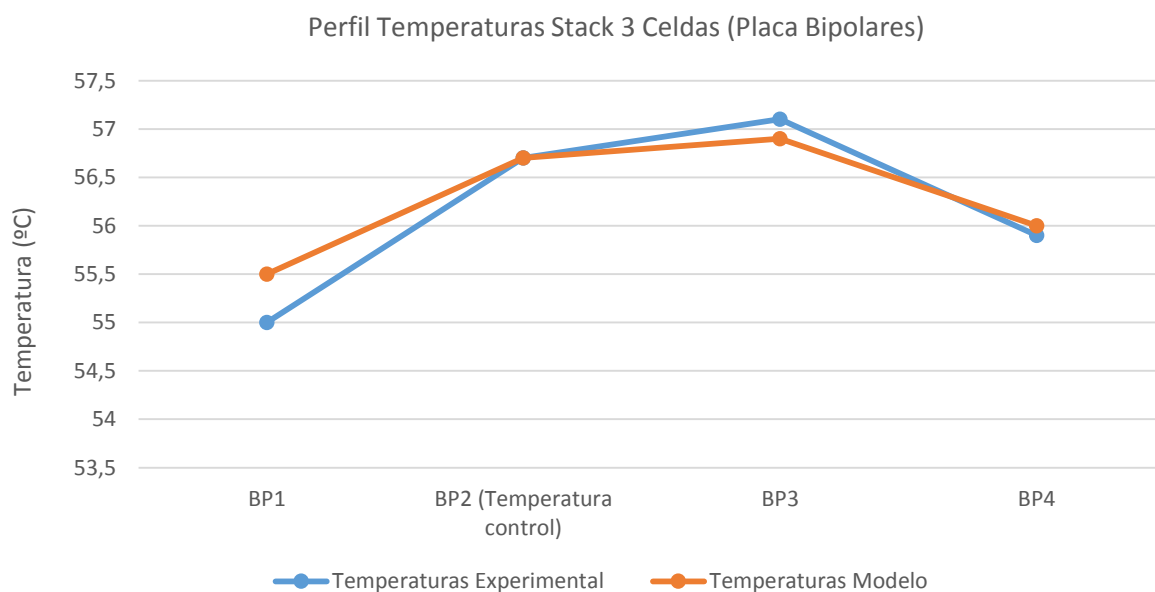


Figura 52. Validación experimental de la distribución de temperaturas para el Stack de 3 Celdas

	T _{Experimental} (°C)	T _{Modelo} (°C)	Error (%)
BP1	55	55.5	0.90
BP2 (Temperatura control)	56.7	56.7	0.00
BP3	57.1	56.9	0.35
BP4	55.9	56	0.18

Tabla 28. Errores cometidos entre el modelo y la experimentación de la distribución de temperaturas del stack de 3 celdas

6.2.2 Validación experimental del stack de cinco celdas

Los ensayos seleccionados para mostrar los resultados de la validación experimental para el stack de cinco celdas han sido el Test S5_03 y el Test S5_04 donde la estequiometría en cátodo es el único parámetro diferente entre escenarios.

Los resultados de la validación experimental del Test S5_03 y del Test S5_04 se muestran en la Figura 53 y en la Figura 54 respectivamente. El ajuste para ambos casos es preciso para todo el rango de intensidades ensayadas.

En la Tabla 28 y Tabla 29 se observan los resultados cuantitativos obtenidos para cada valor de intensidad y el error global de la curva de polarización. El error máximo cometido en el Test S5_03 es de 2.05 % mientras que en el Test S5_04 es de 1.99%. En cuanto al error global de la curva de polarización, para el Test S5_03 es de un 0.75 % mientras que para el Test S5_04 es de 0.78 %.

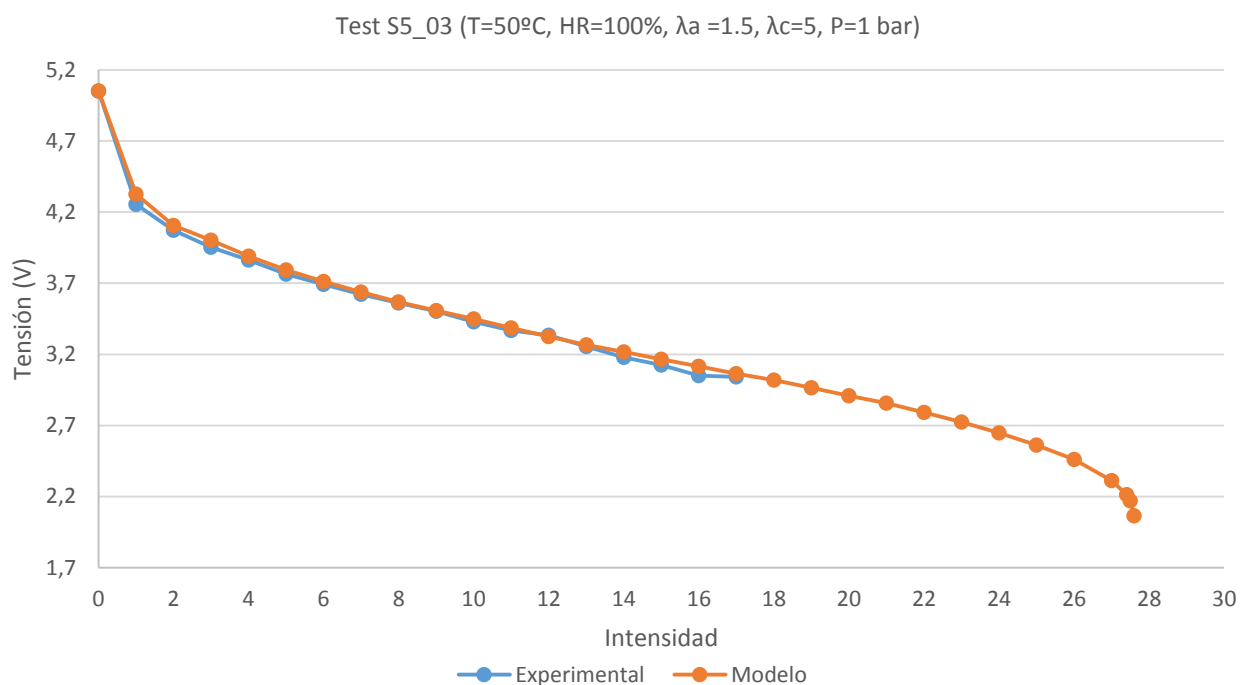


Figura 53. Validación experimental de la curva de polarización del Test S5_03

Test S5_03	I (A)	V _{Experimental} (V)	V _{Modelo} (V)	Error (%)
	0	5.051	5.051	0
	1	4.254	4.327	1.69
	2	4.073	4.105	0.78
	3	3.953	4.003	1.25
	4	3.863	3.889	0.67
	5	3.763	3.794	0.82
	6	3.691	3.712	0.57
	7	3.622	3.638	0.44
	8	3.561	3.569	0.22
	9	3.503	3.507	0.11
	10	3.428	3.448	0.58
	11	3.367	3.386	0.56
	12	3.335	3.326	0.27
	13	3.256	3.267	0.34
	14	3.179	3.217	1.18
	15	3.124	3.165	1.26
	16	3.048	3.115	2.05
	17	2.954	3.065	0.75
	18		3.019	
	19		2.965	
	20		2.909	
	21		2.856	
	22		2.792	
	23		2.723	
	24		2.648	
	25		2.563	
	26		2.46	
	27		2.313	
	27.4		2.213	
	27.5		2.171	
	27.6		2.064	
Error Curva Polarización (%)				0.75

Tabla 29. Valores y errores cometidos en la validación experimental del Test S5_03

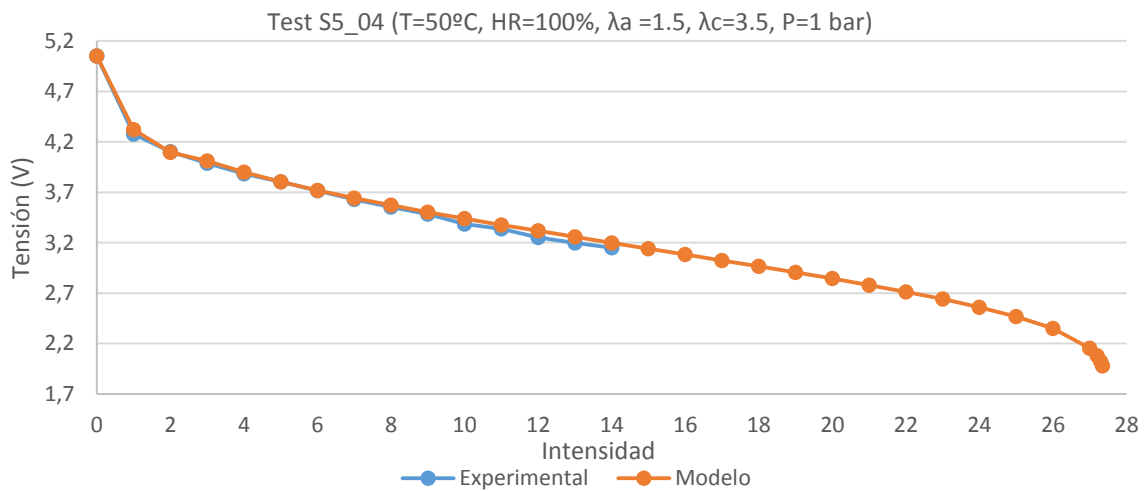


Figura 54. Validación experimental de la curva de polarización del Test S5_04

Test S5_04	I (A)	V_{Experimental} (V)	V_{Modelo} (V)	Error (%)
	0	5.051	5.051	0.00
	1	4.276	4.321	1.04
	2	4.102	4.098	0.10
	3	3.988	4.012	0.60
	4	3.883	3.899	0.41
	5	3.803	3.804	0.03
	6	3.714	3.72	0.16
	7	3.631	3.643	0.33
	8	3.555	3.572	0.48
	9	3.485	3.504	0.54
	10	3.384	3.44	1.63
	11	3.336	3.377	1.21
	12	3.251	3.317	1.99
	13	3.199	3.257	1.78
	14	3.15	3.199	1.53
	15		3.14	
	16		3.082	
	17		3.024	
	18		2.965	
	19		2.905	
	20		2.844	
	21		2.78	
	22		2.713	
	23		2.641	
	24		2.561	
	25		2.469	
	26		2.35	
	27		2.154	
	27.2		2.079	
	27.3		2.023	
	27.35		1.98	
Error Curva Polarización (%)				0.78

Tabla 30. Valores y errores cometidos en la validación experimental del Test S5_04

Los errores cometidos por el modelo analítico para cada test del stack de 5 celdas se muestran en la Tabla 31 donde el mayor error cometido es de 1.54 %.

Stack 3 Celdas	Error V (%)
Test S5_01	0.86
Test S5_02	1.54
Test S5_03	0.75
Test S5_04	0.78
Test S5_05	1.42
Test S5_06	Ensayo descartado
Test S5_07	0.15
Test S5_08	0.98

Tabla 31. Errores cometidos entre el modelo y la experimentación del stack de 5 celdas

La validación de la distribución de temperaturas se muestra en la Figura 52. En este caso, la temperatura de control fue la de la placa bipolar situada en la posición tercera (BP 3) con una temperatura de 52.1°C.

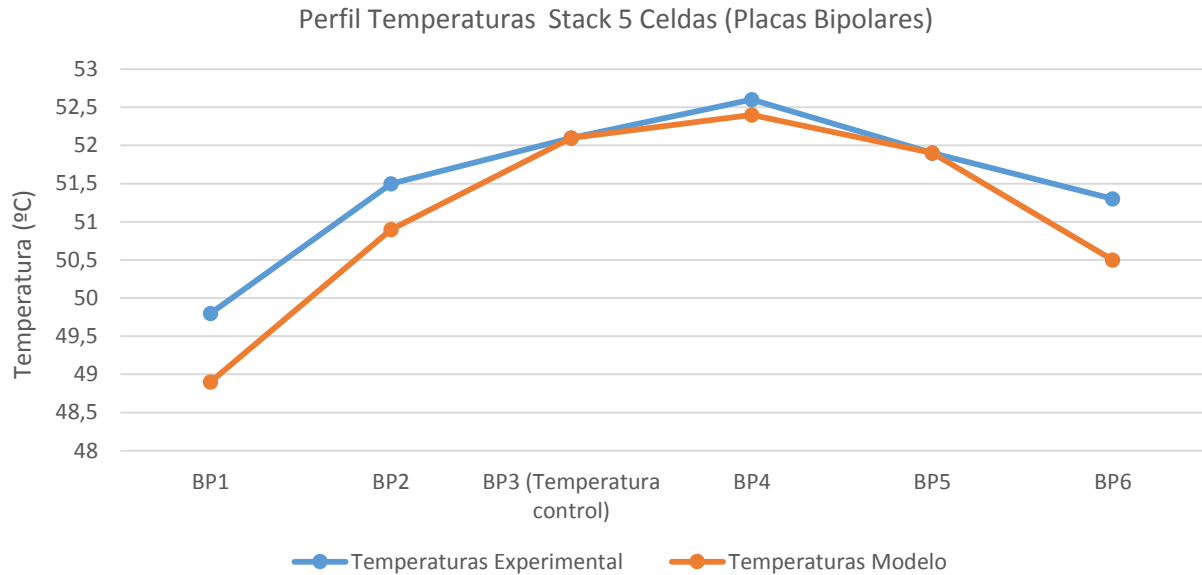


Figura 55. Validación experimental de la distribución de temperaturas para el stack de 5 Celdas

En la Tabla 32 se muestran los valores de temperatura obtenidos mediante el modelo y durante el ensayo. El máximo error cometido es de 1.84 %.

	$T_{\text{Experimental}} (^{\circ}\text{C})$	$T_{\text{Modelo}} (^{\circ}\text{C})$	Error (%)
BP1	49.8	48.9	1.84
BP2	51.5	50.9	1.18
BP3 (Temperatura control)	52.1	52.1	0.00
BP4	52.6	52.4	0.38
BP5	51.9	51.9	0.00
BP6	51.3	50.5	1.58

Tabla 32. Errores cometidos entre el modelo y la experimentación de la distribución de temperaturas del stack de 5 celdas

6.2.3 Validación experimental del stack de siete celdas

Los ensayos seleccionados para mostrar los resultados de la validación experimental para el stack de siete celdas han sido el Test S7_02 y el Test S7_03 donde la humedad relativa es el único parámetro diferente entre escenarios.

Los resultados de la validación experimental del Test S7_02 y del Test S7_03 se muestran en la Figura 56 y en la Figura 57 respectivamente. El ajuste para ambos casos es preciso para todo el rango de intensidades ensayadas.

En la Tabla 28 y Tabla 29 se observan los resultados obtenidos para cada valor de intensidad y el error global de la curva de polarización. El error máximo cometido en el Test S7_02 es de 2.32 % mientras que en el Test S7_03 es de 2.59%. En cuanto al error global de la curva de polarización, para el Test S7_02 es de un 1.11 % mientras que para el Test S7_03 es de 0.59 %.

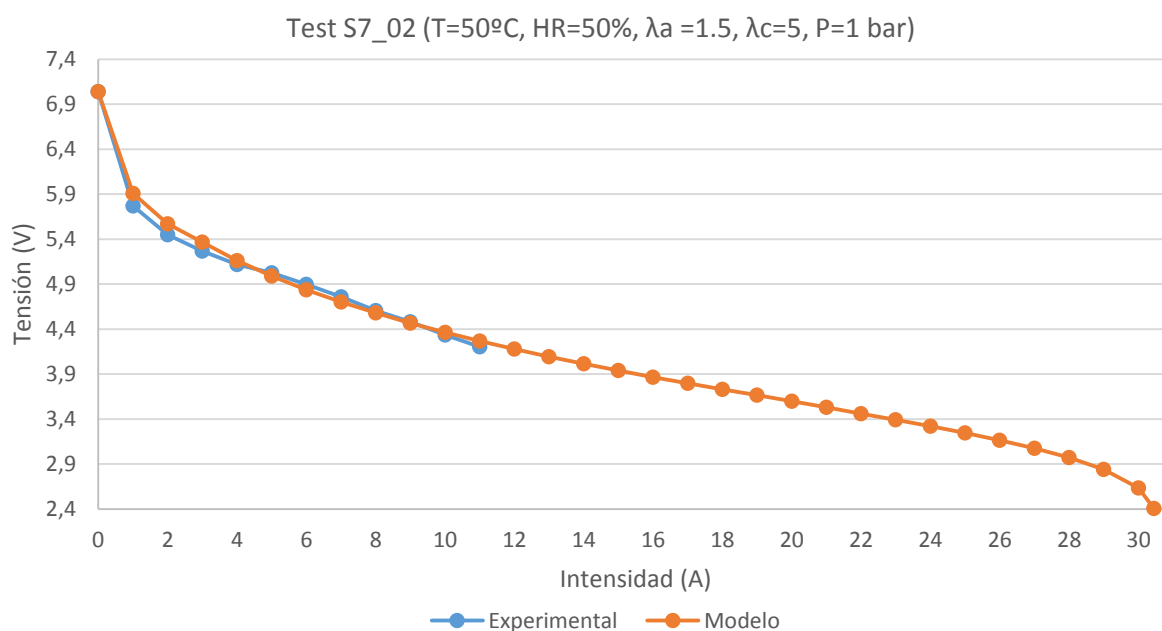


Figura 56. Validación experimental de la curva de polarización del Test S7_02

Test S7_02	I (A)	V _{Experimental} (V)	V _{Modelo} (V)	Error (%)
	0	7.034	7.04	0.00
	1	5.77	5.907	2.32
	2	5.46	5.57	2.15
	3	5.277	5.366	1.84
	4	5.123	5.162	0.87
	5	5.027	4.989	0.74
	6	4.9	4.838	1.22
	7	4.76	4.702	1.17
	8	4.6	4.579	0.55
	9	4.485	4.467	0.34
	10	4.348	4.364	0.69
	11	4.207	4.268	1.50
	12		4.178	

13	13		4.094	
14	14		4.014	
15	15		3.938	
16	16		3.866	
17	16.1		3.796	
18	16.2		3.728	
19	16.3		3.666	
20	16.4		3.597	
21	16.5		3.529	
22	16.6		3.46	
23	16.7		3.391	
24	16.8		3.319	
25			3.244	
26			3.164	
27			3.075	
28			2.971	
29			2.84	
30			2.634	
30.45			2.405	
Error Curva Polarización (%)			1.11	

Tabla 33. Valores y errores cometidos en la validación experimental del Test S7_02

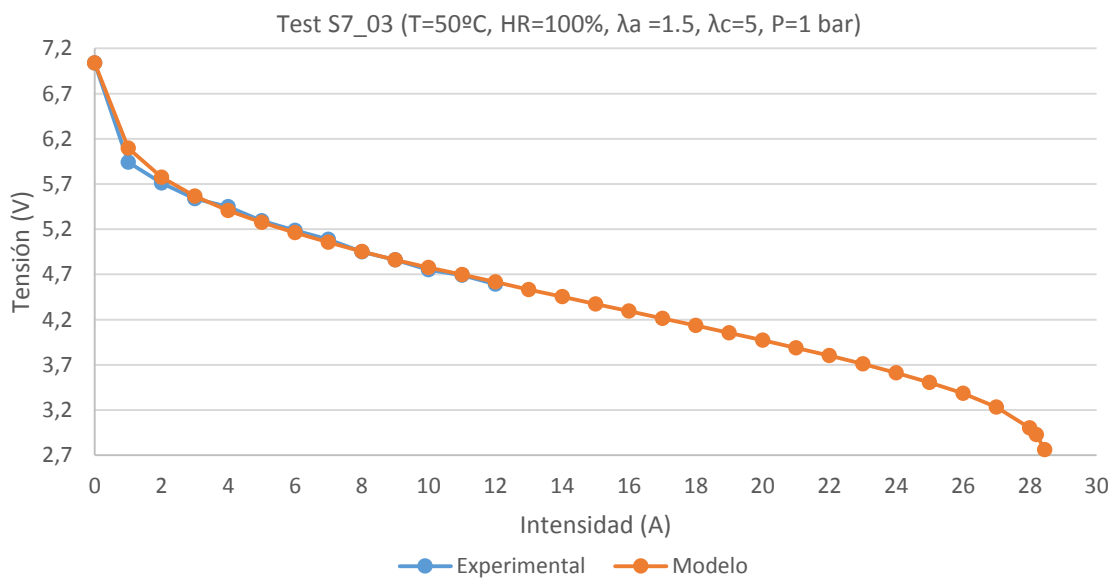


Figura 57. Validación experimental de la curva de polarización del Test S7_03

Test S7_03	I (A)	V _{Experimental} (V)	V _{Modelo} (V)	Error (%)
	0	7.04	7.04	0.00
	1	5.94	6.098	2.59
	2	5.71	5.775	1.13
	3	5.537	5.567	0.54
	4	5.447	5.407	0.74
	5	5.293	5.276	0.32
	6	5.187	5.16	0.52
	7	5.086	5.057	0.57

	8	4.95	4.953	0.06
	9	4.86	4.861	0.02
	10	4.75	4.775	0.52
	11	4.69	4.696	0.13
	12	4.59	4.616	0.56
	13		4.533	
	14		4.452	
	15		4.372	
	16		4.293	
	17		4.213	
	18		4.134	
	19		4.053	
	20		3.971	
	21		3.888	
	22		3.801	
	23		3.71	
	24		3.612	
	25		3.506	
	26		3.383	
	27		3.232	
	28		3.001	
	28.2		2.926	
	28.45		2.761	
Error Curva Polarización (%)				0.59

Tabla 34. Valores y errores cometidos en la validación experimental del Test S7_03

Los errores cometidos para cada Test del stack de 7 celdas se muestran en la Tabla 35, donde el mayor error es de 1.2 %.

Stack 7 Celdas	Error V (%)
Test S7_01	0.89
Test S7_02	1.11
Test S7_03	0.59
Test S7_04	0.93
Test S7_05	1.2
Test S7_06	1.02
Test S7_07	0.74

Tabla 35. Errores cometidos entre el modelo y la experimentación del stack de 7 celdas

La validación del campo de temperaturas para el stack de siete celdas se muestra en la Figura 58 donde se observa un ajuste preciso, siendo el máximo error cometido es de 0.8 % (Ver Tabla 36).

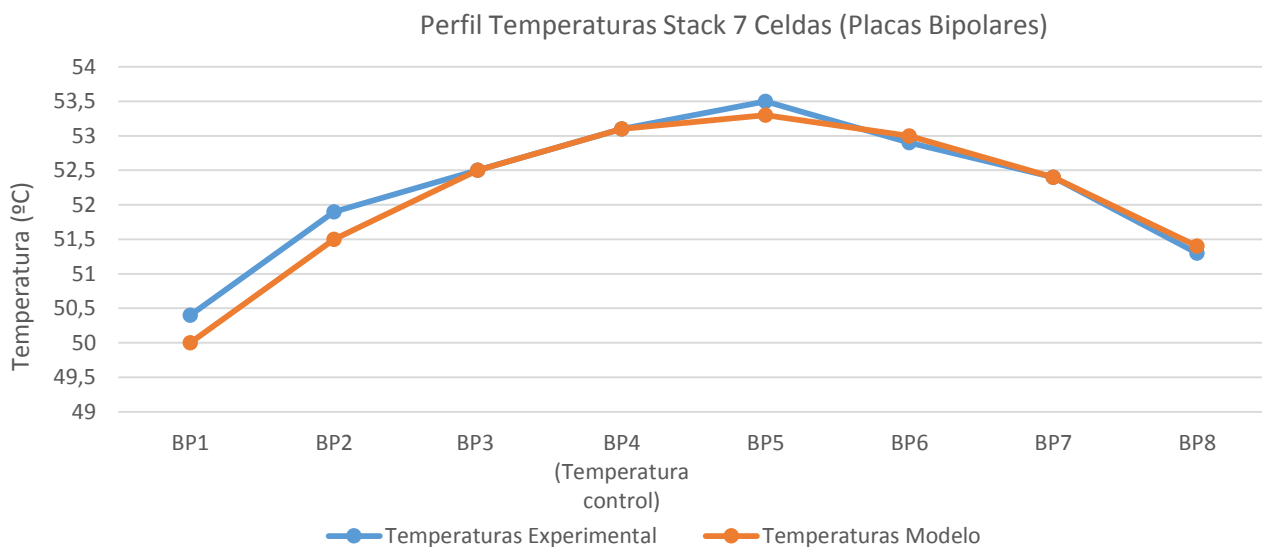


Figura 58. Validación experimental de la distribución de temperaturas para el stack de 5 celdas

	$T_{\text{Experimental}} (^{\circ}\text{C})$	$T_{\text{Modelo}} (^{\circ}\text{C})$	Error (%)
BP1	50.4	50	0.79
BP2	51.9	51.5	0.77
BP3	52.5	52.5	0.00
BP4 (Temperatura control)	53.1	53.1	0.00
BP5	53.5	53.3	0.37
BP6	52.9	53	0.19
BP7	52.4	52.4	0.00
BP8	51.3	51.4	0.19

Tabla 36. Errores cometidos entre el modelo y la experimentación de la distribución de temperaturas del stack de 7 celdas

6.3 Validación experimental de los análisis paramétricos

La validación experimental de los diferentes análisis paramétricos se detalla en esta sección. El objetivo de validar cada uno de los análisis paramétricos realizados en las instalaciones del INTA es verificar que el modelo predice las mismas tendencias cuantitativas que la pila de combustible durante su operación. El análisis paramétrico se realizó para la estequiometría en cátodo, la humedad relativa y la presión de operación.

Los resultados obtenidos de la validación experimental del análisis paramétrico de la estequiometría en cátodo se muestra en la Figura 59 para la configuración de stack formado por tres celdas. Se aprecia que la tendencia cuantitativa del modelo analítico y de los ensayos es la misma. En este caso, un aumento de la estequiometría en cátodo disminuye las prestaciones de la pila de combustible.

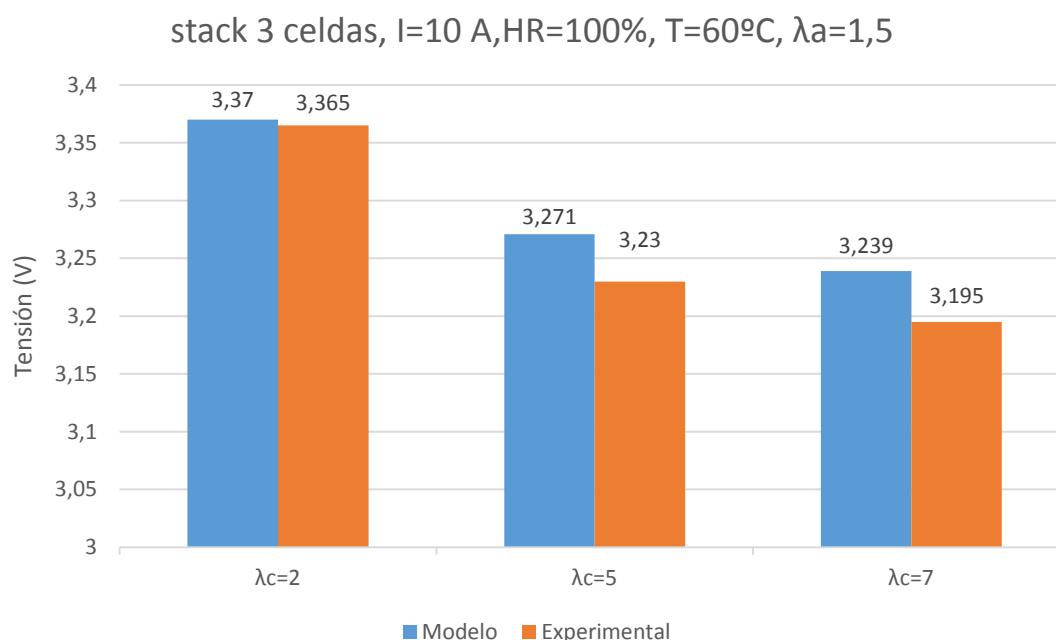


Figura 59. Validación experimental del análisis paramétrico de la estequiometría en cátodo

En cuanto a la precisión de los resultados del modelo analítico, se observa en la Tabla 37 que el error máximo cometido es de 1.36 %.

Análisis λ_c	$V_{\text{Experimental}}$ (V)	V_{Modelo} (V)	Error (%)
$\lambda_c=2$	3.365	3.37	0.148
$\lambda_c=5$	3.23	3.271	1.25
$\lambda_c=7$	3.195	3.239	1.36

Tabla 37. Resultado y error de la validación experimental de la estequiometría en cátodo.

Los resultados del análisis paramétrico de la humedad relativa se presentan en la Figura 60 donde se observa que el modelo analítico se ajusta a la experimentación, mejorándose las prestaciones de la pila de combustible a medida de que aumenta la humedad relativa.

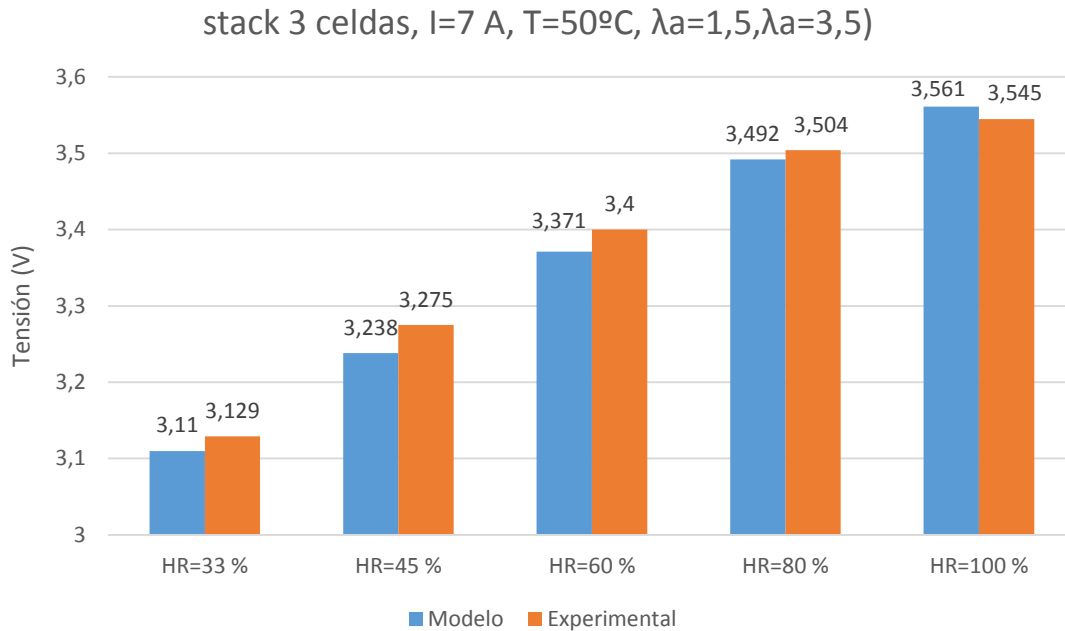


Figura 60. Validación experimental del análisis paramétrico de la humedad relativa

Los errores del modelo analítico para cada punto de operación se muestran en la Tabla 38. El error máximo se comete para HR=45 % con un valor de 1.14 %.

Análisis HR	$V_{\text{Experimental}}$ (V)	V_{Modelo} (V)	Error (%)
HR=33 %	3.129	3.11	0.61
HR=45 %	3.275	3.238	1.14
HR=60 %	3.4	3.371	0.86
HR=80 %	3.504	3.492	0.34
HR=100%	3.545	3.561	0.45

Tabla 38. Resultado y error de la validación experimental de la humedad relativa

Finalmente, en la Figura 61 se muestra la validación experimental del análisis paramétrico de la presión de operación. De nuevo, el modelo analítico se ajusta de forma precisa a los experimentos realizados.

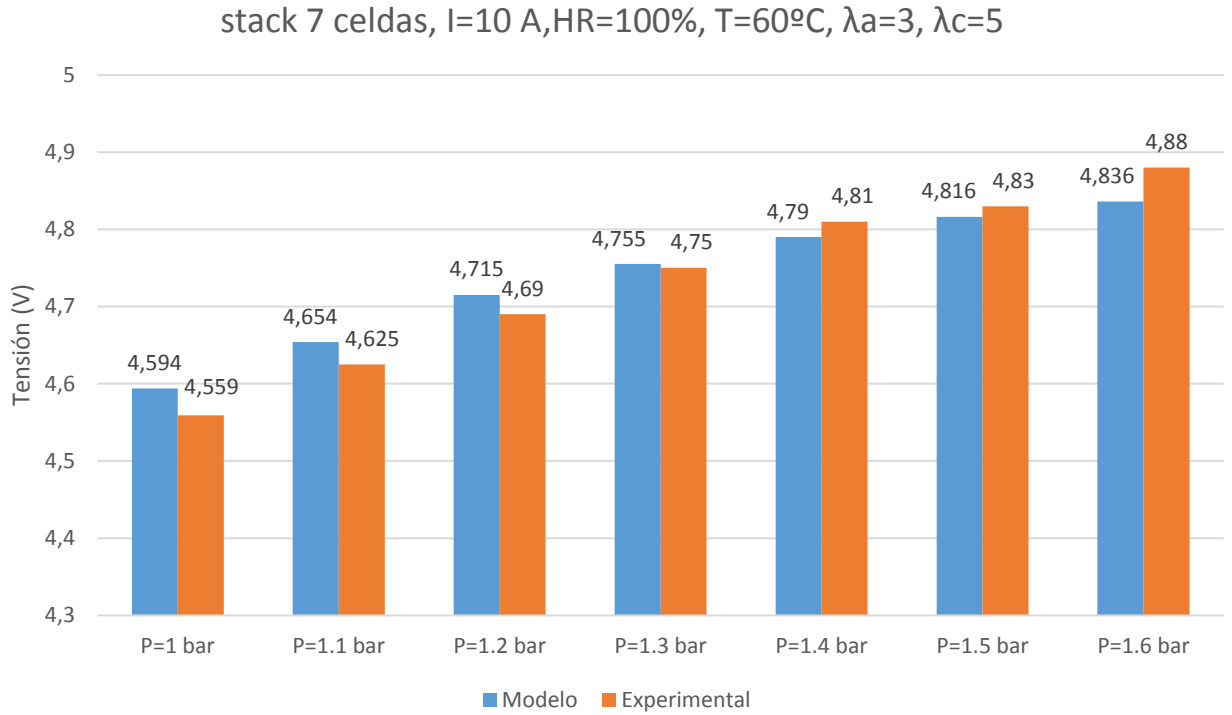


Figura 61. Validación experimental del análisis paramétrico de la presión de operación

Los errores cometidos por el modelo para cada punto de operación se muestran en la Tabla 39. El error máximo cometido es de 0.91 % para el caso de P=1.6 bar.

Análisis P	V _{Experimental} (V)	V _{Modelo} (V)	Error (%)
P=1 bar	4.559	4.594	0.76
P=1.1 bar	4.625	4.654	0.62
P=1.2 bar	4.69	4.715	0.53
P=1.3 bar	4.75	4.755	0.11
P=1.4 bar	4.81	4.79	0.42
P=1.5 bar	4.83	4.816	0.29
P=1.6 bar	4.88	4.836	0.91

Tabla 39. Resultado y error de la validación experimental de la presión de operación

6.4 Conclusiones validación experimental del modelo analítico

A la vista de los resultados obtenidos durante la validación experimental del modelo analítico se confirma que:

- Se ha desarrollado un modelo analítico unidimensional que reproduce los resultados experimentales de tensión y cantidad de agua acumulada en la GDL+MEA de una monocelda para diferentes condiciones de operación de temperatura, presión, estequiometría en cátodo y humedad relativa. El error máximo cometido es de 1.54 % para la tensión y de 2.44 % para el agua acumulada en GDL+MEA.
- El modelo analítico reproduce los resultados experimentales de la tensión y la distribución de temperatura para diferentes configuraciones de stack (3, 5 y 7 celdas) y para diferentes condiciones de operación de temperatura, estequiometría en cátodo y humedad relativa. El máximo error cometido es de 1.54 % para la tensión y de 1.8 % en la distribución de temperaturas.
- El modelo predice cuantitativamente de forma correcta variaciones de las principales variables de operación tales como la presión de operación con un error máximo de 0.91%, la humedad relativa con un error máximo de 1.14 % y la estequiometría en cátodo con un error máximo 1.36 % para los casos analizados.

Por lo tanto se concluye que:

- Se ha desarrollado un modelo analítico de una pila de combustible tipo PEM que ha sido validado experimentalmente con tres parámetros de forma simultánea (Tensión, distribución de temperatura y cantidad de agua acumulada en GDL+MEA) para diferentes condiciones de operación y diferentes configuraciones de la pila de combustible (monocelda y stack de 3, 5 y 7 celdas). Destacar que una validación experimental tan exhaustiva no existe en la literatura actual.
- El modelo analítico validado experimentalmente puede utilizarse con diversos fines como por ejemplo optimizar las condiciones de operación que proporcionan máxima potencia, realizar el diseño de un stack para proporcionar una potencia determinada, obtención de conocimientos sobre la influencia de los diferentes de operación o para el diseño de las propiedades de los materiales.

7 Aplicaciones

Creo que los vehículos con pilas de combustible terminarán con los 100 años de reinado de los motores de combustión interna como la fuente de potencia dominante para transporte personal. Será una situación de ganar a todo lo largo. Los consumidores obtendrán una fuente de potencia eficiente, las comunidades tendrán cero emisiones y los fabricantes de autos tendrán otra gran oportunidad de negocio, una oportunidad de crecimiento

William. C. Ford

En el capítulo 6 se realizó la validación experimental del modelo analítico desarrollado obteniéndose un buen ajuste para diferentes condiciones de operación ensayadas y para diferentes configuraciones (monocelda y stack).

Una vez que el modelo analítico ha sido validado experimentalmente, este puede utilizarse con diversos fines como por ejemplo:

- Obtención de conocimientos sobre la influencia de los principales parámetros de operación:

Frano Barbir [15] dejó constancia enunciando el “Primer principio de las pilas de combustible” que es complejo conocer el impacto que tiene una variable de operación en las prestaciones de la pila de combustible debido al fuerte acoplamiento entre los distintos fenómenos existentes en el funcionamiento de la misma. Al desarrollar un modelo convenientemente validado, es posible conocer cuantitativamente la influencia de una variable sobre los diferentes fenómenos que ocurren en la pila de combustible tipo PEM y sobre sus prestaciones finales.

- Optimización de las condiciones de operación de la pila de combustible para maximizar la potencia

Para una pila de combustible dada, el modelo analítico desarrollado puede utilizarse con el objetivo de encontrar la combinación de condiciones de operación que maximice la potencia para cada valor de intensidad de corriente. Además, el modelo puede utilizarse para realizar el diseño de un stack acorde a un requisito de potencia. En este sentido, el modelo puede predecir el número de celdas mínimas que son necesarias para lograr una potencia objetivo lo que supondría un ahorro en peso, volumen y coste.

En esta sección, se muestra el potencial del modelo analítico desarrollado conforme a los dos puntos descritos anteriormente.

7.1 Influencia de las principales variables de operación

En este apartado se utiliza el modelo analítico unidimensional desarrollado que ha sido validado experimentalmente para realizar un análisis de la influencia de las principales variables de operación como son la humedad relativa, temperatura de operación, estequiometría en cátodo y presión de operación. En el caso de la estequiometría en ánodo, no se ha analizado su influencia ya que se conoce que su impacto en las prestaciones de la pila de combustibles es prácticamente despreciable y sin embargo contribuye a un aumento del gasto másico de hidrógeno que reduce significativamente la eficiencia del sistema [105]. De esta forma, todos los resultados mostrados en esta sección se han obtenido mediante el modelo analítico y no se corresponden con resultados experimentales.

Para cada caso en concreto se detallan los factores que afectan de forma positiva y negativa justificando su causa a través de los resultados proporcionados por el modelo analítico desarrollado. Los casos que se analizan en esta sección son los mismos que los descritos en la sección 5.6 con el fin de justificar, de forma adicional, los resultados experimentales obtenidos.

7.1.1 Influencia de la humedad relativa

La humedad relativa de los reactivos es un parámetro fundamental para garantizar una buena hidratación de la membrana mejorando su conductividad eléctrica y, por lo tanto, las prestaciones de la pila de combustible [115], [76].

En la Figura 62 se muestra la influencia de la humedad relativa en las prestaciones del stack formado por 5 celdas al 50 y al 100 %, observándose una mejora en las prestaciones de la pila de combustible para una humedad relativa del 100%. Sin embargo, es importante notar que a partir de 27 A la tendencia se invierte y operar con una humedad del 50% resulta beneficiosa para las prestaciones de la pila de combustible.

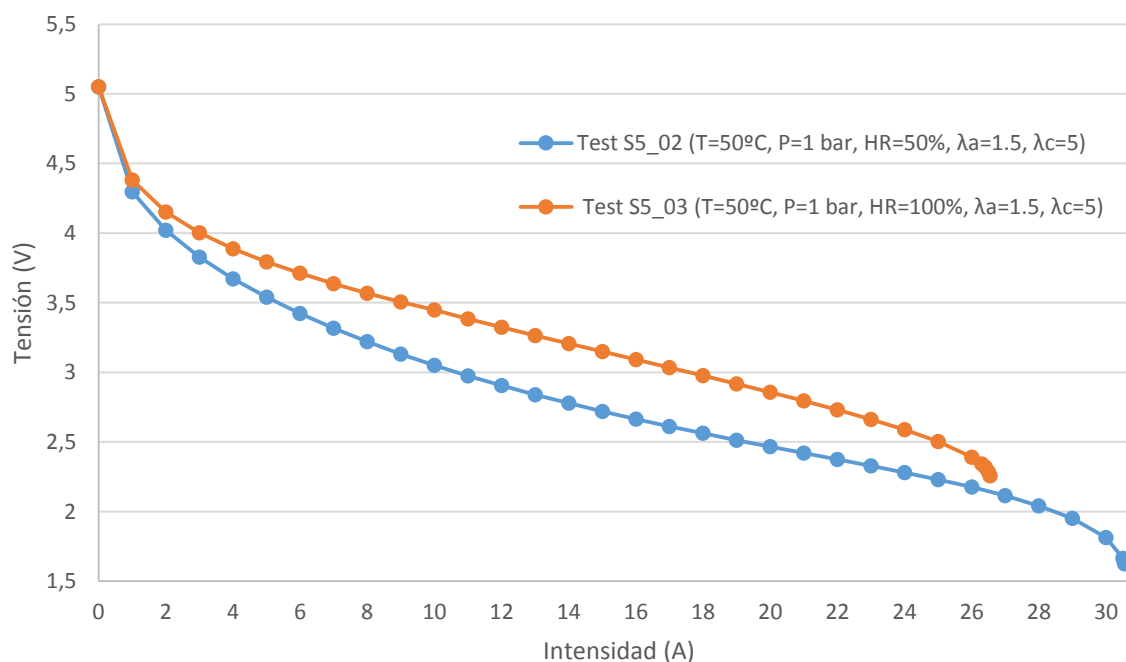


Figura 62. Influencia de la humedad relativa en las prestaciones de la pila de combustible

Aumentar la humedad relativa tiene varios efectos en las prestaciones de la pila de combustible. En primer lugar tiene un efecto negativo aunque casi despreciable en las pérdidas por activación tal y como se muestra en la Figura 63.

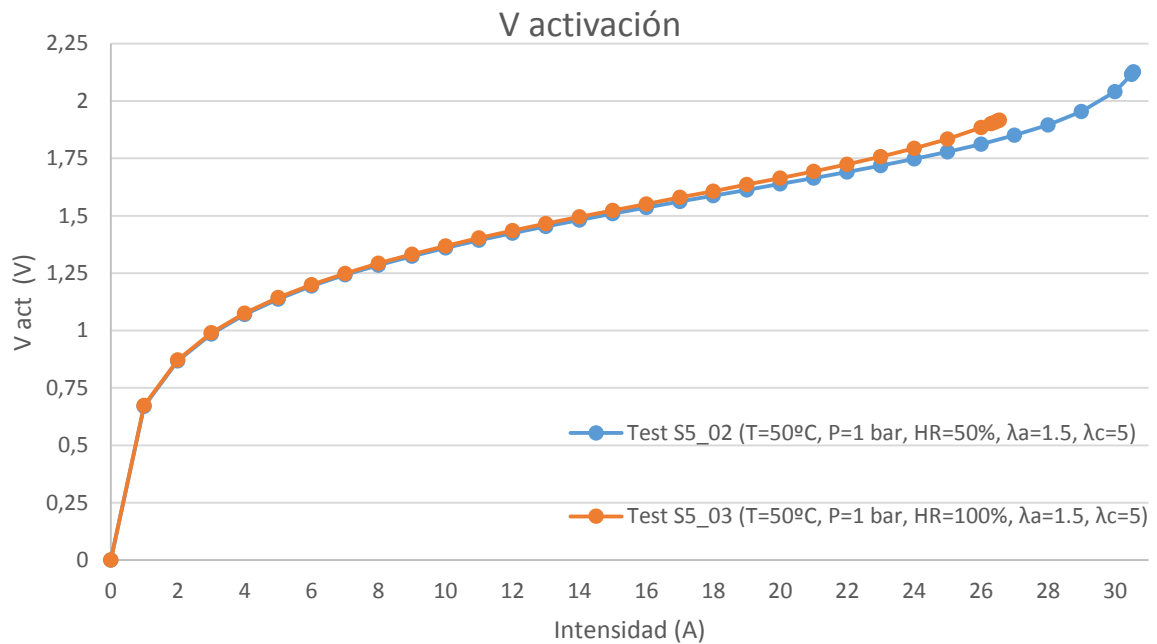


Figura 63. Influencia de la humedad relativa en las pérdidas por activación

El aumento de pérdidas por activación al aumentar la humedad relativa se debe a la disminución de la densidad de corriente de intercambio en cátodo. La densidad de corriente de intercambio en cátodo es proporcional a la concentración de oxígeno en la superficie catalítica (Ver Ec 24) la cual disminuye al aumentar la humedad relativa. Esta disminución de la densidad de corriente de intercambio en cátodo implica la necesidad de menos energía para activar la reacción catódica [76]. En la Figura 64 se muestra la evolución que la densidad de corriente de intercambio en cátodo donde se aprecia que los valores son similares.

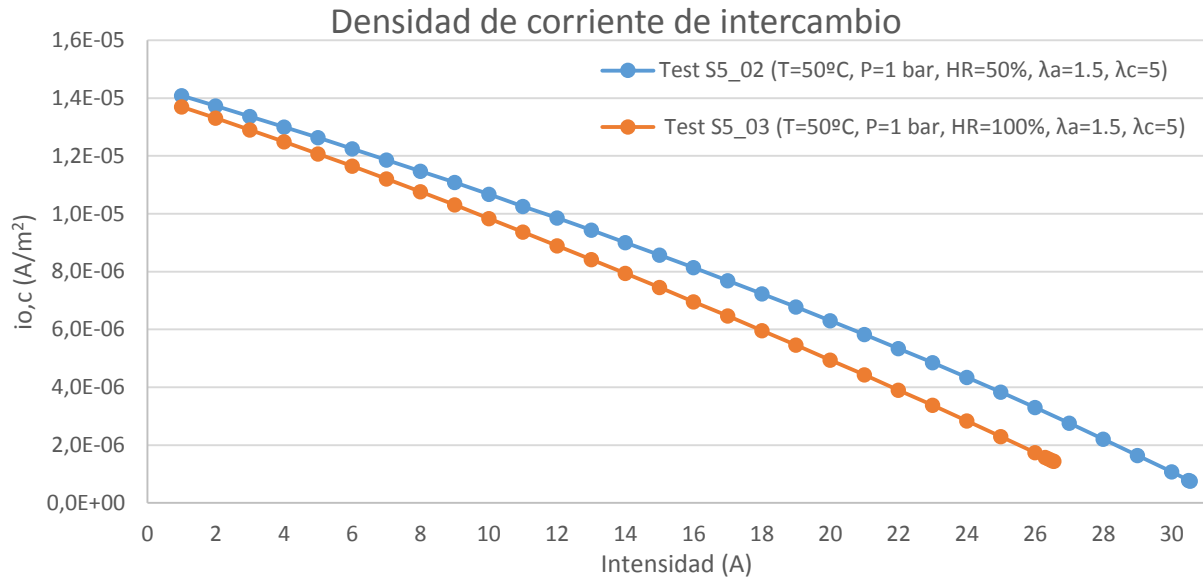


Figura 64. Influencia de la humedad relativa en la densidad de corriente de intercambio

Por lo tanto, se concluye que un aumento de la humedad relativa tiene poca influencia en las pérdidas por activación. Sin embargo, es importante destacar que en general es necesario humidificar la corriente de ánodo para que se produzca la reacción anódica ya que los protones se transportan siempre desde ánodo a cátodo con moléculas de agua mediante el mecanismo de transporte electro-osmótico [12].

En el caso de las pérdidas óhmicas, el efecto es el inverso a las pérdidas por activación, mejorándose las prestaciones de la pila de combustible notablemente. En la Figura 65 se muestra las pérdidas óhmicas al aumentar la humedad relativa.

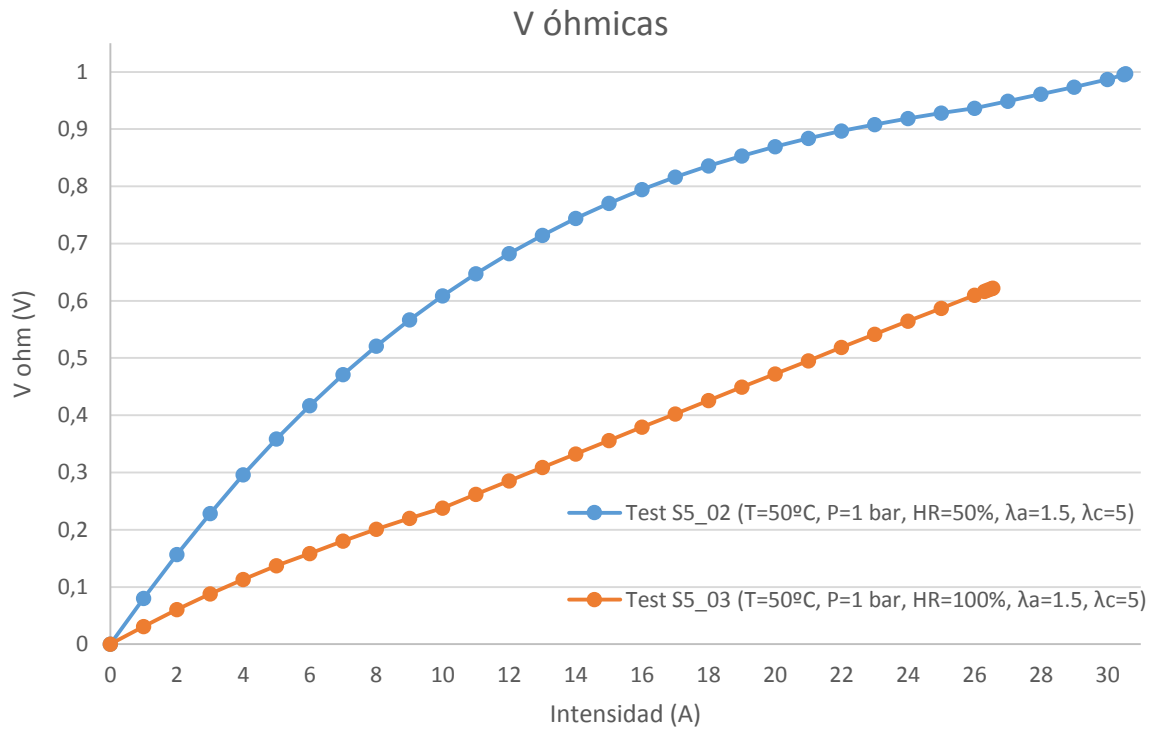


Figura 65. Influencia de la humedad relativa en las pérdidas óhmicas

La disminución de las pérdidas óhmicas al aumentar la humedad relativa se debe a una mejor hidratación de la membrana que conlleva un aumento de la conductividad eléctrica de la membrana [12], [16], [76]. En la Figura 66 se muestra que al aumentar la humedad relativa aumenta la cantidad de agua acumulada en GDL+MEA considerablemente. Como consecuencia, aumenta tanto el contenido de agua en la membrana (λ_{media}) como de la conductividad eléctrica de la membrana (σ_{media}), ambas relacionadas a través de la Ec 27.

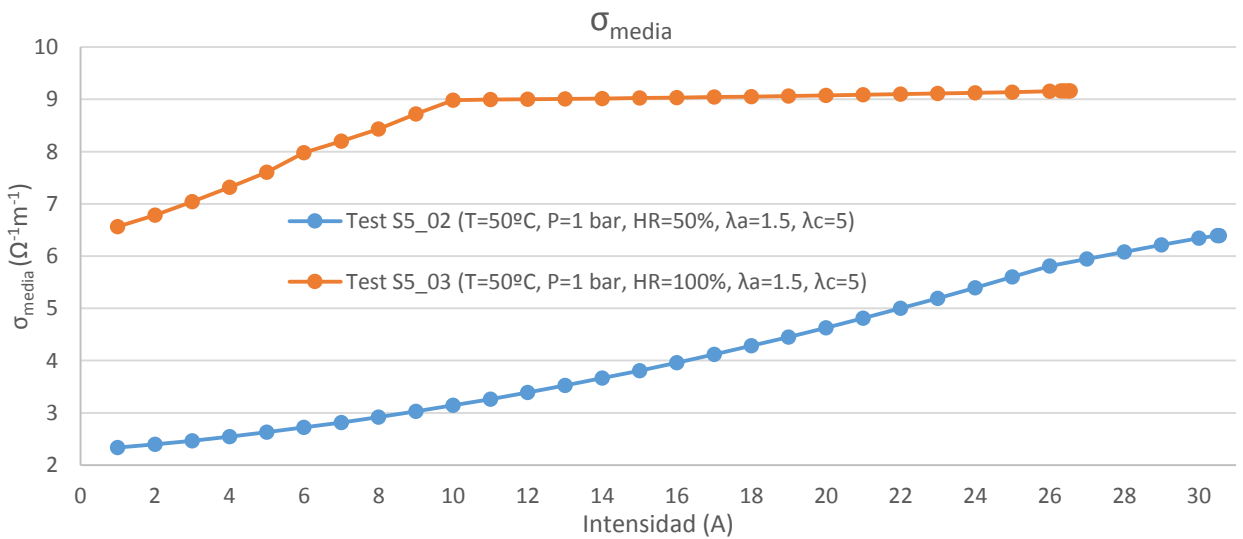
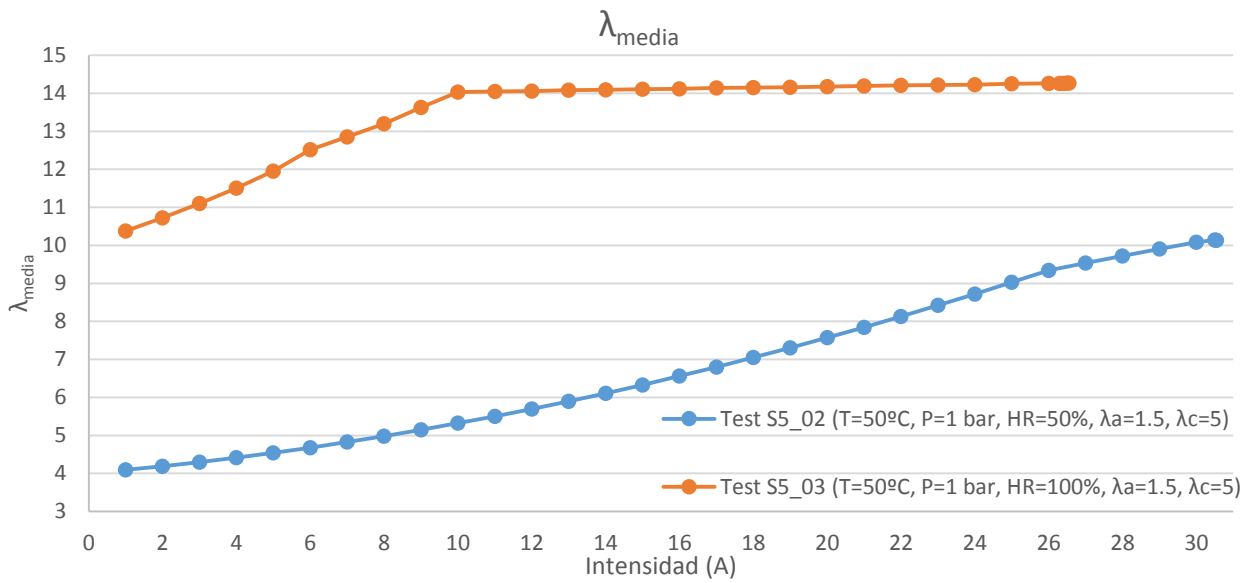
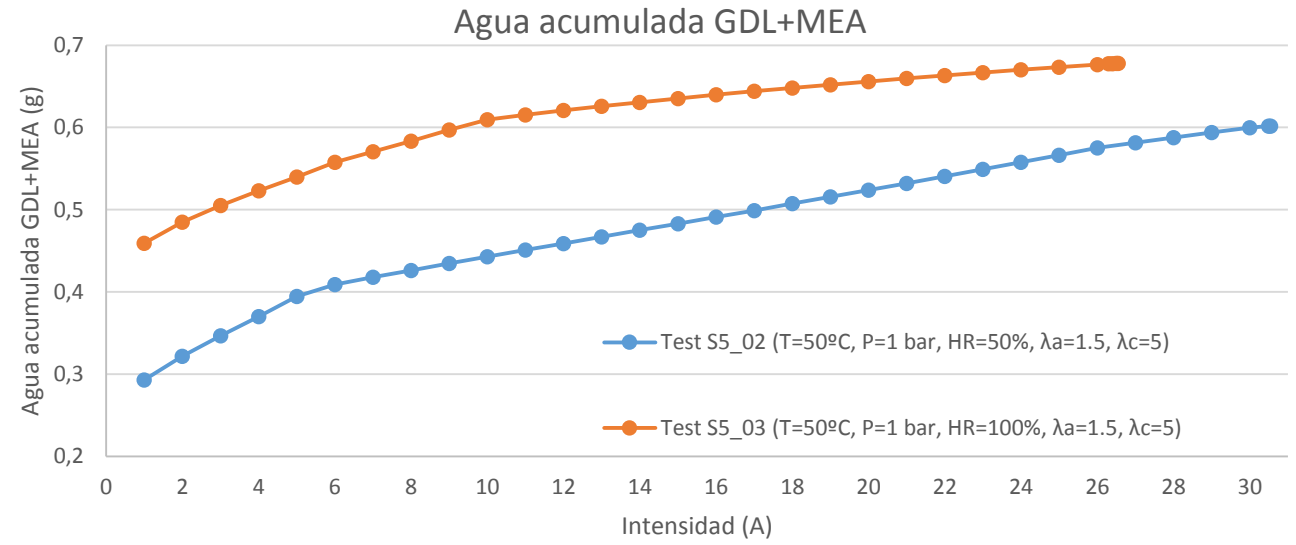


Figura 66. Influencia de la humedad relativa en el agua acumulada en GDL+MEA, λ_{media} y σ_{media}

Finalmente, en el caso de las pérdidas por concentración, en la Figura 67 se observa que al aumentar la humedad relativa aumentan las pérdidas por concentración.

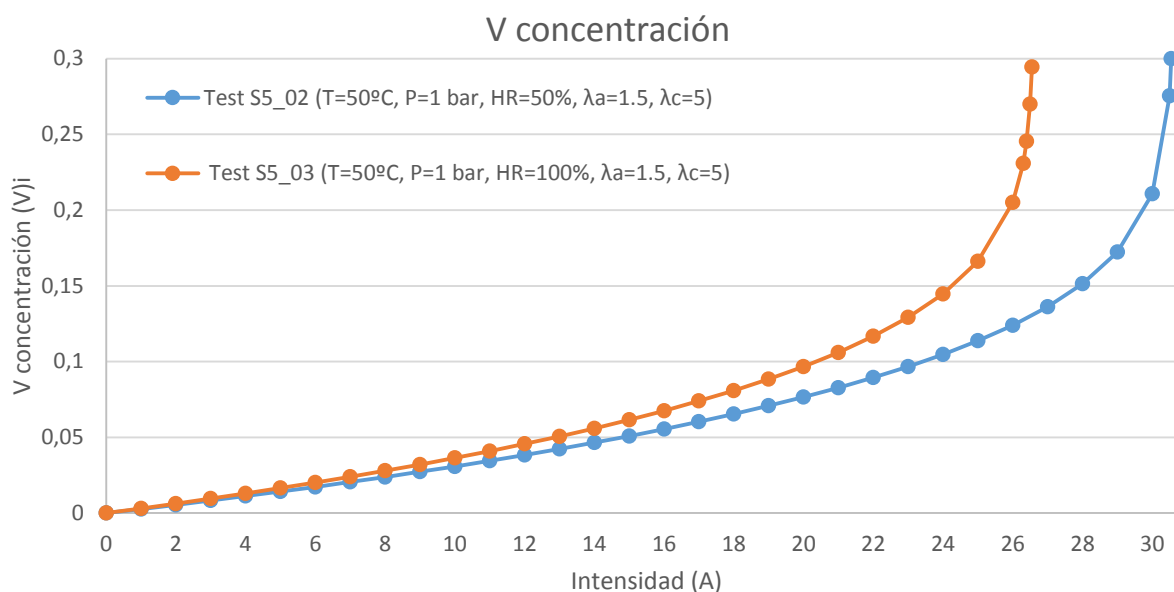


Figura 67. Influencia de la humedad relativa en las pérdidas por concentración

Aumentar la humedad relativa implica tanto una disminución de la concentración de oxígeno como un aumento de la cantidad de agua acumulada en las diferentes capas que forman la pila de combustible [76]. Este aumento de la cantidad de agua penaliza el coeficiente de difusión de oxígeno en el medio según la Ec 91 ya que el agua líquida se acumula en los poros dificultando el paso del gas [12], [16]. La evolución de la concentración de oxígeno a la salida de la GDL, fracción de agua líquida en GDL y coeficiente de difusión efectivo en GDL se muestran en la Figura 68. Debido a que el valor límite de densidad de corriente depende de la concentración de oxígeno y del coeficiente de difusión efectivo (Ec 30), un aumento de la humedad relativa disminuye el valor límite de densidad límite de corriente en cátodo a pesar de obtenerse mejores prestaciones globales [119]. En esta caso, para el Test_S5_02 (HR=50 %) se obtiene un valor de $i_{lim}=30.6$ A mientras que para el Test_S5_03 (HR=100 %) se obtiene un valor de $i_{lim}=26.6$ A.

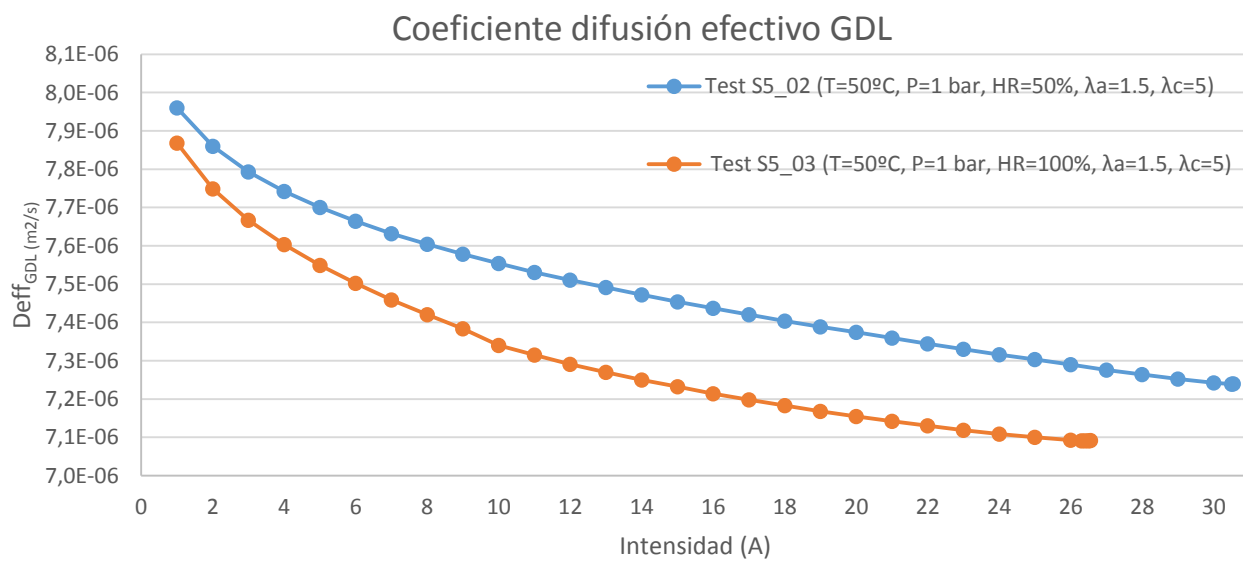
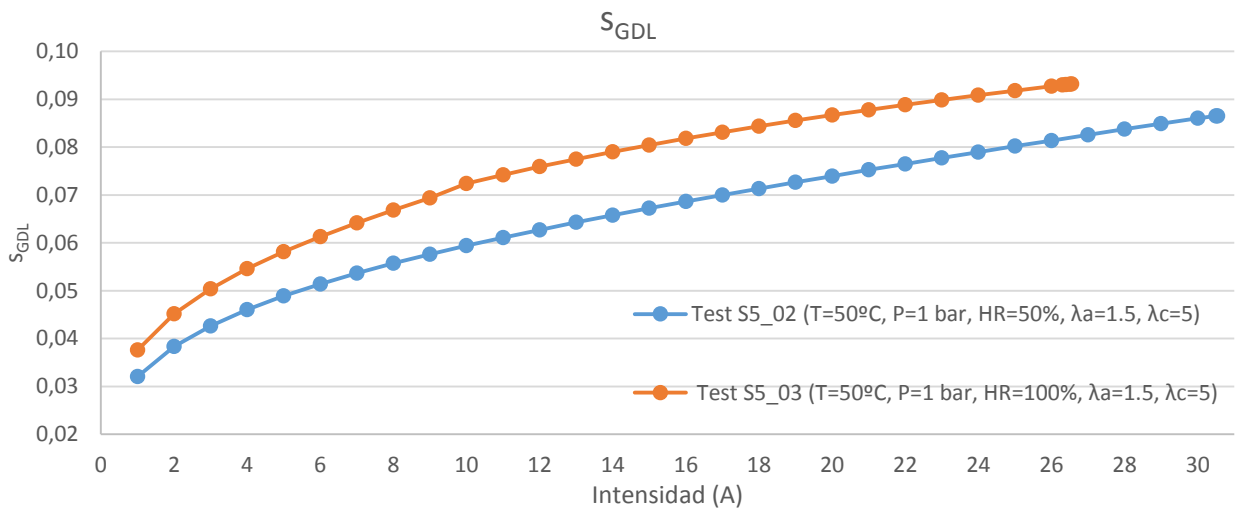
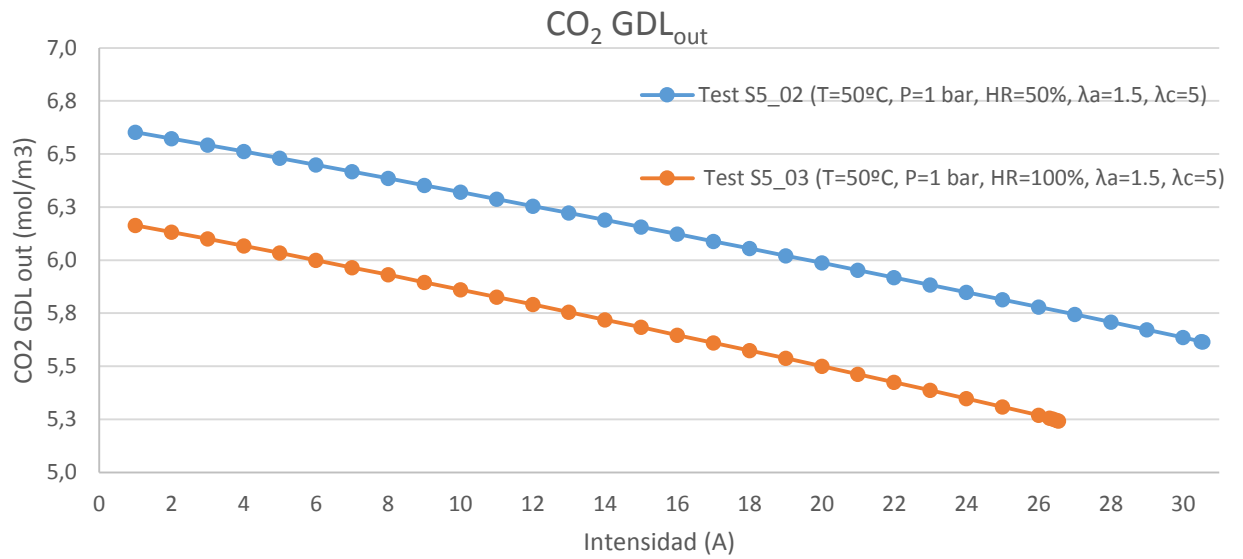


Figura 68. Evolución de la concentración de oxígeno en la interfaz de salida de la GDL, fracción de agua líquida en GDL y coeficiente de difusión efectivo en GDL

Por lo tanto, se concluye que aumentar la humedad relativa disminuye las pérdidas óhmicas y aumenta las pérdidas por concentración, siendo el efecto de las pérdidas óhmicas mayor que las pérdidas por concentración. En el caso de las pérdidas por activación, la influencia es prácticamente despreciable.

Los Test M_08, M_09 y M_10 también se realizaron para diferentes grados de humedad relativa pero para una presión de operación de 2 bar. La tendencia de los resultados es exactamente la misma y se muestra en la Tabla 40

Análisis HR	HR=35 %	HR=60%	HR=90%
Tensión (V)	0.627	0.6630.	0.67
V_{activación} (V)	0.2505	0.2514	0.2522
V_{ohm} (V)	0.09308	0.052668	0.0415
V_{concentración} (V)	0.00358	0.00366	0.003826
Water GDL+MEA(g)	0.35	0.493	0.599
λ	6.043	10.85	14.17
σ_{mem} ($\Omega^{-1}m^{-1}$)	4.139	7.807	10.34

Tabla 40. Influencia de la humedad relativa en los Test M_08, M_09 y M_10

7.1.2 Influencia de la estequiometría en cátodo

La estequiometría en cátodo se ha corroborado tanto en la literatura [115], [116] como en la experimentación, que presenta comportamientos diferentes dependiendo de las condiciones de operación, por lo que se justifica la necesidad de analizar la influencia de la estequiometría en cátodo en las prestaciones de la pila de combustible tipo PEM. En el caso de la pila de combustible empleada en la experimentación, se observó que en los ensayos en INTA bajar la estequiometría en cátodo beneficia las prestaciones de la pila de combustible mientras que en PSI el efecto es el inverso, siendo la presión de operación el parámetro que difiere entre escenarios.

En la Figura 69 se muestra la influencia de aumentar la estequiometría en cátodo. Se observa que un aumento de la estequiometría conlleva una disminución de las prestaciones hasta aproximadamente 18 A. A partir de 18 A, ambas curvas se cruzan y aumentar la estequiometría en cátodo beneficia las prestaciones de la pila de combustible.

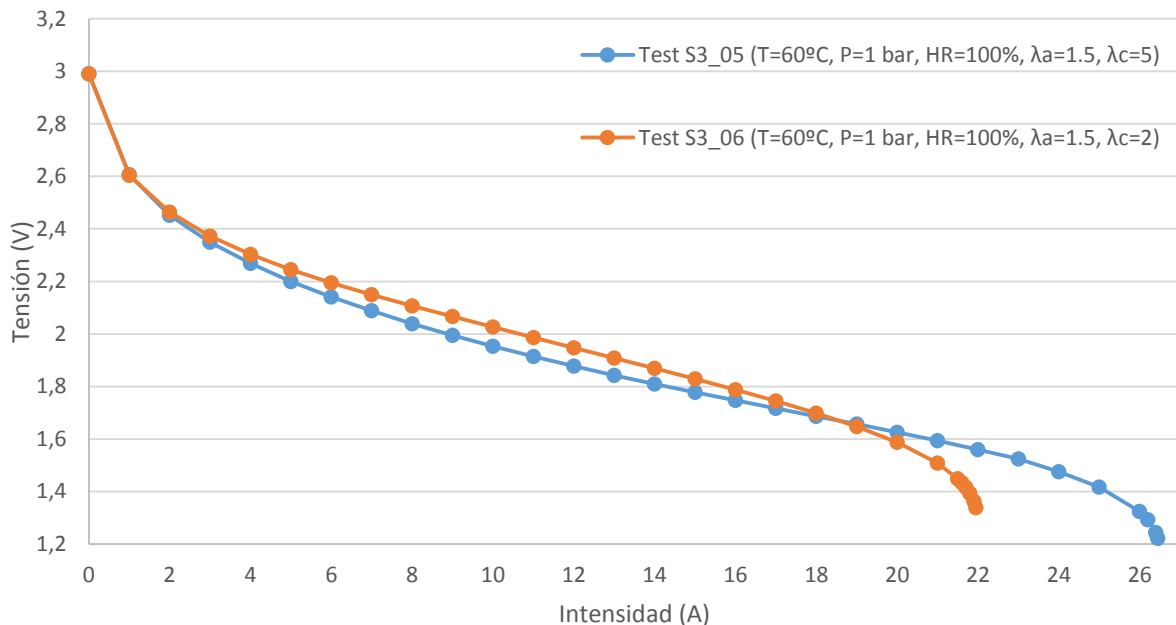


Figura 69. Influencia de la estequiometría en cátodo en las prestaciones de la pila de combustible

Para investigar esta tendencia se van a cuantificar las diferentes contribuciones por separado. En el caso de las pérdidas por activación, se observa en la Figura 70 que aumentar la estequiometría en cátodo es beneficioso para las prestaciones de la pila de combustible, siendo la densidad de corriente de intercambio el único parámetro que puede diferir de un escenario a otro según la expresión de Tafel (Ver Ec 21 y Ec 22). En la Figura 71 se observa que para el caso con mayor estequiometría en cátodo la densidad de corriente de intercambio es mayor, justificándose una menor pérdida por activación [76].

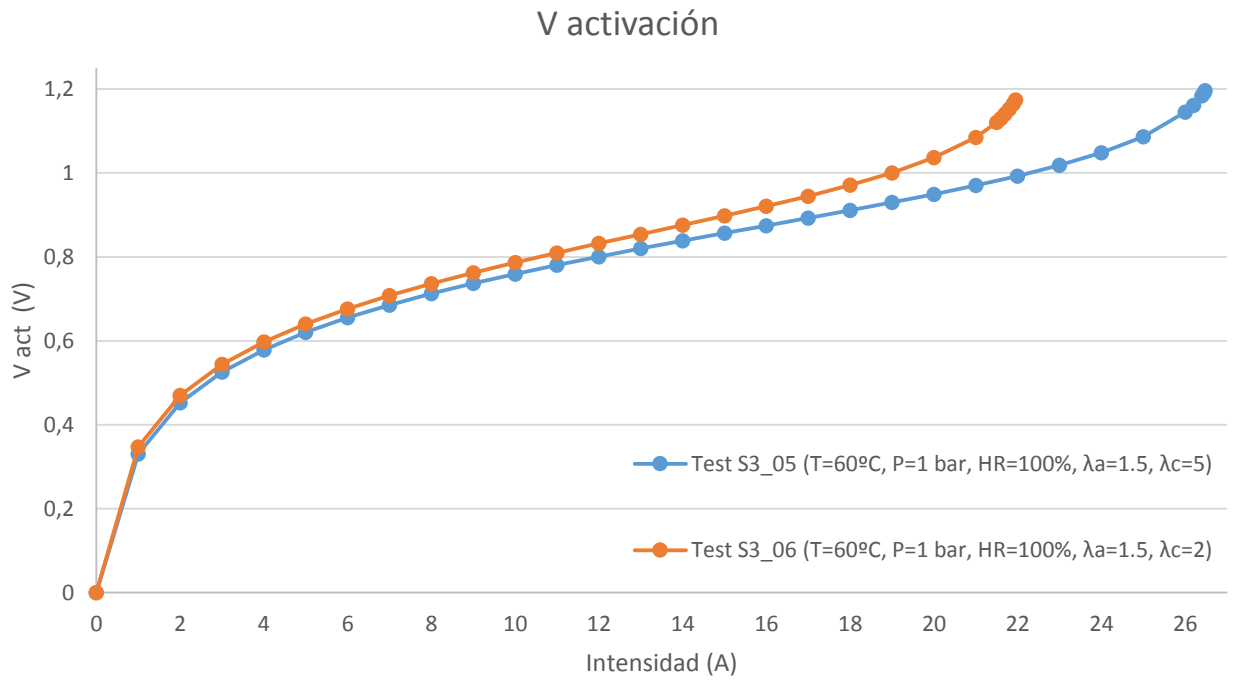


Figura 70. Influencia de la estequiometría en cátodo en las pérdidas por activación

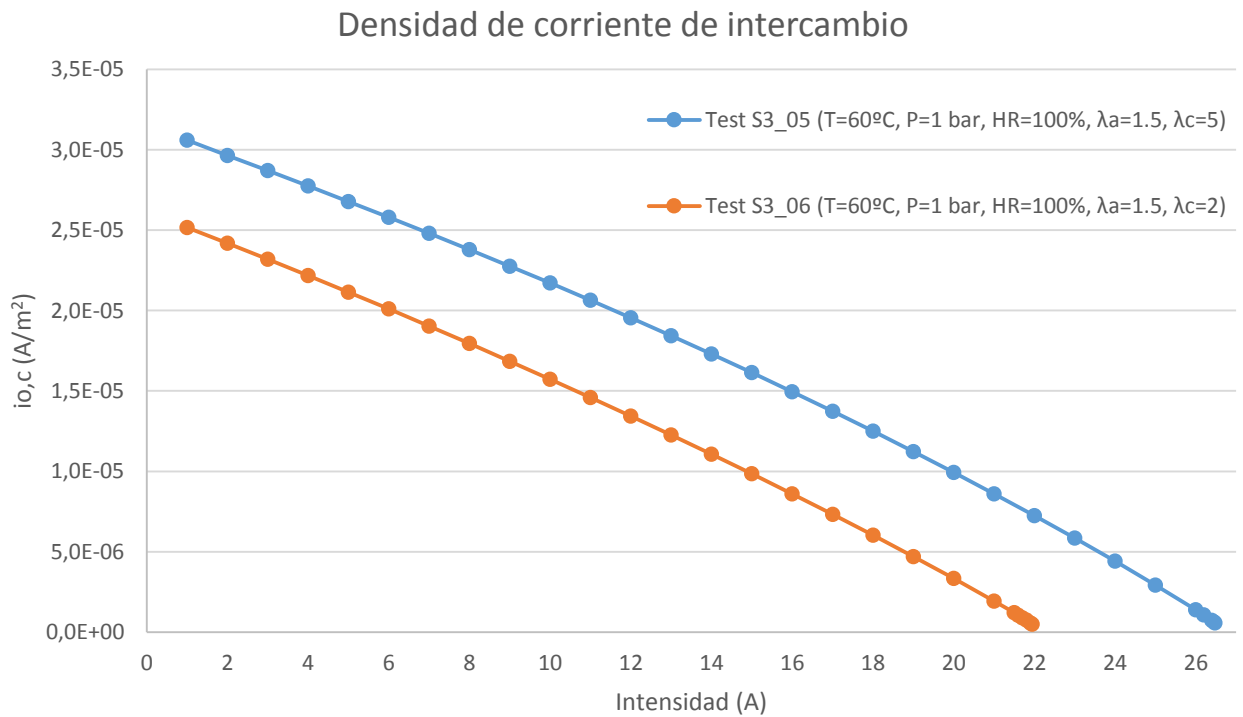


Figura 71. Influencia de la humedad relativa en la densidad de corriente de intercambio

Según la Ec 24, donde se define la ecuación de la densidad de corriente de intercambio, el aumento de i_0 solo puede deberse a cambios en la concentración de O_2 al aumentar la estequiometría en cátodo. En la Figura 72 se observa que la concentración de O_2 en los canales de la placa bipolar son idénticos para ambos casos mientras que la concentración de O_2 en la interfaz de entrada de la GDL es más baja para el caso de menor estequiometría en cátodo. Aumentar la estequiometría en cátodo no cambia la composición del gas de entrada a la pila de combustible, sin embargo, acorde a la Ec 61, un aumento del caudal total a la entrada de cada monocelda aumenta la concentración de O_2 en la interfaz de entrada de la GDL [91]. Por lo tanto, un aumento en la estequiometría en cátodo aumenta la concentración de oxígeno en cada una de las capas que forman la pila de combustible en el lado del cátodo.

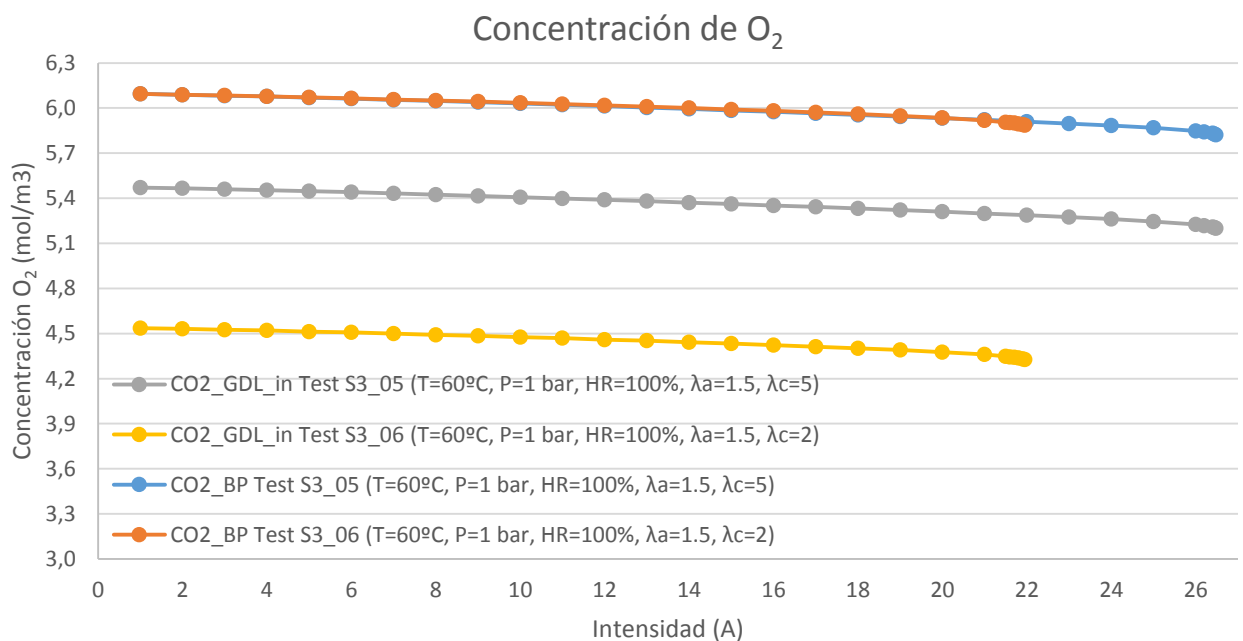


Figura 72. Influencia de la humedad relativa en la concentración de O_2

Por lo tanto, se concluye que un aumento en la estequiometría en cátodo es beneficioso para las pérdidas por activación debido a que se aumenta la concentración de O_2 en las diferentes capas que forman la pila de combustible aumentando la densidad de corriente de intercambio.

En el caso de las pérdidas óhmicas, en la Figura 73 se observa que para una estequiometría en cátodo mayor, las pérdidas óhmicas son mayores.

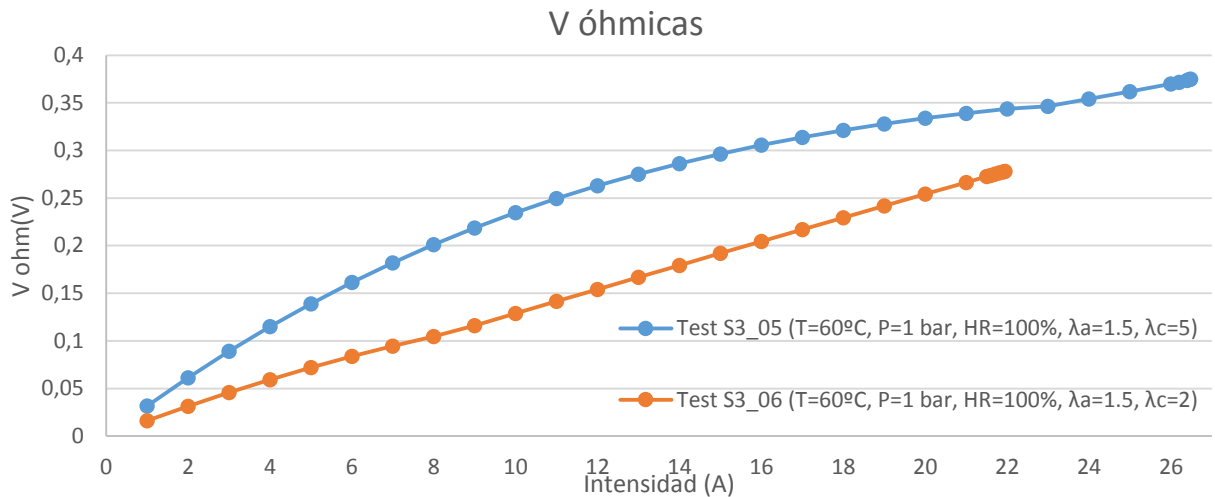


Figura 73. Influencia de la estequiometría en cátodo en las pérdidas óhmicas

El aumento de las pérdidas óhmicas al aumentar la estequiometría en cátodo se debe a la disminución de agua en la membrana. En la Figura 74 se muestra que al aumentar la estequiometría en cátodo disminuye la cantidad de agua acumulada en GDL+MEA considerablemente. Como consecuencia de esa disminución de agua acumulada, disminuye tanto el contenido de agua (λ_{media}) como la conductividad eléctrica de la membrana (σ_{media}) ambas relacionadas a través de la Ec 27.

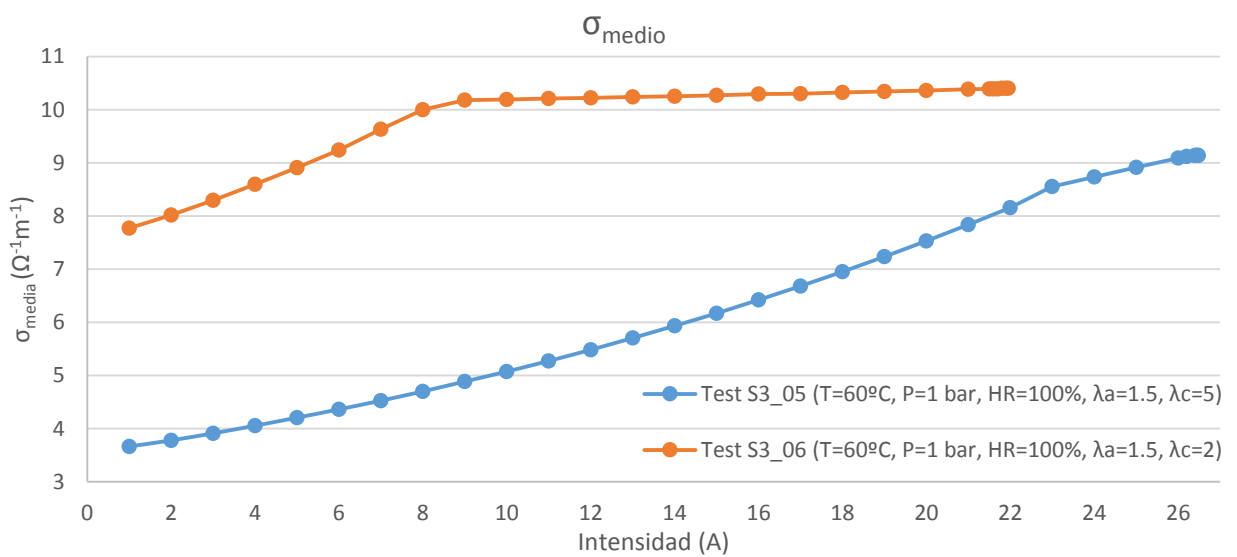
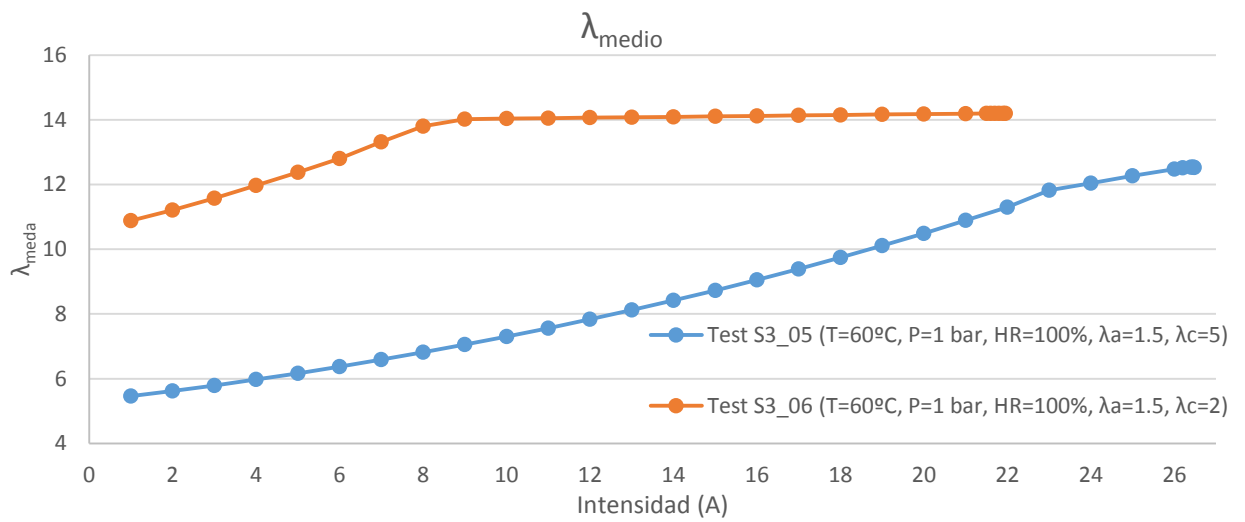
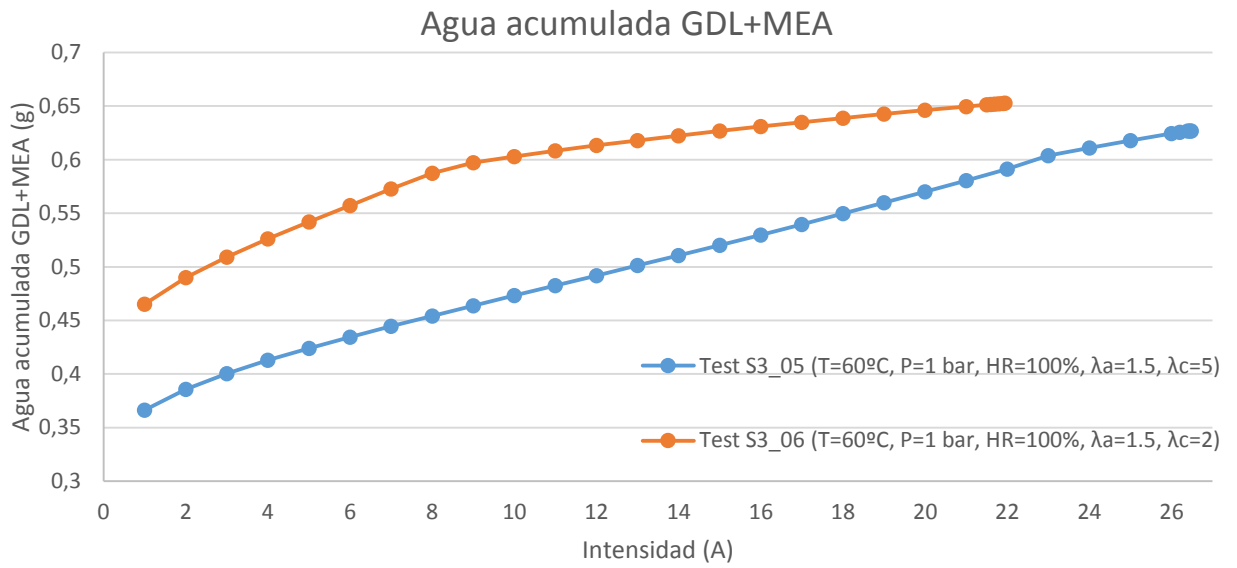


Figura 74. Influencia de la estequiometría en cátodo en el agua acumulada en GDL+MEA, λ_{media} y σ_{media}

De esta forma, se concluye que un aumento en la estequiometría de cátodo disminuye la cantidad de agua en la membrana, disminuyendo la conductividad eléctrica en la membrana y, consecuentemente, perjudicando las prestaciones de la pila de combustible.

Por último, las pérdidas por concentración se muestran en la Figura 75. En este caso, aumentar la estequiometría en cátodo beneficia las prestaciones de la pila de combustible.

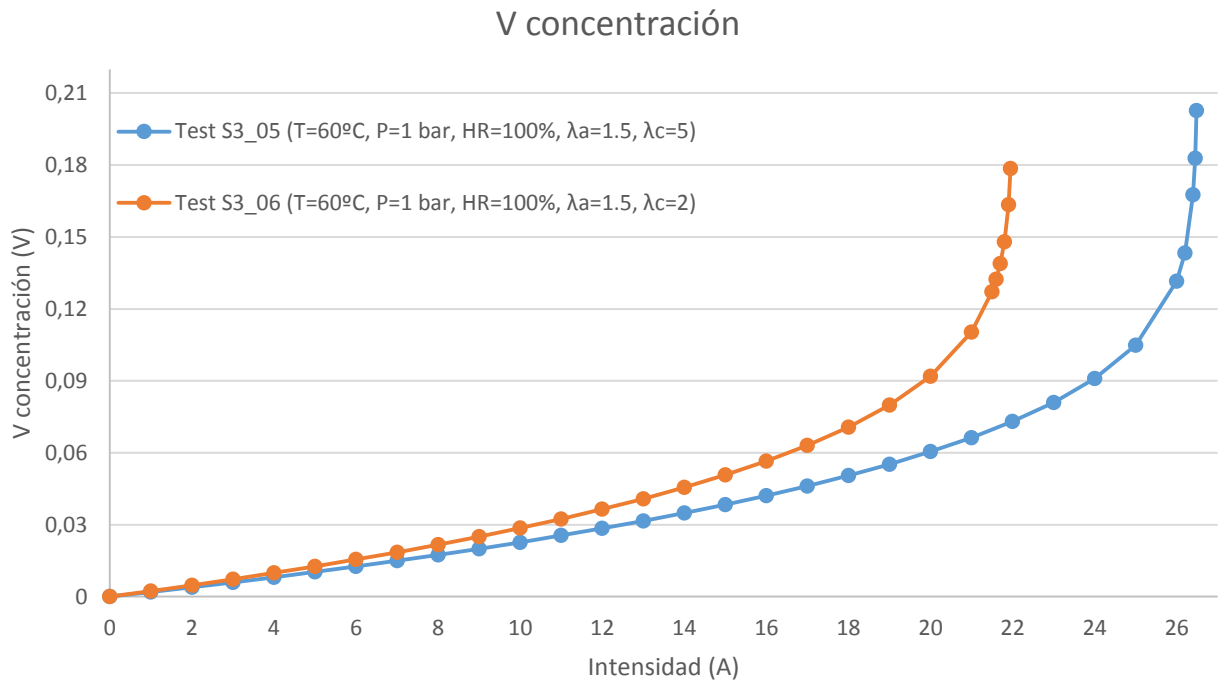


Figura 75. Influencia de la estequiometría en cátodo en las pérdidas por concentración

La disminución de las pérdidas por concentración al aumentar la estequiometría en cátodo se justifica debido a que aumenta la concentración de O_2 en cada una de las capas que forma la pila de combustible en el lado del cátodo tal y como se ha discutido anteriormente.

Además, debido a que la concentración de O_2 es más elevada al aumentar la estequiometría en cátodo, también aumenta el valor de densidad de corriente límite. En este caso en concreto, para $\lambda_c=2$ se obtiene un valor de $i_{lim}=22$ A mientras que para $\lambda_c=5$ se obtiene un valor de $i_{lim}=26.5$ A según el modelo analítico.

Como conclusión final, se obtiene que un aumento en la estequiometría en cátodo es beneficioso para las pérdidas por activación y concentración pero perjudicial para las pérdidas óhmicas.

Los resultados del modelo analítico para los ensayos del PSI con diferentes estequiometrías en cátodo correspondiente a los Test M_10 y M_11 se especifican en la Tabla 41. Las tendencias que se observan son exactamente las mismas que las discutidas anteriormente (disminuyen las pérdidas por activación y concentración y

aumentan las pérdidas óhmicas). Sin embargo, se observa que la tensión de la celda aumenta al aumentar la estequiometría en cátodo. En este caso en particular, aumentar la presión de operación de 1 a 2 bar ha supuesto un aumento de la fase líquida del agua que se traduce en la saturación de la membrana ($\lambda > 14$) [12]. Por lo tanto, en este caso en particular, aumentar la estequiometría en cátodo ha supuesto una mejora en las pérdidas por activación y concentración mayor que la penalización supuesta por las pérdidas óhmicas.

Análisis HR	$\lambda_c=3.5$	$\lambda_c=5$
Tensión (V)	0.6759	0.6774
V_{activación} (V)	0.2523	0.2504
V_{ohm} (V)	0.0415	0.04193
V_{concentración} (V)	0.0038	0.0035
Water GDL+MEA(g)	0.5517	0.5442
λ	14.17	14.01
σ_{mem} ($\Omega^{-1}m^{-1}$)	10.34	10.22

Tabla 41. Influencia de la estequiometría en cátodo en los Test M_10 y M11

Como conclusión final del análisis de la estequiometría en cátodo se obtienen que la estequiometría en cátodo puede ser beneficioso o perjudicial para las prestaciones de la pila de combustible en función de las condiciones de operación y, por lo tanto, se debe analizar cada caso en particular.

7.1.3 Influencia de la temperatura de operación

El efecto de la temperatura de operación en las prestaciones de la pila de combustible ha sido analizado por diversos autores [15],[58],[66],[83] mostrándose siempre una tendencia de mejora de las prestaciones de la pila de combustible al aumentar la temperatura de operación. Sin embargo, esta tendencia no siempre es así ya que una alta temperatura de operación favorece la fase gas del agua, produciendo el secado de la membrana y disminuyendo las prestaciones de la pila de combustible [16]. En la Figura 76 se muestra la curva de polarización para dos escenarios con diferentes temperaturas de operación. Se observa que en la primera zona de la curva de polarización las prestaciones son mayores para una temperatura de operación mayor. Sin embargo, la tendencia se invierte para la zona de pérdidas óhmicas y por concentración donde una operación con menor temperatura presenta mejores prestaciones.

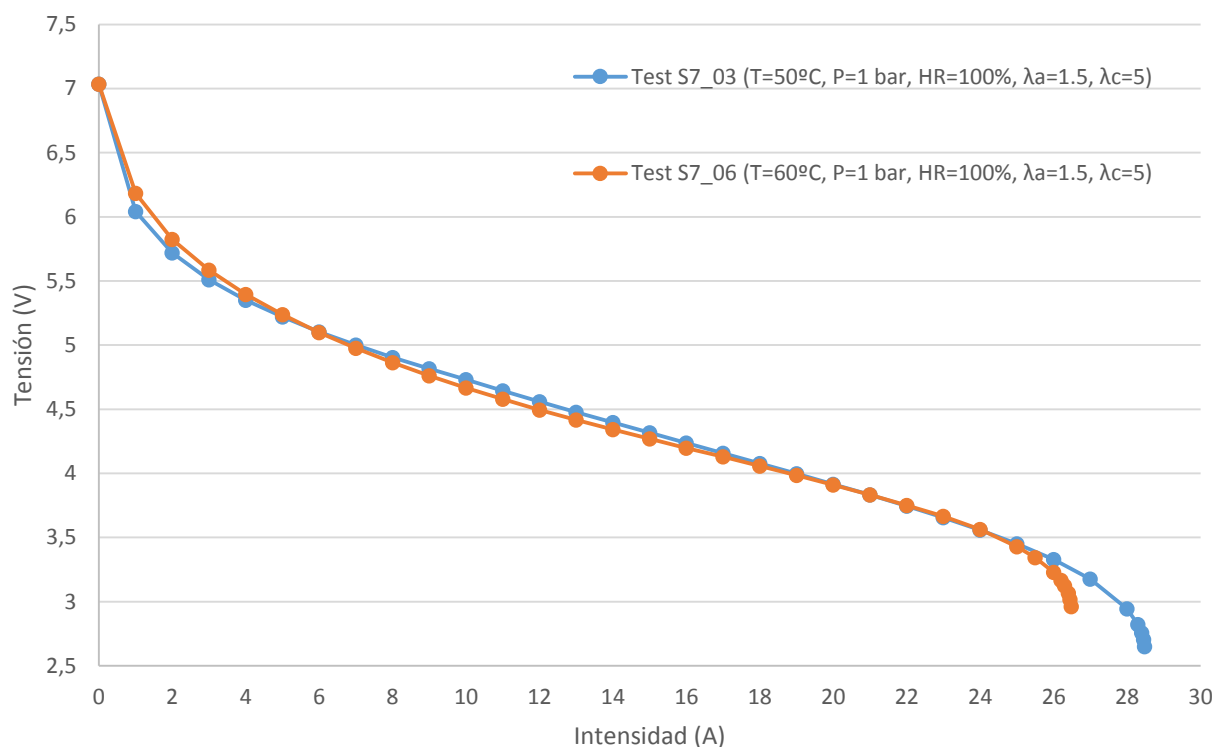


Figura 76. Influencia de la temperatura de operación en las prestaciones de la pila de combustible

La influencia de las pérdidas por activación con la temperatura se muestra en la Figura 77, observándose una disminución notable de las mismas al aumentar la temperatura de operación. En principio, según la expresión de Tafel (Ver Ec 21 y Ec 22), la temperatura de operación aparece en el numerador por lo que se podría pensar que un aumento de la temperatura de operación perjudica a las pérdidas por activación. Sin embargo, el término de la densidad de corriente de intercambio está fuertemente vinculado con la temperatura de operación (Ver Ec 24). En la Figura 78 se observa que la densidad de corriente de referencia aumenta notablemente al aumentar la temperatura de operación. Este resultado implica que se necesita menos

energía para activar la reacción y, por lo tanto, las pérdidas por activación son menores [76]. Finalmente, se observa que existe un valor de densidad de corriente para el que ambas curvas se cruzan. Este fenómeno es debido a la dependencia de la intensidad de corriente de intercambio con la concentración de O_2 en la capa catalítica. En esa zona de baja concentración de oxígeno, las pérdidas por activación tienden a infinito según la expresión de Tafel (Ver Ec 21 y Ec 22). Por lo tanto, se concluye que un aumento en la temperatura de operación es beneficioso para reducir las pérdidas por activación debido a que aumenta la densidad de corriente de intercambio en cátodo.

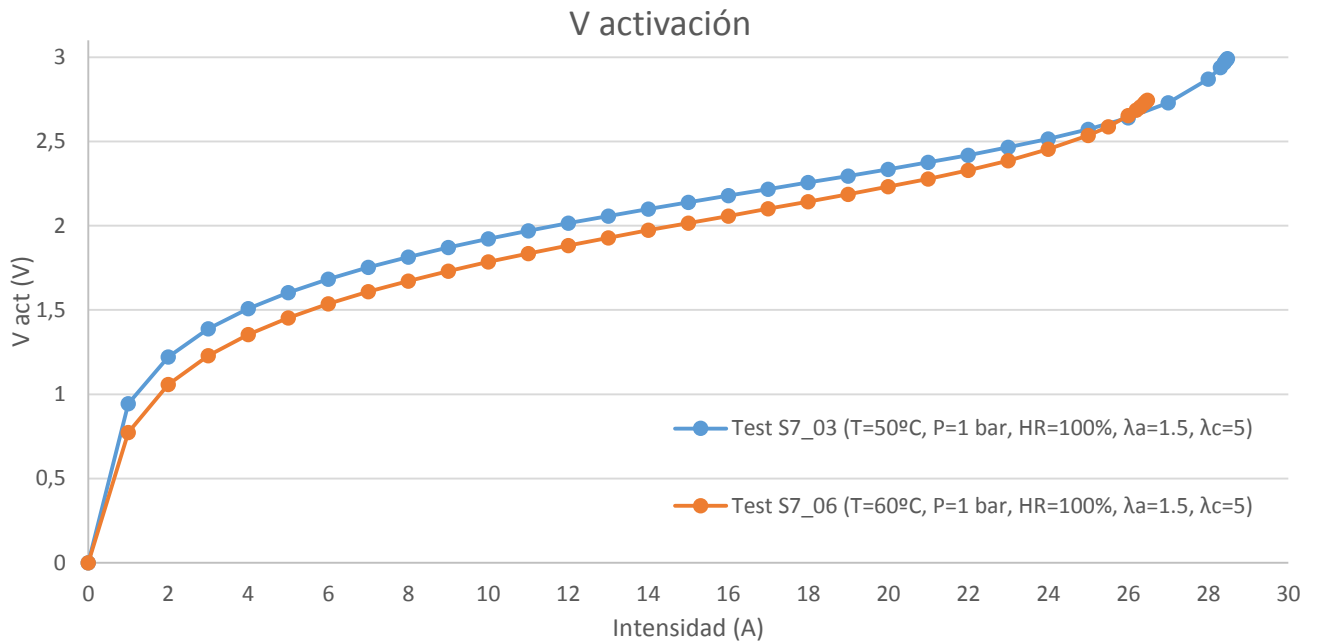


Figura 77. Influencia de la temperatura de operación en las pérdidas por activación

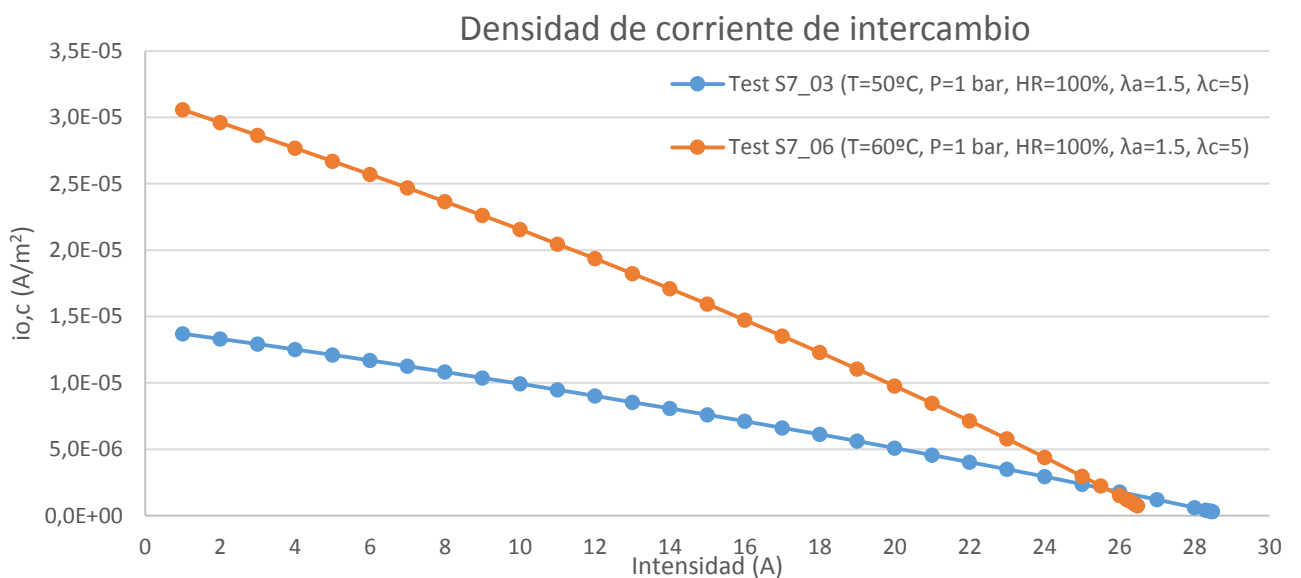


Figura 78. Influencia de la temperatura de operación en la densidad de corriente de intercambio

La influencia de la temperatura de operación en las pérdidas óhmicas se muestra en la Figura 79. En este caso, se observa que aumentar la temperatura de operación perjudica las pérdidas óhmicas en casi todo el rango de operación de la pila de combustible. Además, se observa que conforme aumenta la densidad de corriente la diferencia cada vez es menor.

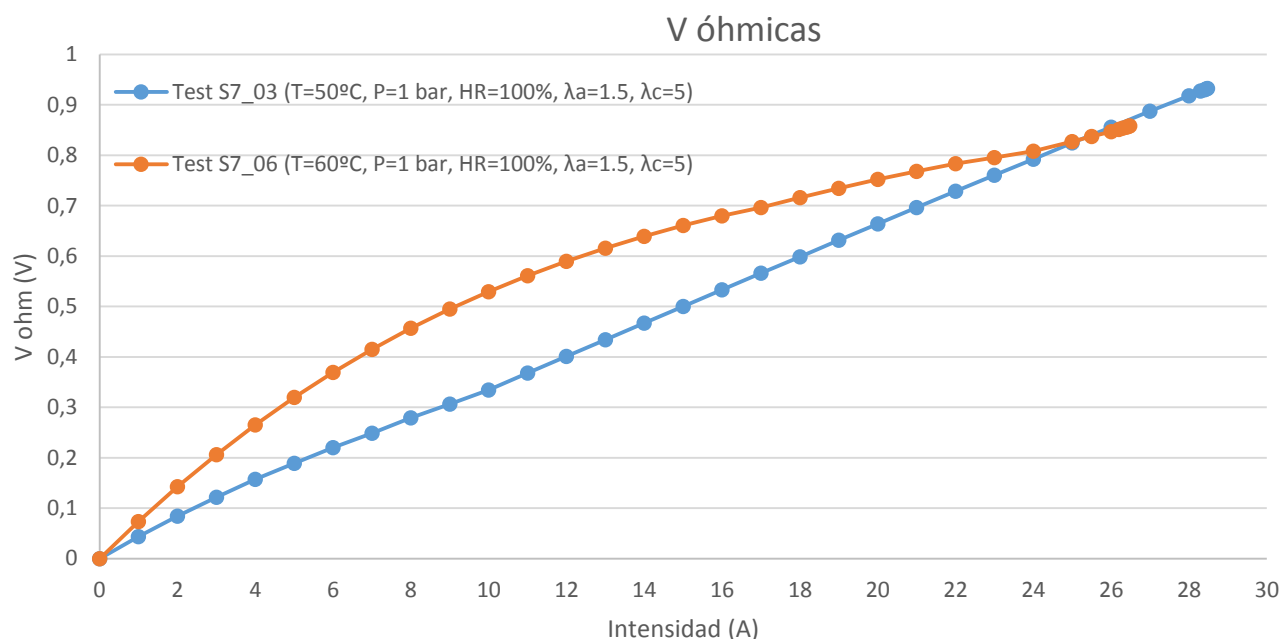


Figura 79. Influencia de la temperatura de operación en la densidad de corriente de intercambio

El aumento de las pérdidas óhmicas al aumentar la temperatura de operación se debe a la disminución de la fase líquida del agua en la membrana. En la Figura 80 se muestra la disminución de agua líquida acumulada en GDL+MEA al aumentar la temperatura de operación. Como consecuencia, también se observa una disminución de la cantidad de agua en la membrana (λ_{media}) y de la conductividad eléctrica de la membrana (σ_{media}). Hay que destacar que la conductividad eléctrica de la membrana mejora al aumentar la temperatura de operación y la cantidad de agua en la membrana según la Ec 26. Sin embargo, el peso de la cantidad de agua en la membrana (λ_{media}) en la conductividad eléctrica es mayor que el de la temperatura de operación para este caso y, por ese motivo, la conductividad eléctrica de la membrana disminuye al aumentar la temperatura de operación. Sin embargo, en el último tramo de la curva, el valor de λ_{media} es similar en ambos escenarios y la conductividad eléctrica de la membrana es más elevada para una temperatura de operación mayor.

Por lo tanto, para el caso analizado, un aumento de la temperatura de operación perjudica las pérdidas óhmicas debido a que disminuye la presencia de agua líquida en la membrana.

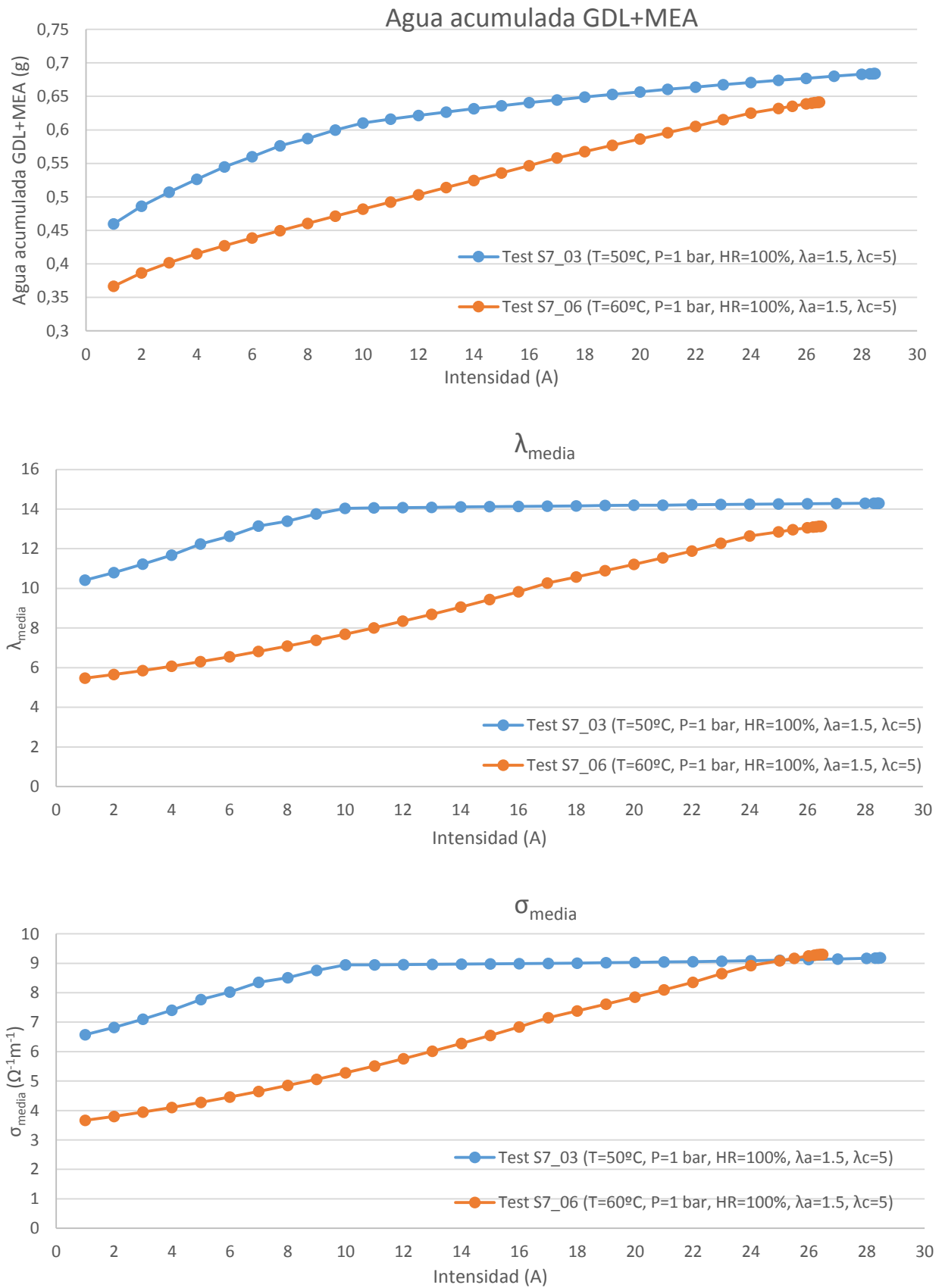


Figura 80. Influencia de la temperatura de operación en el agua acumulada en GDL+MEA, λ_{media} y σ_{media}

Finalmente, la influencia de las pérdidas por concentración con la temperatura de operación se muestra en la Figura 81. Se observa que un aumento de la temperatura de operación perjudica las pérdidas por concentración aunque no de forma pronunciada, obteniéndose un valor de $i_{lim}=26.5$ A para $T=60^{\circ}\text{C}$ y de $i_{lim}=28.5$ A para $T=50^{\circ}\text{C}$.

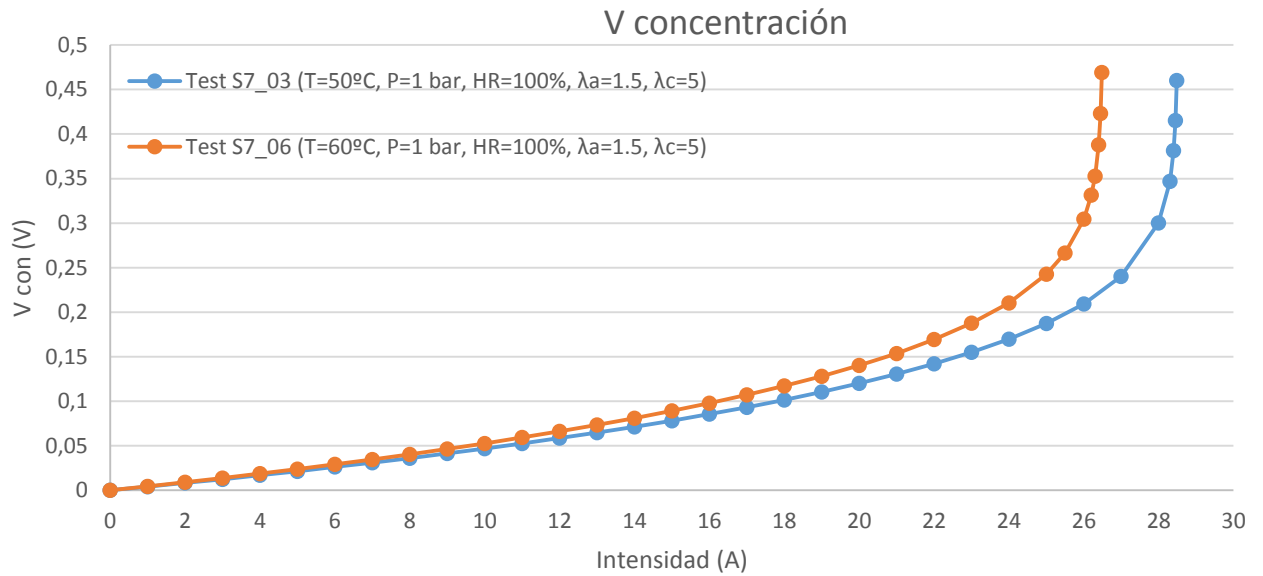


Figura 81. Influencia de la temperatura de operación en las pérdidas por concentración

En principio, un aumento de la temperatura de operación mejora el coeficiente de difusión tal y como se muestra en la Figura 82 o en la Ec 92 por lo que se podría pensar en una mejora de las pérdidas por concentración al aumentar la temperatura de operación.

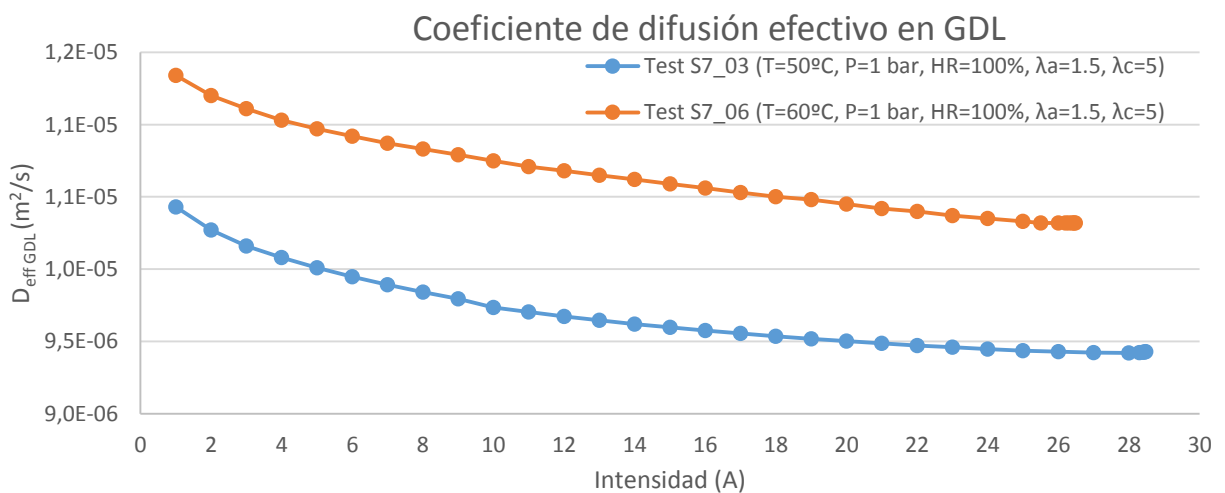


Figura 82. Influencia de la temperatura de operación en el coeficiente de difusión efectivo

Sin embargo, un aumento de la temperatura favorece la fracción vapor de agua provocando una disminución de la concentración del oxígeno, penalizando de forma global las pérdidas por concentración para el caso analizado. En la Figura 83 se muestra la evolución de la concentración oxígeno y vapor de agua en la capa catalítica.

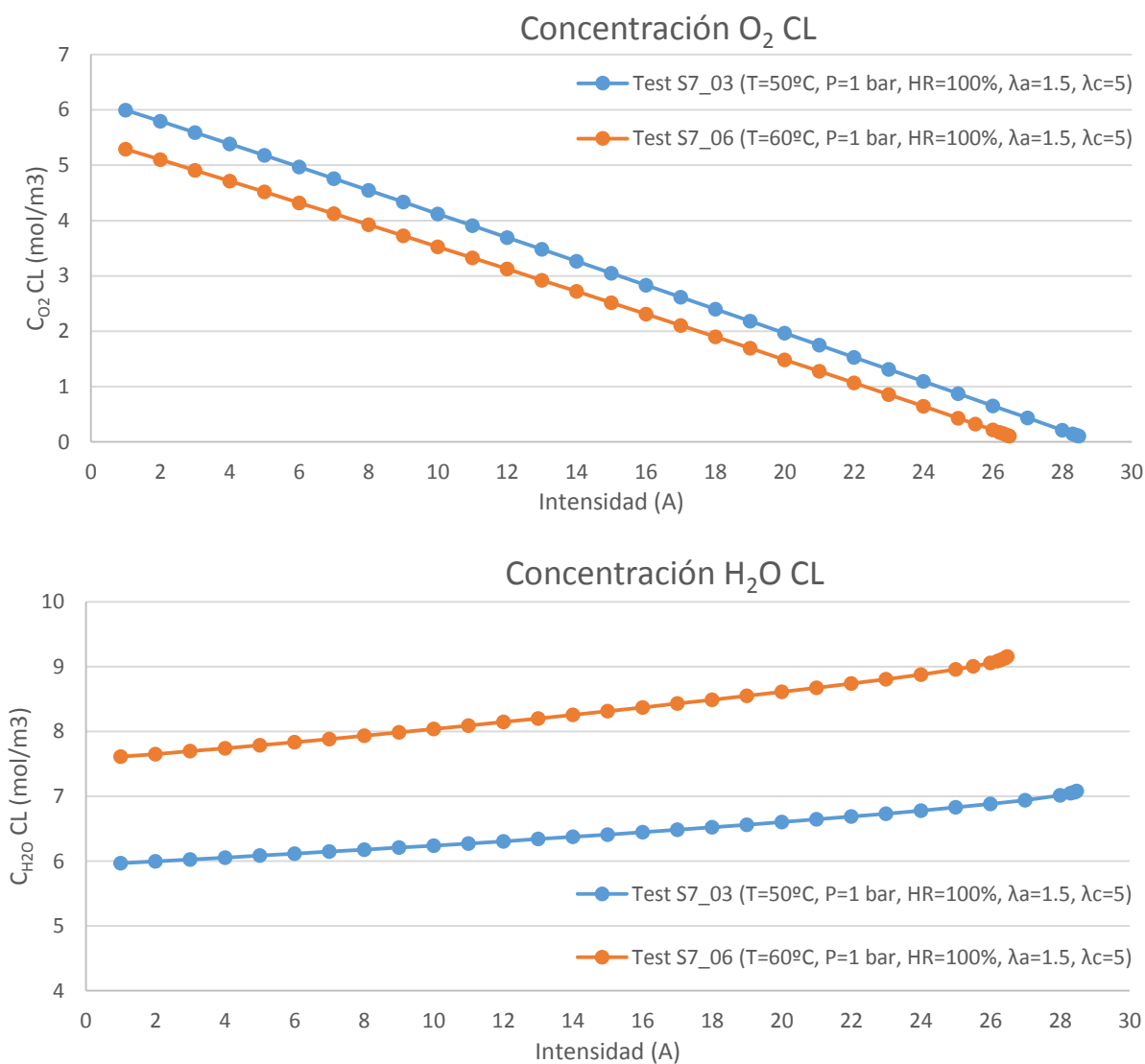


Figura 83. Influencia de la temperatura de operación en la concentración de oxígeno y vapor de agua

Según el ejemplo analizado, se concluye que un aumento de la temperatura de operación disminuye notablemente las pérdidas por activación mientras que penaliza las pérdidas óhmicas y por concentración. Sin embargo, es importante destacar que la mayor parte de las pérdidas obtenidas en el ejemplo mostrado es debido a un aumento de la fase vapor al aumentar la temperatura de operación. Una forma de evitar que el efecto de la fase vapor sea tan pronunciado es aumentar la presión de operación, favoreciendo la fase líquida del agua.

En la Figura 84 se muestra la curva de polarización con las mismas condiciones de operación que el caso analizado pero con una presión de operación de 2 bar. Se observa que en todo momento que las prestaciones de la pila de combustible son superior para una temperatura de 60°C que de 50°C.

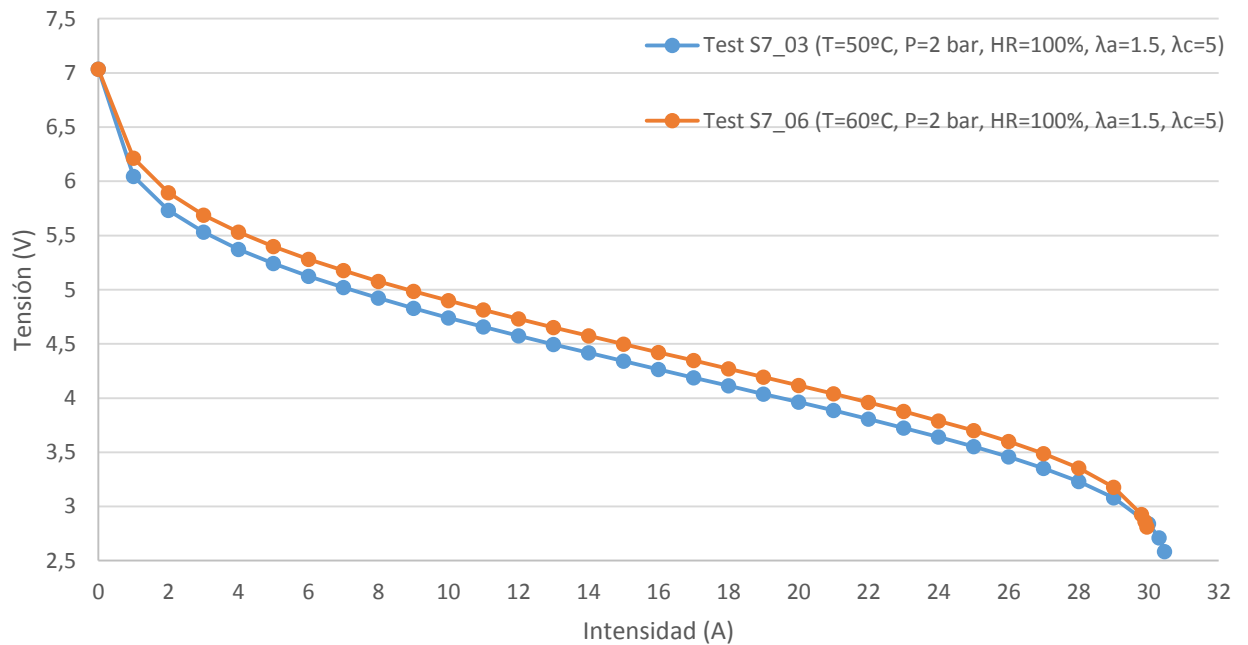


Figura 84. Influencia de la temperatura de operación en las prestaciones de la pila de combustible (P=2 bar)

En la Figura 85 se muestran las pérdidas por activación, óhmicas y por concentración. Se observa que las pérdidas por activación y por concentración tienen el mismo comportamiento que el descrito anteriormente. Sin embargo, las pérdidas óhmicas presentan un comportamiento opuesto, mejorándose las prestaciones al aumentar la temperatura de operación.

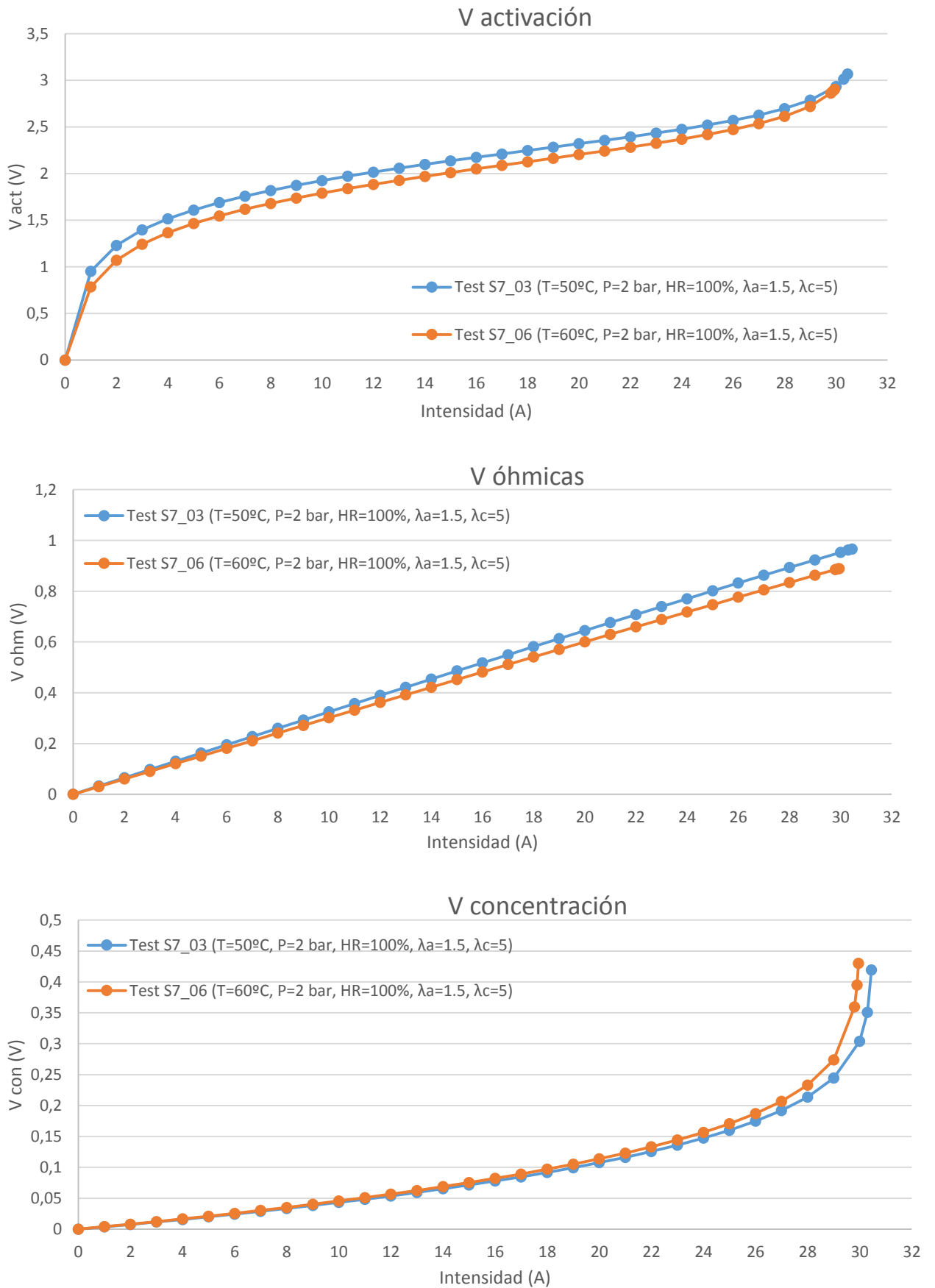


Figura 85. Influencia de la temperatura de operación en las pérdidas por activación, óhmicas y por concentración (P=2 bar)

La mejora de las pérdidas óhmicas se justifica debido a que, al aumentar la presión de operación, la diferencia de cantidad de agua en la membrana (λ_{media}) para las dos temperaturas de operación es prácticamente despreciable tal y como se muestra en la Figura 86. Sin embargo, como se comentó anteriormente, la conductividad eléctrica mejora al aumentar la temperatura de operación. En la Figura 87 se muestra la conductividad eléctrica de la membrana, observándose que mejora para el caso de mayor temperatura a pesar de tener menor cantidad de agua en la membrana.

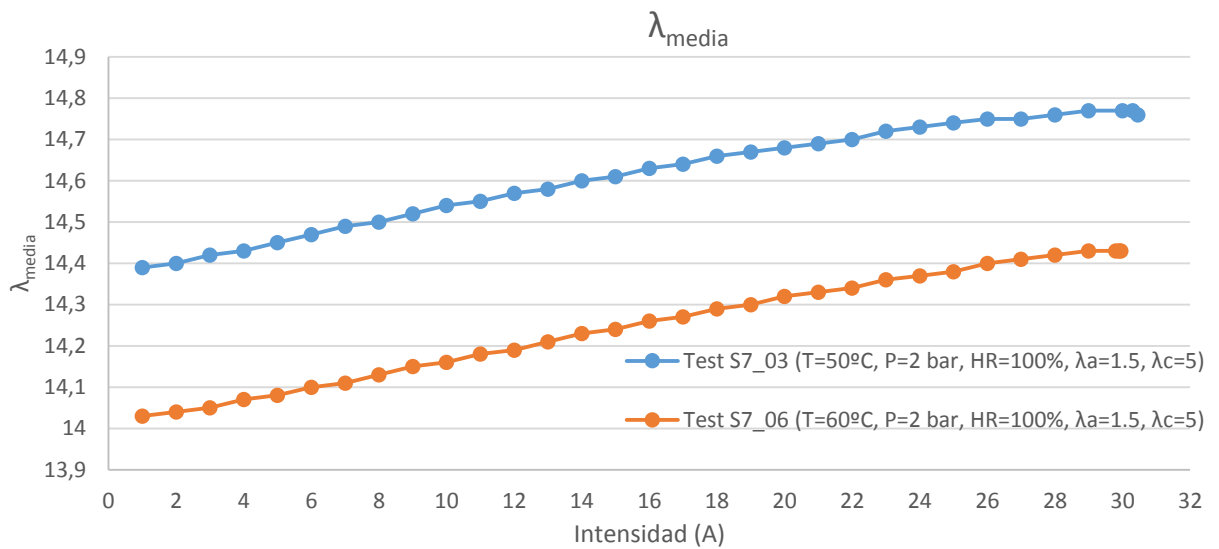


Figura 86. Influencia de la temperatura de operación en λ_{media} (P=2bar)

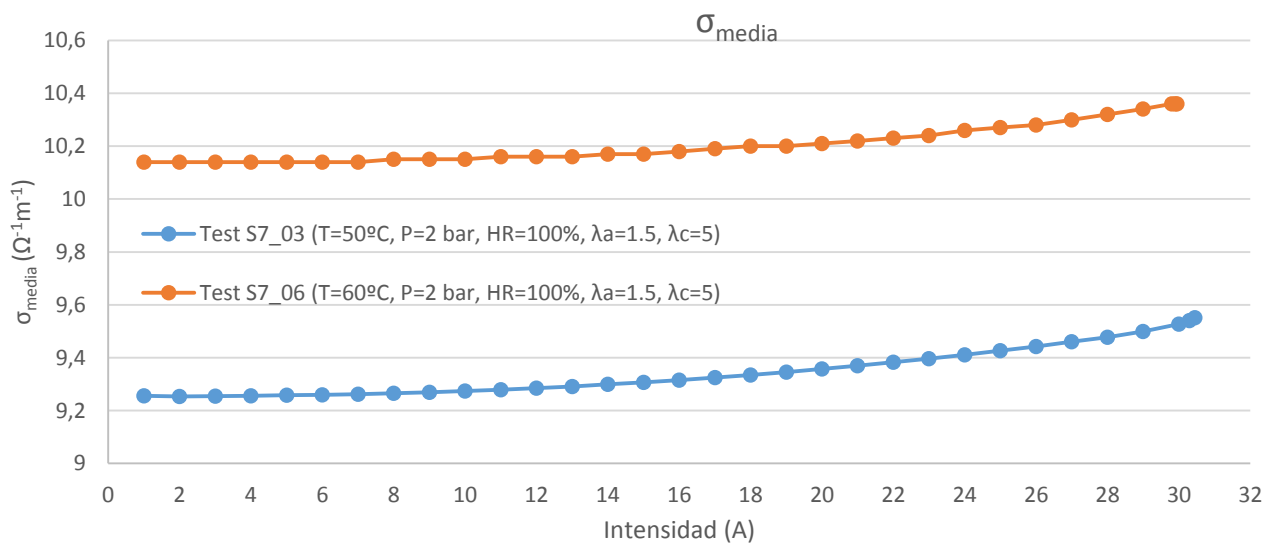


Figura 87. Influencia de la temperatura de operación en σ_{media} (P=2bar)

Finalmente se concluye que un aumento de la temperatura de operación disminuye notablemente las pérdidas por activación mientras que penaliza las pérdidas por concentración. En el caso de las pérdidas óhmicas, se influncia está supeditada a las condiciones de operación.-

7.1.4 Influencia de la presión de operación

La presión de operación afecta a las prestaciones de la pila de combustible en varios niveles [15], [76]. En primer lugar, aumenta el valor de la tensión a circuito abierto según la expresión del potencial de Nerst (Ec 17), sin embargo, ya se demostró en la sección 5.6.3 que el aumento de la tensión debido al término de Nerst era despreciable. En segundo lugar, afecta de forma notable a la gestión del agua y al transporte de especies en el interior de la pila de combustible[15], [76]. En la Figura 88 se observa el impacto que tiene aumentar la presión de operación en las prestaciones de la pila de combustible, aumentándose de forma notable.

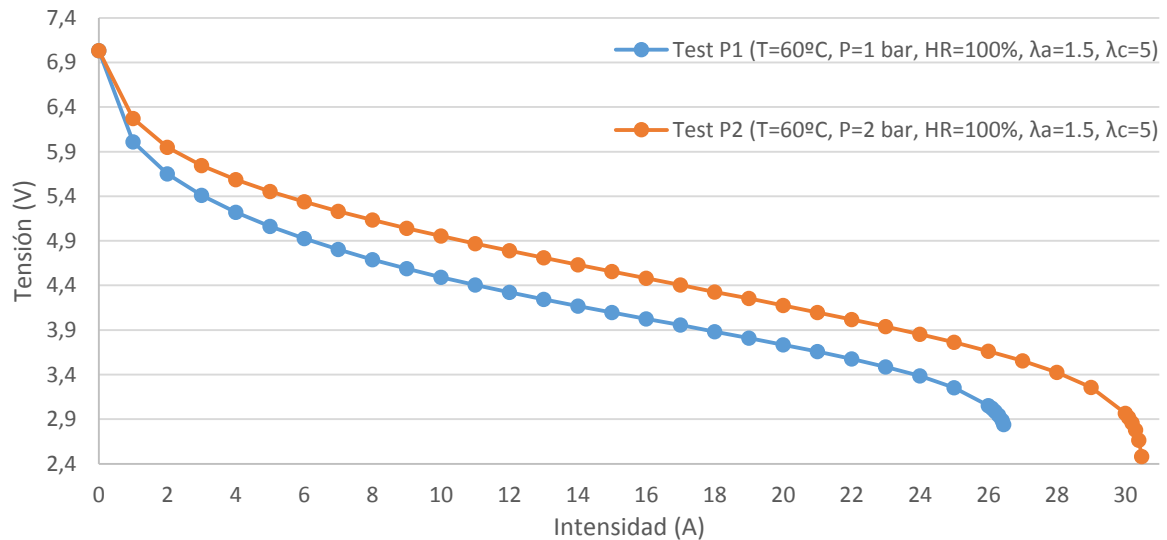


Figura 88. Influencia de la presión de operación en las prestaciones de la pila de combustible

En el caso de las pérdidas por activación, en la Figura 89 se observa que prácticamente no tiene influencia, siendo ambas curvas similares. El único parámetro que puede variar de un escenario a otro es la densidad de corriente de intercambio ya que depende de la concentración de oxígeno (Ec 24). Sin embargo, el valor de densidad de corriente para ambos casos son similares tal y como se muestra en la Figura 90.

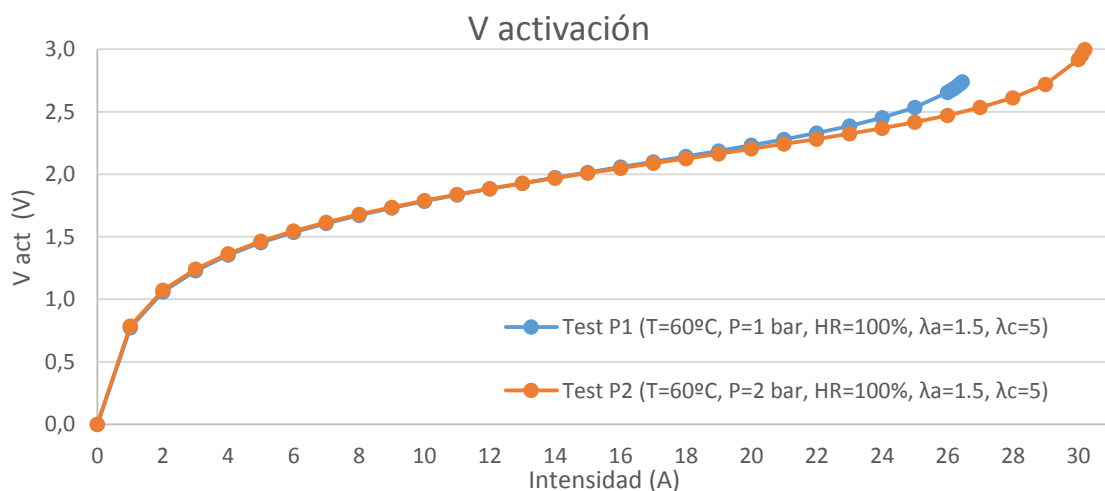


Figura 89. Influencia de la presión de operación en las pérdidas por activación

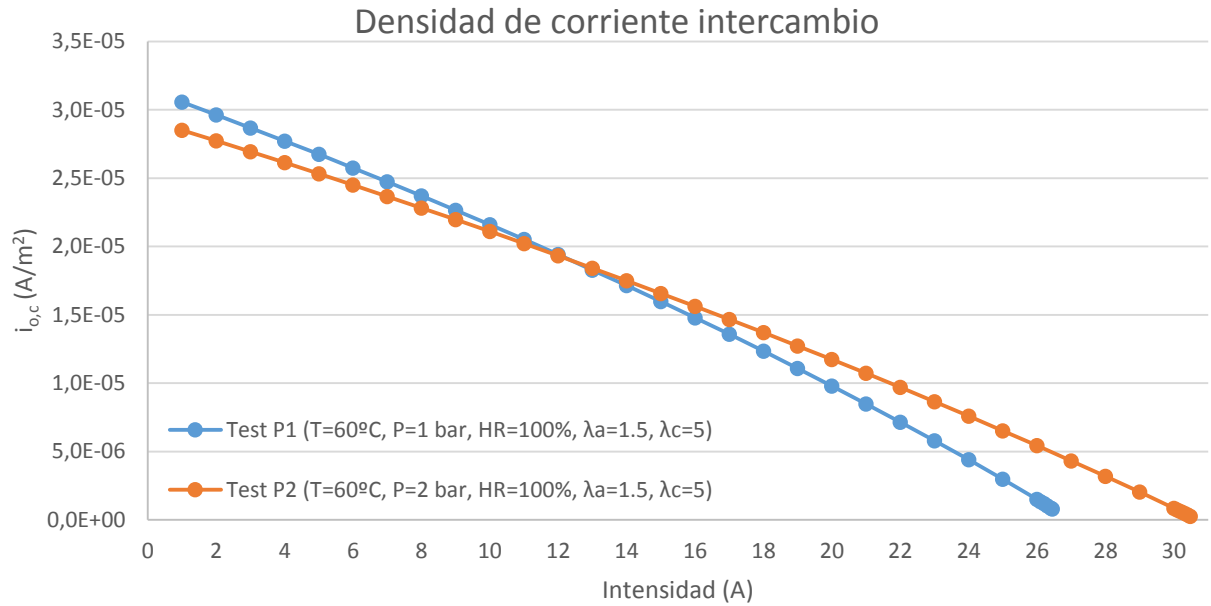


Figura 90. Influencia de la presión de operación en la densidad de corriente de intercambio

A pesar de obtenerse valores de densidad de corriente de intercambio similares, es importante notar que los valores de concentración de oxígeno son muy diferentes tal y como se muestran en la Figura 91. El motivo por el cual la densidad de corriente de referencia no se ve influenciado por la concentración de O₂ es debido a que aumentar la presión de operación aumenta tanto la concentración de O₂ en la capa catalítica como en los canales de la placa bipolar, siendo sus cocientes similares (valor que se utilizó para el cálculo de la densidad de corriente de intercambios según Ec 24).-

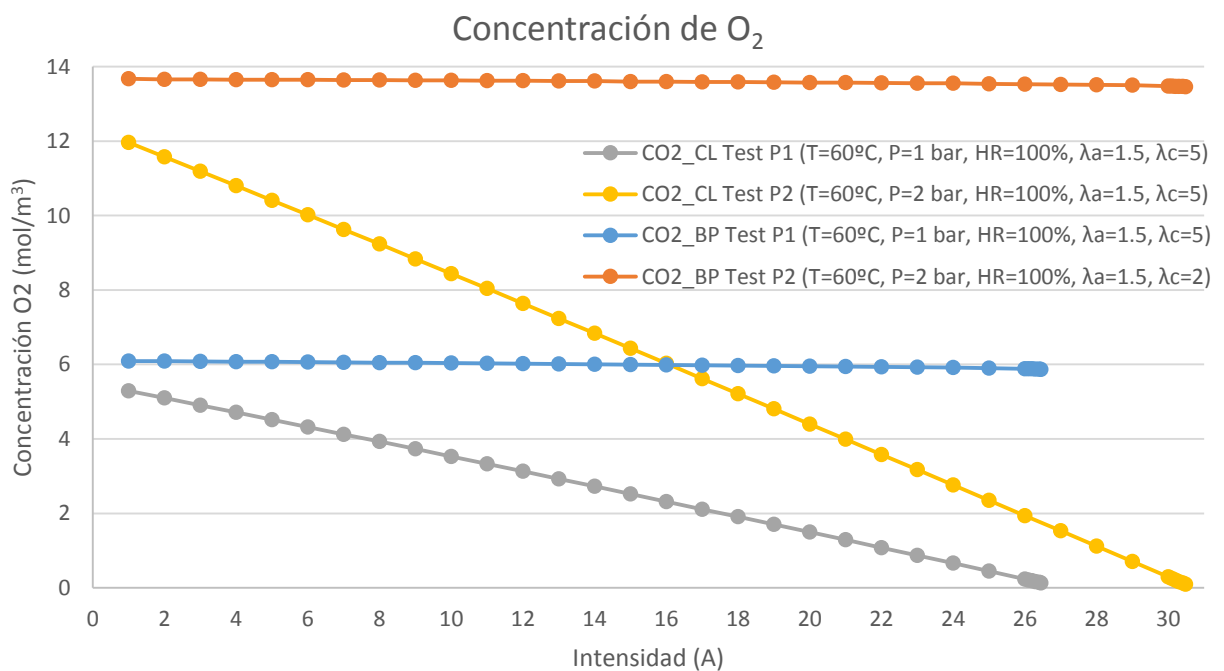


Figura 91. Influencia de la presión de operación en la concentración de O₂

Por lo tanto, se concluye que la presión de operación apenas tiene influencia en las pérdidas por activación. Sin embargo, aumenta notablemente la concentración de O₂ en las diferentes capas que forman la pila de combustible en el lado catódico.

En el caso de las pérdidas óhmicas, en la Figura 92 se observa que es beneficioso aumentar la presión de operación.

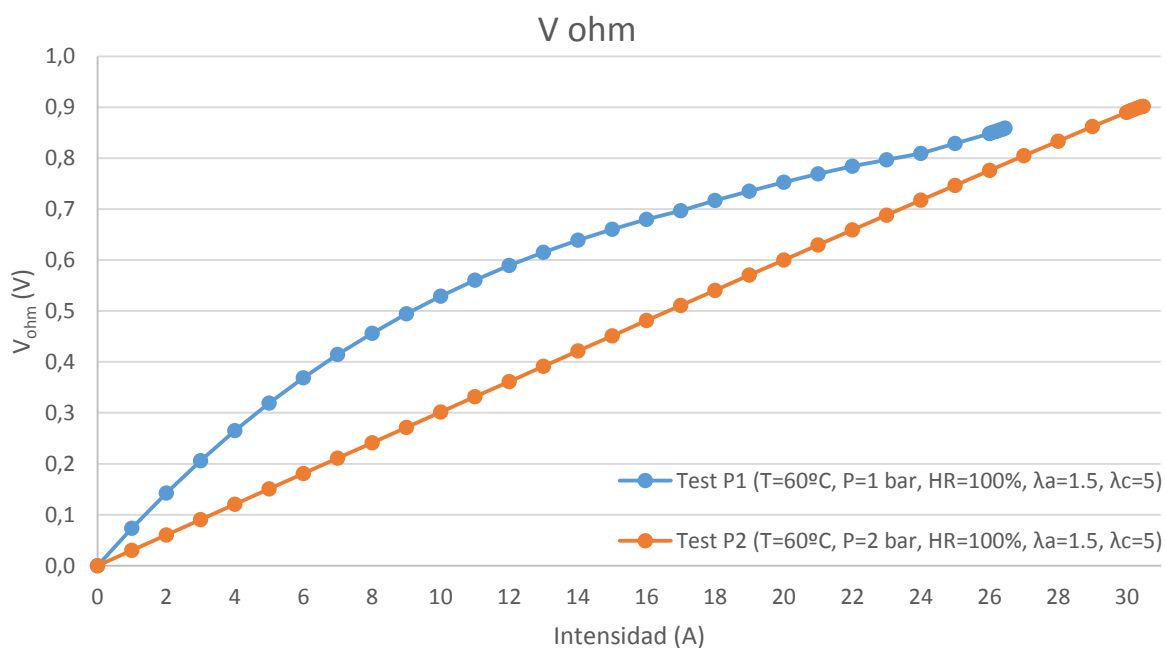


Figura 92. Influencia de la presión de operación en las pérdidas óhmicas

Un aumento de la presión de operación favorece a la fase líquida del agua consiguiéndose una mejor hidratación de la membrana [76]. En la Figura 93 se observa que aumentar la presión de operación implica una mayor cantidad de agua líquida acumulada en GDL+MEA que se traduce en un aumento de la conductividad eléctrica de la membrana.

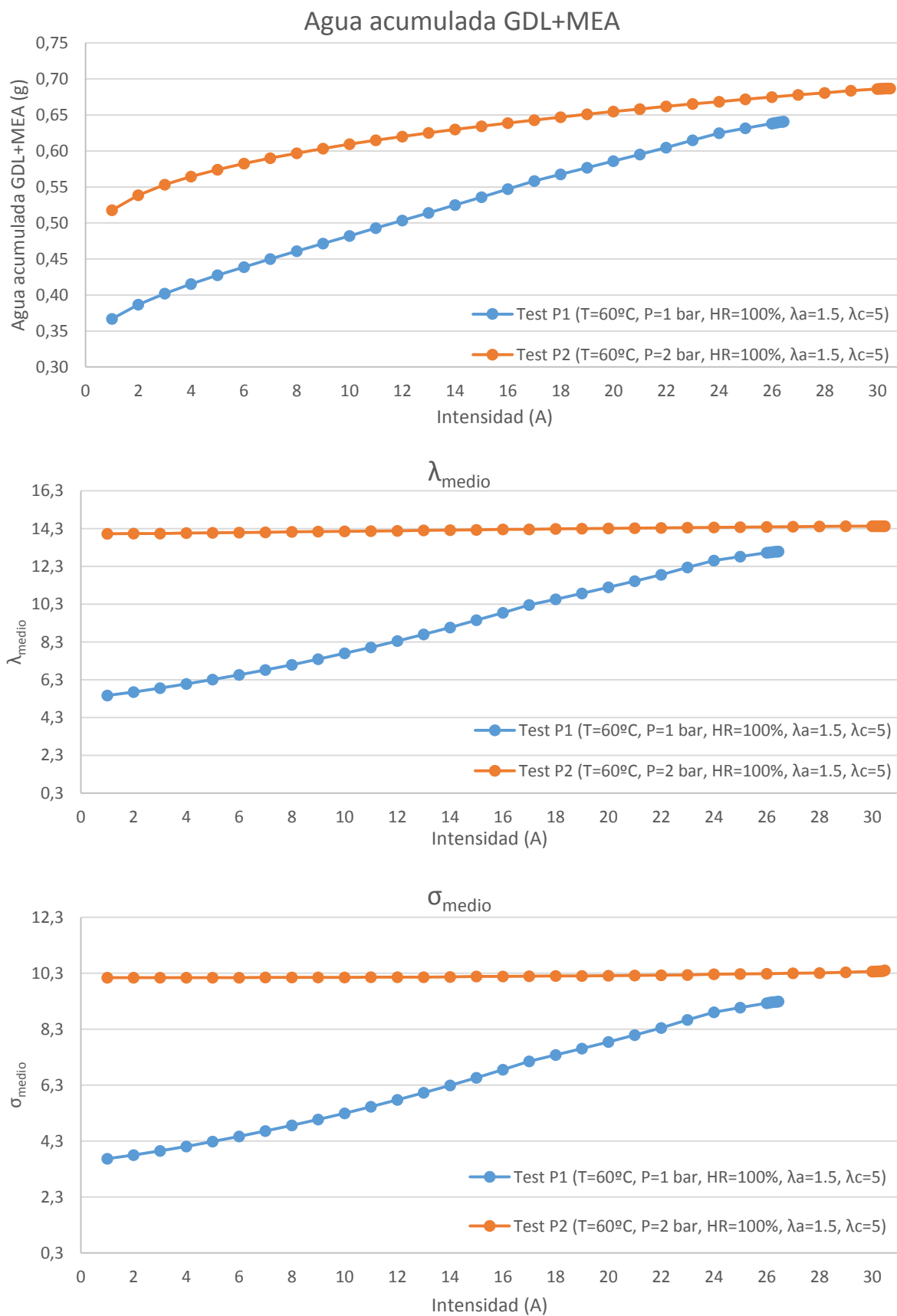


Figura 93. Influencia de la presión de operación en el agua acumulada en GDL+MEA, λ_{media} y σ_{media}

Por este motivo, se concluye que aumentar la presión de operación disminuye las pérdidas óhmicas de la pila de combustible, favoreciéndose la hidratación de la membrana.

Finalmente, en la Figura 94 se muestra el efecto de aumentar la presión de operación en las pérdidas por concentración, mejorándose las prestaciones de la pila de combustible [17]. Aunque aumentar la presión de operación tiene una influencia negativa en el coeficiente de difusión efectivo (Figura 95) debido a que aumenta la fase líquida del vapor, también conlleva un aumento de la concentración de oxígeno en cada una de las capas que forman la pila de combustible ya que disminuye la fase vapor del agua. En este caso, al aumento de la concentración de oxígeno es mayor que la disminución del coeficiente de difusión efectivo y se obtiene un valor de $i_{lim}=30.5$ A para $P=2$ bar y de $i_{lim}=26.5$ A para $P=1$ bar.

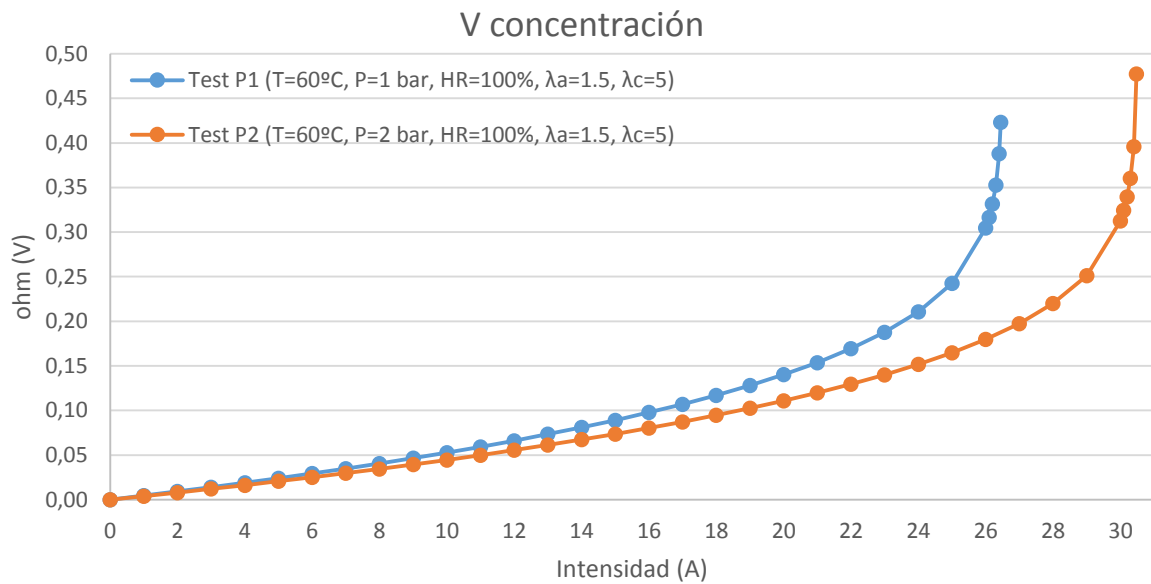


Figura 94. Influencia de la presión de operación en las pérdidas por concentración

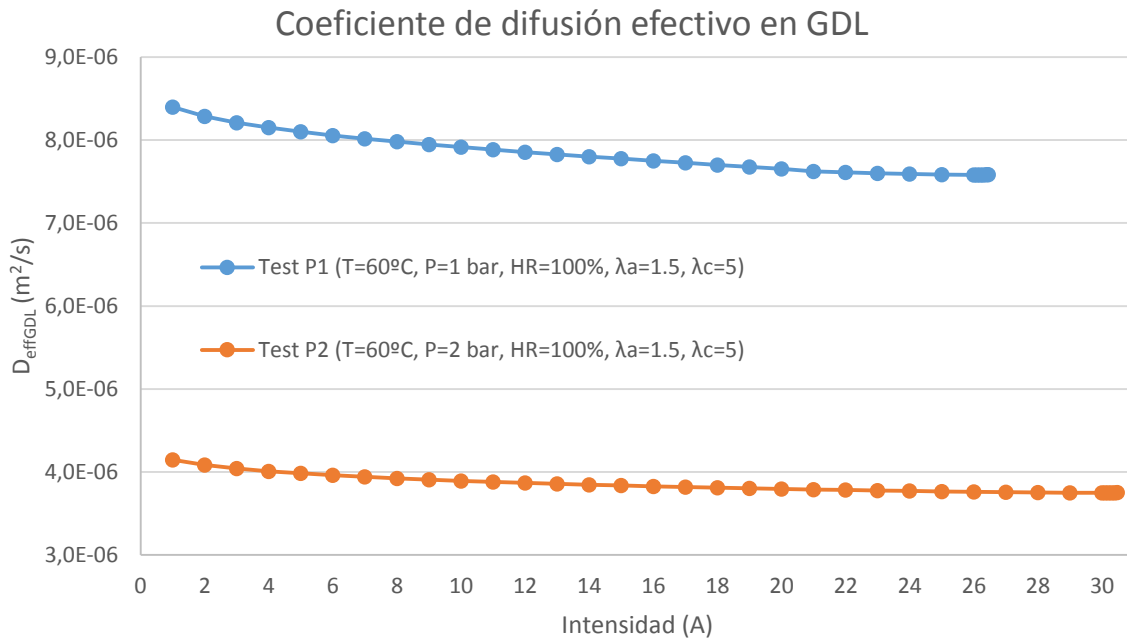


Figura 95. Influencia de la presión de operación en el coeficiente de difusión efectivo

Como conclusión final, un aumento de la presión de operación disminuye las pérdidas óhmicas y por concentración. En el caso de las pérdidas por activación, la influencia es mínima

7.1.5 Conclusiones sobre influencia de las principales variables de operación

Durante el desarrollo de la sección se ha analizado con el modelo analítico desarrollado el impacto de los principales parámetros de operación sobre las prestaciones de la pila de combustible justificándose de qué forma afecta a la misma. Las principales conclusiones obtenidas son:

- Un aumento de la humedad relativa disminuye las pérdidas óhmicas debido a que mejora la hidratación de la membrana. Sin embargo, perjudica las pérdidas por concentración ya que disminuye la concentración de oxígeno en cada una de las capas que forma la pila de combustible. En cuanto a las pérdidas por activación, la influencia es despreciable.
- Un aumento de la estequiometría en cátodo disminuye las pérdidas por activación y concentración debido a que aumenta la concentración de oxígeno en cada una de las capas que forma la pila de combustible. Sin embargo, aumenta las pérdidas óhmicas debido a que disminuye la concentración de H₂O favoreciendo la deshidratación de la membrana.
- Un aumento de la temperatura de operación disminuye las pérdidas por activación debido a que aumenta la densidad de corriente de intercambio y aumentan las pérdidas por concentración debido a que disminuye la concentración de oxígeno en cada una de las capas que forma la pila de combustible ya que se favorece la fase vapor del agua. En el caso de las pérdidas óhmicas ha quedado contrastado que su efecto depende de las condiciones de operación.
- Un aumento de la presión de operación disminuyen las pérdidas óhmicas y por concentración ya que se favorece la hidratación de la membrana y aumenta la concentración de oxígeno. En cuanto a las pérdidas por activación, la influencia es despreciable.
- Tras analizar la influencia de cada una de las principales variables de operación se justifica la necesidad de optimizar las condiciones de operación para cada valor de densidad de corriente debido a que cada parámetro afecta de forma positiva y negativa a la vez dependiendo del punto en el cual opera la pila de combustible.

A continuación se resumen en la Tabla 42 la influencia de cada parámetro de operación en la curva de polarización.

	↑HR	↑λc	↑T	↑P
Pérdidas por activación	=	↓	↓	=
Pérdidas óhmicas	↓	↑	-	↓
Pérdidas por concentración	↑	↓	↑	↓

Tabla 42. Influencia de los principales parámetros de operación en la curva de polarización

Además, se concluye que se ha desarrollado un modelo analítico unidimensional validado experimentalmente que permite analizar de forma sencilla el impacto de las diferentes condiciones de operación sobre los diferentes fenómenos que ocurren en la pila de combustible.

7.2 Optimización de los parámetros de operación

El modelo analítico desarrollado puede utilizarse para optimizar las principales variables de operación con el fin de calcular las mejores prestaciones posibles de la pila de combustible. Este resultado supone un valor muy elevado para el desarrollo, diseño y operación de pilas de combustible. Además, debido a las características del modelo analítico desarrollado y en particular a la velocidad de cálculo, es viable la implementación del modelo en el algoritmo de control del sistema y operar de forma que se garantice en todo momento la máxima potencia de la pila de combustible. Destacar que en la literatura no es habitual encontrar modelos validados experimentalmente que pueden utilizarse para este fin.

En este aspecto, se ha realizado un análisis paramétrico en el que se han variado los diferentes parámetros de operación dentro de un rango típico de operación [113]. En la Tabla 43 se muestra los valores utilizados para realizar el análisis paramétrico.

Variables	Valores usados
λ_c	2, 3, 4 y 5
λ_a	1.5, 3, 4 y 5
HR_{a/c} (%)	40, 50, 60, 70, 80, 90 y 100
T (°C)	50, 60, 70 y 75
P (bar)	1

Tabla 43. Valores utilizados para realizar el análisis paramétrico

A pesar de la mejora que supone aumentar la presión de operación según la sección 7.1, para la realización del análisis paramétrico se dejó la presión constante y con valor de 1 bar. El motivo de la decisión fue debido a que los resultados obtenidos mediante el modelo analítico se querían contrastar con resultados experimentales y el banco de ensayos del INTA no permite aumentar la presión por encima de 1 bar. Por lo tanto, además de indicar los resultados numéricos de la optimización del modelo analítico, también se presentan los resultados experimentales obtenidos con las condiciones de operación proporcionadas por el modelo analítico.

Además, también se han calculado las condiciones con las que se obtendrían las peores condiciones para contrastar los resultados. Las peores condiciones de operación también se han ensayado experimentalmente para contrastar los resultados con los obtenidos mediante el modelo analítico.

La optimización se ha llevado a cabo para cada valor de intensidad de corriente por lo que el concepto de curva de polarización es totalmente diferente ya que la curva de polarización se define para unas condiciones de operación constantes en todo el rango de intensidad de corriente. El objetivo de la optimización realizada no se centra en encontrar un juego de parámetros con el que operar la pila de combustible en todo el rango de operación sino que trata de optimizar las prestaciones de la pila de combustible para cada valor de intensidad, resultado novedoso con respecto a la literatura definiéndose un nuevo concepto de curva de polarización de máxima tensión donde las condiciones de operación son variables y dependen de la intensidad de corriente.

Para la obtención de las condiciones máximas de tensión se ha realizado un análisis paramétrico donde se han resuelto un total de 9037 casos para la monocelda ensayada en INTA variando la intensidad desde 1 hasta 29 A. De esta forma, se ha obtenido el mapa completo de operación de la pila de combustible tipo PEM ensayada. . Las condiciones con las que se han obtenido las máximas prestaciones para cada valor de intensidad se especifican en la Tabla 44.

I (A)	λ_a	λ_c	HR _{a/c} (%)	T (°C)
1	5	5	100	75
2	5	5	100	75
3	5	2	100	75
4	5	2	100	75
5	5	2	100	60
6	5	2	100	60
7	5	2	100	60
8	5	2	100	60
9	5	2	100	60
10	5	2	100	60
11	5	2	100	60
12	5	2	100	60
13	5	2	90	60
14	5	2	90	60
15	5	2	90	60
16	5	2	90	60
17	5	2	90	60
18	5	2	90	60
19	5	3	100	60
20	5	5	100	50
21	5	5	90	50
22	5	5	90	50
23	5	5	90	50
24	5	5	90	50
25	5	5	90	50
26	5	5	90	50
27	5	5	90	50
28	5	5	90	50
29	5	5	70	50

Tabla 44. Condiciones de máximas prestaciones de la pila de combustible

Se observa que para muy bajas densidades de corriente (1 y 2 A), las condiciones con las que se logran más prestaciones son operando con máxima temperatura, humedad relativa y estequiometría en cátodo y ánodo. Con estas condiciones, se consiguen obtener las menores pérdidas por activación mejorando, por lo tanto, las prestaciones de la pila de combustible. Para 3 y 4 A, el único cambio para seguir manteniendo las máximas prestaciones es disminuir la estequiometría en cátodo desde 5 hasta 2. Disminuir la estequiometría en cátodo implica una mejora de las pérdidas óhmicas. El siguiente cambio es disminuir la temperatura de operación desde 75 hasta 60°C. Con este cambio, se mejoran las pérdidas por concentración. Estas condiciones se mantienen en el rango de 5 a 12 A. Para el rango comprendido entre 13 y 18 A el único cambio a realizar es disminuir la humedad relativa de 100 a 90 %. Este cambio

se realiza motivado a que las pérdidas por concentración comienzan a tener un peso relevante. Para el valor de 19 A se mantienen las condiciones de máxima tensión aumentando la humedad relativa al 100 % y aumentando la estequiometría en cátodo de 2 a 3. Aumentar la humedad relativa de 90 a 100 % tiene una mejora en las pérdidas óhmicas pero empeoran las pérdidas por concentración mientras que aumentar la estequiometría en cátodo tiene justo el efecto contrario. Para 20 A se vuelven a realizar dos cambios simultáneos como es disminuir la temperatura de 60 a 50°C y aumentar la estequiometría en cátodo de 3 a 5. Con este cambio se mejora las pérdidas óhmicas (ya que se opera a 1 bar de presión) y las pérdidas por concentración. A continuación, para el rango de 21 hasta 28 A, el único cambio necesario para mantener las condiciones de máximas prestaciones es bajar la humedad relativa de 100 a 90%. Con este cambio se disminuyen las pérdidas por concentración. Por último, para el valor de 29 A, el único cambio vuelve a ser disminuir la humedad relativa con el fin de disminuir las pérdidas por concentración.

A la vista de los resultados obtenidos, la forma de operación la pila de combustible utilizada en la presente Tesis Doctoral para mantener las máximas condiciones de tensión requiere empezar con máxima temperatura, humedad relativa y estequiometría en cátodo y ánodo e ir reduciendo progresivamente tanto la temperatura de operación como la humedad relativa. La estequiometría en ánodo siempre se mantiene al máximo mientras que con la estequiometría en cátodo se va variando en función de la combinación temperatura de operación y humedad relativa para mejorar las pérdidas por concentración u óhmicas.

Para obtener la curva de polarización de máximas prestaciones ha sido necesario utilizar una combinación de 8 curvas de polarización en el rango de 1 hasta 29 A. Tal y como se muestra en la Figura 96. Además, también se ha añadido la curva de máximas prestaciones donde se aprecia que coincide con el valor de máxima tensión para cada valor de intensidad de corriente.

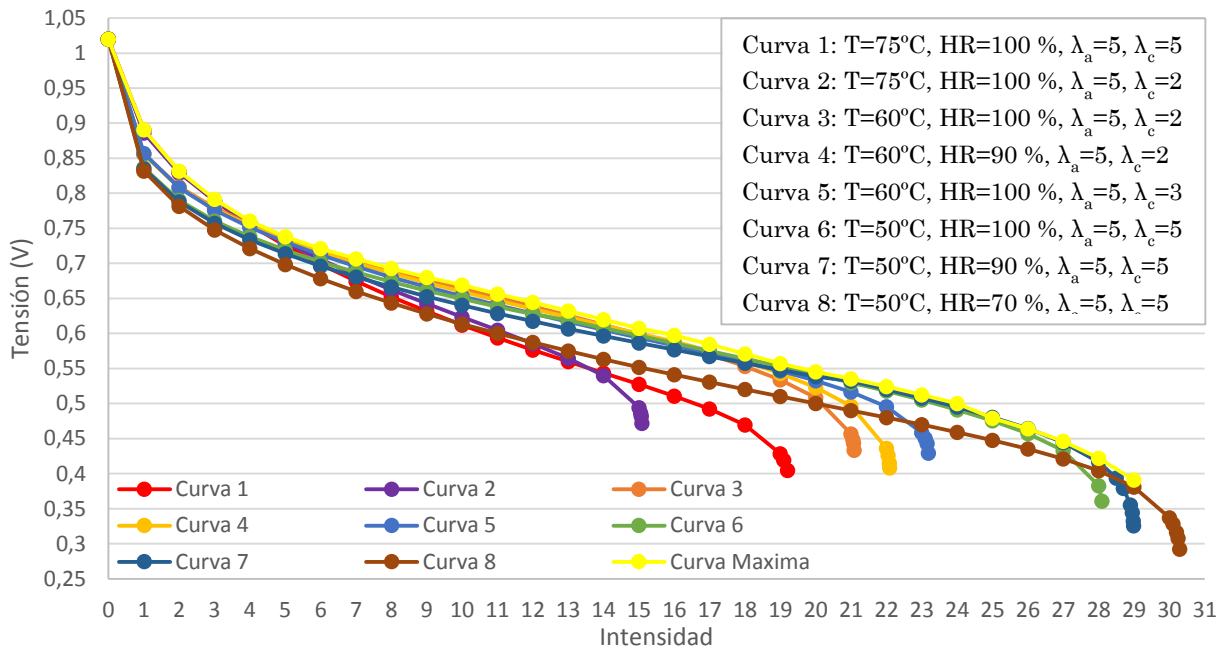


Figura 96. Curvas de polarización con las condiciones de máximas prestaciones de la pila de combustible

Tal y como se indicó al principio de la sección, las condiciones de operación de la curva de polarización de máximas prestaciones se han ensayado experimentalmente en las instalaciones del INTA. En la Figura 97 se muestran ambas curvas de polarización donde se aprecia un ajuste preciso.

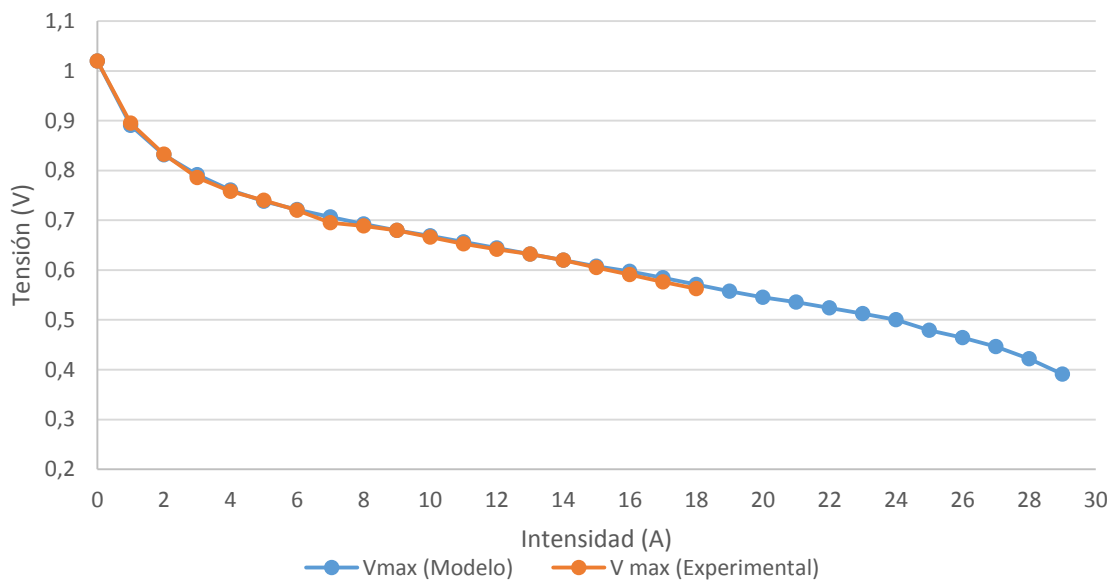


Figura 97. Curva de polarización de máximas prestaciones experimental y según modelo

Los valores cuantitativos tanto para la curva experimental como para la obtenida mediante el modelo analítico se muestran en la Tabla 45. Se observa que el máximo

error es de 1.63 % y se obtienen para el valor de intensidad de corriente de 7 A. En cuanto al error global cometido, se obtiene un valor de 0.59 %. A la vista de los resultados obtenidos, se concluye que el modelo analítico predice correctamente las condiciones de operación con las que se garantiza máximas prestaciones de la pila de combustible.

Test Máxima Tensión	I (A)	V _{Experimental} (V)	V _{Modelo} (V)	Error (%)
	0	1.02	1.02	0.00
	1	0.895	0.8906	0.49
	2	0.833	0.8315	0.18
	3	0.786	0.7916	0.71
	4	0.758	0.7606	0.34
	5	0.74	0.738	0.27
	6	0.72	0.7214	0.19
	7	0.695	0.7065	1.63
	8	0.689	0.6927	0.53
	9	0.68	0.68	0.00
	10	0.666	0.669	0.45
	11	0.653	0.6565	0.53
	12	0.642	0.6443	0.36
	13	0.632	0.6322	0.03
	14	0.62	0.62	0.00
	15	0.605	0.6076	0.43
	16	0.591	0.5974	1.07
	17	0.576	0.5846	1.47
	18	0.563	0.5712	1.44
	19		0.5573	
	20		0.5456	
	21		0.5355	
	22		0.5243	
	23		0.5125	
	24		0.5001	
	25		0.479	
	26		0.464	
	27		0.4462	
	28		0.422	
Error Curva Polarización (%)				0.59

Tabla 45. Validación experimental de la curva de polarización de máximas prestaciones

Para garantizar que el modelo analítico predice las tendencias cuantitativas de forma correcta en la curva de polarización de máximas prestaciones, se realizó un análisis paramétrico de la estequiometría en cátodo en el valor de intensidad de corriente de 10 A. En la Figura 98 se observa que las mejores prestaciones se observan para $\lambda_c=2$ y que tanto en la experimentación como en el modelo analítico disminuye la tensión a medida que aumenta la estequiometría en cátodo. Destacar que el error máximo cometido entre el modelo analítico y la experimentación para el análisis paramétrico realizado fue inferior a 1 %. Por lo tanto, se garantiza la capacidad del modelo analítico para predecir el conjunto de variables de operación que proporcionan la máxima potencia.

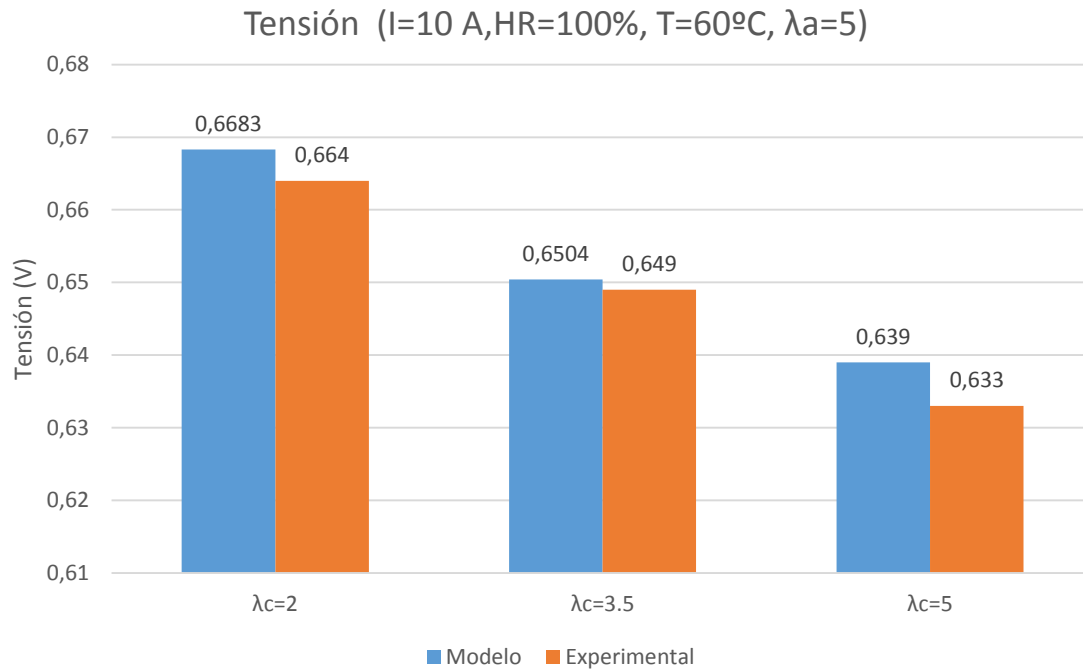


Figura 98. Análisis paramétrico de λ_c en la curva de polarización de máximas prestaciones

Adicionalmente a la curva de polarización de máximas prestaciones, también se han obtenido las condiciones con las que se obtendrían las peores condiciones de operación. A la hora de determinar las condiciones de operación se han tenido en cuenta dos criterios. El primer criterio ha sido seleccionar la tensión mínima para cada valor de intensidad de corriente y el segundo criterio ha sido verificar las condiciones de operación para la cual la concentración de oxígeno es cero en la capa catalítica para el menor valor posible de intensidad de corriente (determinación del valor de densidad de corriente limitante más desfavorable). El valor de densidad de corriente limitante más desfavorables fue de 13.45 A. En la Tabla 46 se muestran las condiciones obtenidas.

I (A)	λ_a	λ_c	HR _{a/c} (%)	T (°C)
0	1.5	5	40	50
1	1.5	5	40	50
2	1.5	5	40	50
3	1.5	5	40	50
4	1.5	5	40	50
5	1.5	5	40	50
6	1.5	5	40	50
7	1.5	5	40	50
8	1.5	5	40	50
9	1.5	5	40	60
10	1.5	5	40	60
11	1.5	5	40	60
12	1.5	5	40	60
13	1.5	5	40	60
13.2	1.5	5	40	60

13.3	1.5	5	40	60
13.4	1.5	5	40	60
13.45	1.5	5	100	75

Tabla 46. Condiciones de mínimas prestaciones de la pila de combustible

Se observa que las condiciones de operación más desfavorables se consiguen operando con la menor estequiometría en ánodo y mayor en cátodo posible. Además, también es desfavorable operar con una baja humedad relativa. En el caso de la temperatura, se comienza con una temperatura de 50°C y se aumenta conforme se aumenta la intensidad de corriente. Para el valor de intensidad de 13.45 A (valor de intensidad de corriente limitante) se obtiene para altos valores de temperatura de operación y humedad relativa.

La curva de polarización de mínimas prestaciones es una combinación de tres curvas de polarización en todo el rango de operación. En la Figura 97 se muestran las curvas de polarización utilizando las curvas de parámetros de operación con los que se alcanzan las peores prestaciones. Adicionalmente, se ha incluido la curva de mínimas prestaciones la cual coincide con los mínimos de las tres curvas mostradas.

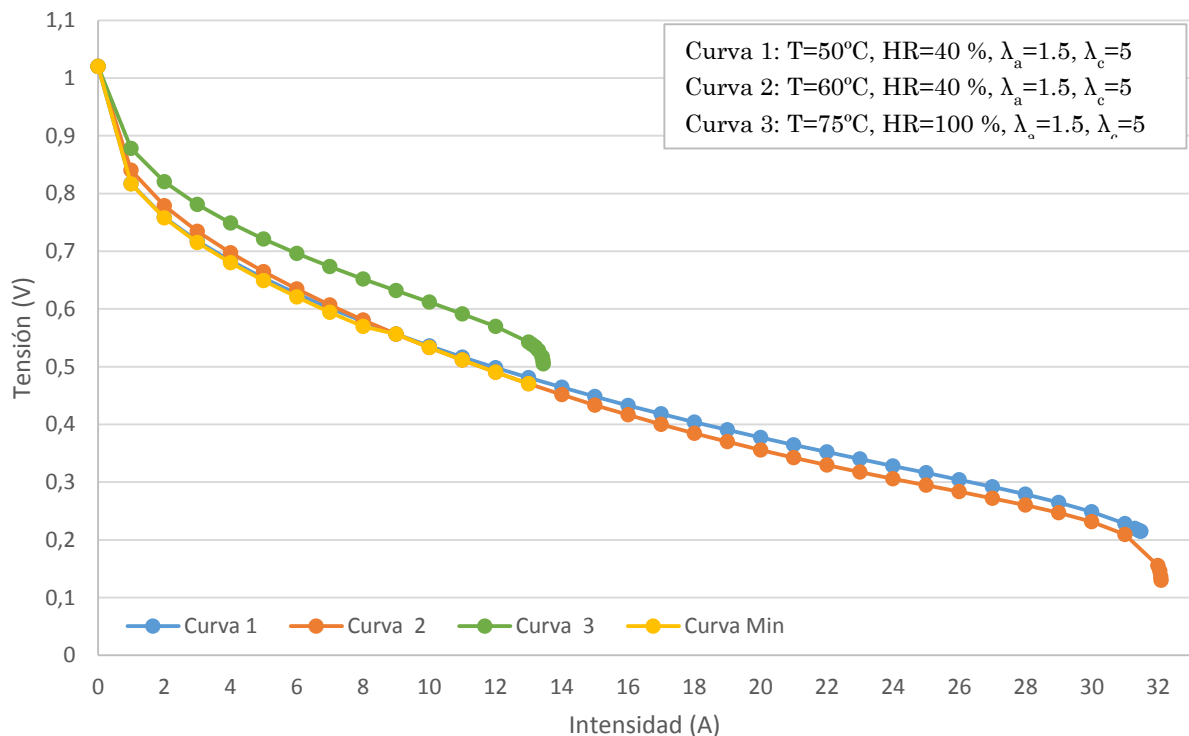


Figura 99. Curvas de polarización con las condiciones de mínimas prestaciones de la pila de combustible

La validación experimental de la curva de polarización de mínimas prestaciones se muestra en la Figura 100 donde el ajuste entre ambas curvas es preciso.

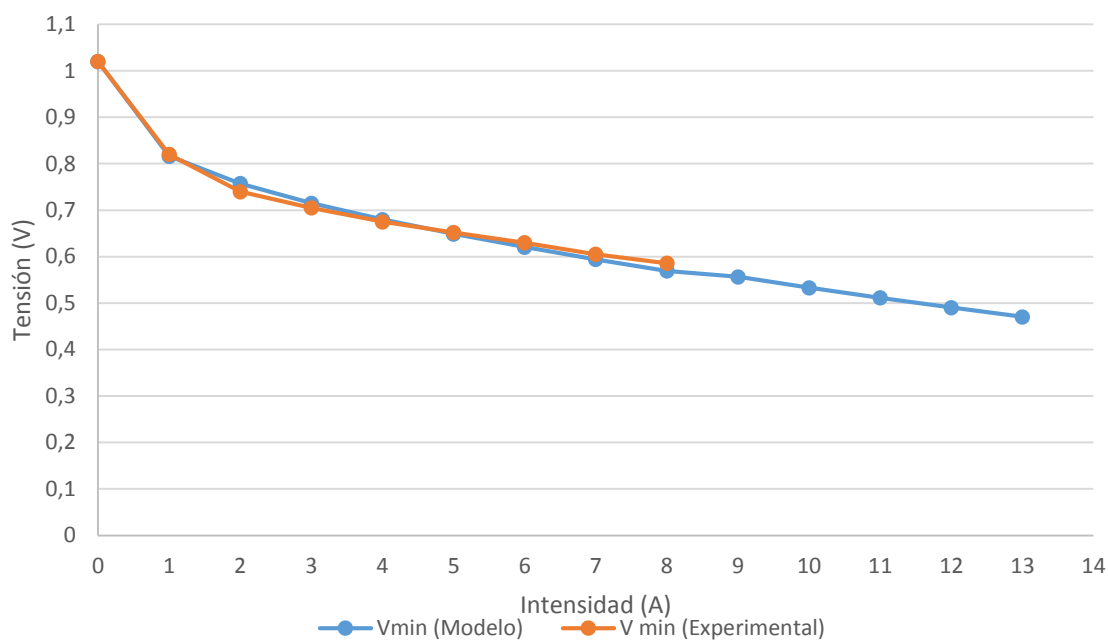


Figura 100. Curva de polarización de mínimas prestaciones experimental y según modelo

Los errores cometidos en la validación de la curva de prestaciones mínimas se muestran en la Tabla 47. El error máximo cometido es de 2.92 % para el último punto que se pudo medir experimentalmente mientras que el error medio de la curva de polarización es de 1.29 %.

Test Mínima Tensión	I (A)	V _{Experimental} (V)	V _{Modelo} (V)	Error (%)
	0	1.02	1.02	0.00
	1	0.82	0.8162	0.47
	2	0.74	0.7574	2.30
	3	0.705	0.7151	1.41
	4	0.675	0.68	0.74
	5	0.652	0.6489	0.48
	6	0.63	0.6206	1.51
	7	0.605	0.5942	1.82
	8	0.586	0.5694	2.92
	9		0.5565	
	10		0.5333	
	11		0.5113	
	12		0.4904	
	13		0.4705	
	13.45		0	
Error Curva Polarización (%)				1.29

Tabla 47. Validación experimental de la curva de polarización de mínimas prestaciones

Por último, con el objetivo de justificar la importancia de utilizar unas condiciones de operación que permitan obtener buenas prestaciones de la pila de combustible se muestran tanto la curva de polarización como la de potencia para ambos escenarios en la Figura 101. La potencia máxima que se podría alcanzar utilizando las condiciones de operaciones para el caso de máximas prestaciones es 12 W mientras

que para el caso de mínimas prestaciones es de 6 W. Esto implica un aumento en las prestaciones de la pila de combustible del 100 %. De esta forma queda patente el gran potencial de mejora de las prestaciones de una pila de combustible tipo PEM que puede obtenerse ajustando las condiciones de operación y, por tanto, la importancia de disponer de una herramienta analítica capaz de identificar las condiciones de operación con las que se consiguen máximas prestaciones.

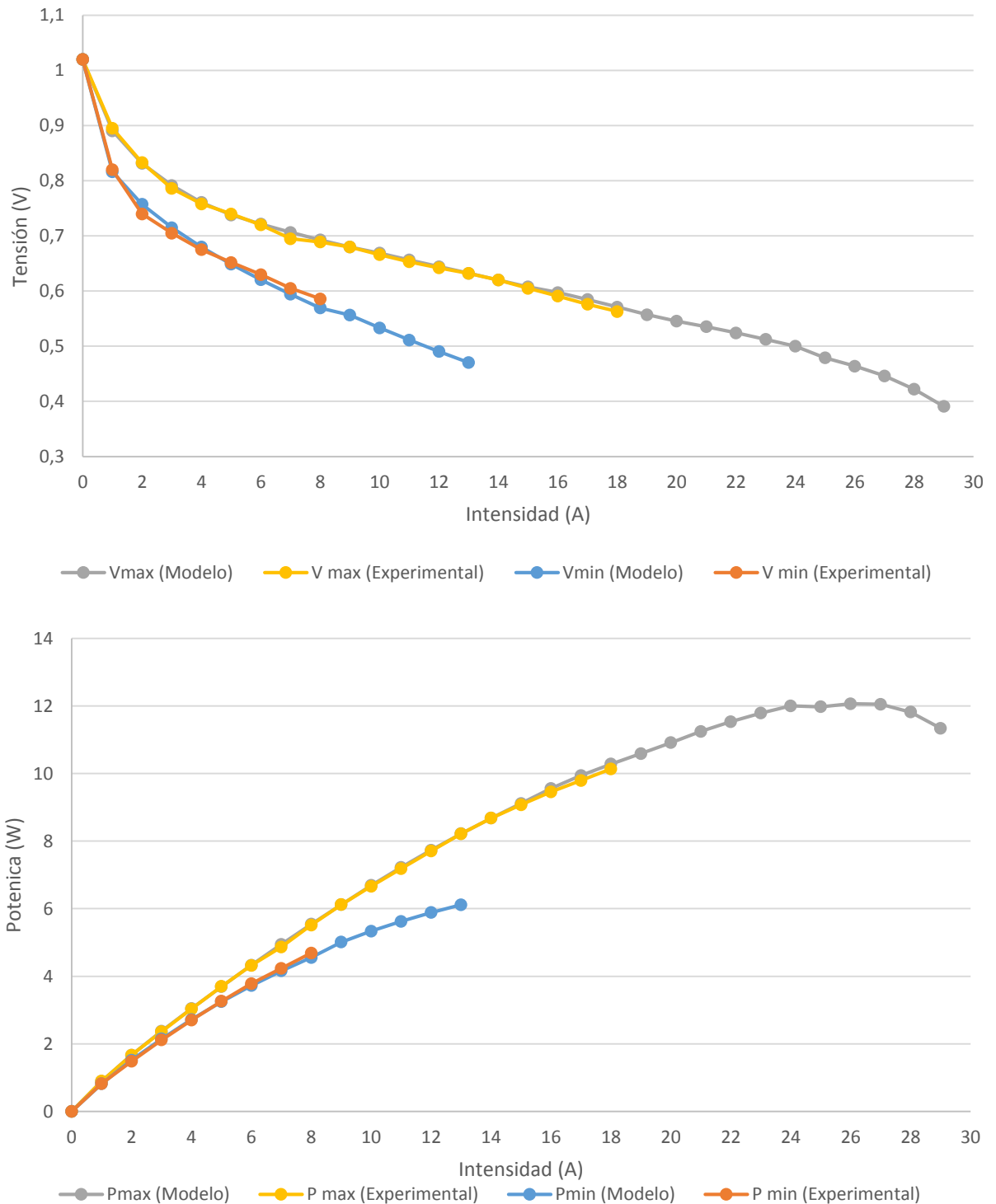


Figura 101. Curva de polarización y de potencia de las mejores y perores condiciones de operación

A la vista de los resultados obtenidos se justifica la importancia de utilizar modelos de pilas de combustible que hayan sido validados con el objetivo de optimizar las prestaciones de la misma debido a la diferencia de prestaciones que puede proporcionar una pila de combustible en función de las condiciones de operación y del punto de trabajo.

Una potencial aplicación de utilizar el modelo desarrollado es para el diseño optimizado del tamaño de un stack que proporcione una potencia deseada. La utilización de la herramienta para dicha aplicación garantiza el menor tamaño posible de stack además de proporcionar el mapa completo de operación. De esta forma, se garantiza un ahorro importante en materiales y costes de fabricación, además de favorecer la integración del stack en aplicaciones móviles o de transporte ya que las pilas de combustible optimizadas necesitaran menos celdas para proporcionar una potencia deseada.

Como ejemplo práctico, si se quisiera diseñar la pila de combustible utilizada durante el desarrollo de la Tesis Doctoral para proporcionar una potencia de 1 KW necesitaríamos un total de 84 celdas en el caso de que se opere con las condiciones de operación de máximas prestaciones o 167 celdas para el caso de las condiciones de operación de mínimas prestaciones. Esto implica un ahorro de 83 placas bipolares, 83 membranas, 166 catalizadores y 166 GDL. Además del ahorro económico en materiales, también supone una disminución importante del peso y del tamaño de la pila de combustible que es una de las barreras tecnológicas a superar para hacerla competitiva frente a otros sistemas de potencia [18], [120], [121]. En este caso, el peso y el tamaño de la pila de combustible se reducirían en casi un 50 %.

Otra aplicación potencial para la que pueda ser utilizado el modelo analítico validado experimentalmente es para el diseño de los diferentes materiales que componen la monocelda tales como la placa bipolar o GDL. De esta forma, se puede realizar un estudio métrico de sus propiedades tales como la conductividad eléctrica, conductividad térmica, porosidad, ángulo de contacto, % PTFE, etc para seleccionar las propiedades convenientes acorde a la aplicación deseada.

Como conclusión final se verifica la utilidad inmediata y el potencial de la herramienta desarrollada para optimizar los parámetros de operación y obtener las máximas prestaciones posibles de una pila de combustible tipo PEM dada (aparte de la utilidad para la fase de diseño). Además, el modelo analítico proporciona todo el mapa de operación de la pila de combustible para cada valor de intensidad. Por otro lado, se justifica el ahorro económico, de peso y tamaño que se podría llegar a obtener seleccionando unas condiciones de operación óptimas.

7.3 Conclusiones de aplicaciones del modelo analítico desarrollado

Durante el Capítulo 7 se han mostrado diferentes aplicaciones para las que el modelo analítico desarrollado puede ser utilizado. En particular se destacan las siguientes:

- Conocimiento sobre la influencia de cada una de los principales parámetros de operación sobre la pila de combustible. El modelo analítico es capaz de predecir el comportamiento de cada una de las principales variables de operación (estequiometría en ánodo y cátodo, humedad relativa de los gases de entrada, temperatura de operación y presión de operación) en las prestaciones de la pila de combustible. De esta forma, se puede generar una guía de buenas prácticas sobre como operar la pila de combustible en cuestión.
- Optimización de los parámetros de operación. El modelo analítico proporciona las condiciones de operación óptimas para obtener la máxima potencia del sistema.
- Curva de polarización de prestaciones máximas. El modelo proporciona para cada valor de intensidad de corriente las condiciones de operación para las cuales se obtienen las mejores prestaciones. De esta forma, se genera una curva de polarización optimizada donde las condiciones de operación varían de un punto de trabajo a otro con el fin de aumentar las prestaciones de la pila de combustible
- Obtención del mapa de operación de la pila de combustible. El modelo analítico desarrollado puede resolver tablas paramétricas donde los parámetros de entrada son las posibles condiciones de operación del sistema. De esta forma, se obtendría el mapa completo de operación de la pila de combustible. Destacar que para cada uno de los casos que se requiera resolver, el modelo requiere del orden de 1 segundo de tiempo computacional por lo que la obtención del mapa de operación se realiza de forma rápida. El mapa de operación puede ser implementado en el sistema de control de la pila de combustible, pudiéndose automatizar completamente el comportamiento de la pila de combustible.

Además, el modelo tiene potenciales aplicaciones como por ejemplo:

- Diseño de un stack. El modelo analítico puede utilizarse para diseñar el tamaño de un stack para proporcionar una potencia requerida. Debido a que el modelo optimiza las condiciones de operación, el diseño obtenido conlleva un ahorro de materiales y peso importante, siendo estos aspectos fundamentales para hacer la tecnología de pilas de combustible competitiva frente a otros sistemas de potencia.
- Diseño de los diferentes materiales que componen la monocelda: El modelo analítico puede utilizarse para determinar las propiedades de los diferentes materiales que componen la monocelda acorde a la aplicación deseada.

8 Línea futura de trabajo

*Solamente aquel que contribuye al futuro
tiene derecho a juzgar el pasado*

Friedrich Nietzsche

El modelo analítico desarrollado durante la Tesis Doctoral ha sido validado experimentalmente con tres parámetros simultáneamente como son la tensión, la cantidad de agua acumulada en GDL+MEA y la distribución de temperaturas. Además, se han mostrado diversas aplicaciones para las que pueden utilizarse, como por ejemplo son la optimización de los principales parámetros de operación, obtención el mapa de operación completo o el diseño de un stack.

Sin embargo, existen aspectos adicionales que pueden implementarse con el objetivo de proporcionar información de interés sobre el comportamiento de las pilas de combustible. A continuación, se exponen las siguientes mejoras que pueden realizarse a futuro sobre el modelo analítico desarrollado.

1. Validación experimental de la zona de pérdidas por concentración. Actualmente el modelo contempla la zona de pérdidas por concentración pero los resultados no están validados experimentalmente.
2. Introducción del tiempo como variable del modelo. El modelo analítico proporciona resultados en régimen permanente. Sin embargo, resulta de utilidad caracterizar los transitorios con el fin de obtener tiempos de arranque, calentamiento, etc [122], [123].
3. Introducción de Mecanismos de degradación. Compuestos como el CO, Azufre o NH₃ pueden dañar la vida útil del catalizador disminuyendo las prestaciones de la pila de combustible tipo PEM con el tiempo. La introducción de dichos mecanismos permitiría estimar la vida útil de la pila de combustible [124], [125].
4. Adecuación del modelo para diferentes configuraciones de placas bipolares. El modelo analítico solo contempla placas bipolares con configuración en serpentin. Sin embargo, son muchas las configuraciones existentes [121]. Además, también puede adaptarse para la utilización en pilas de combustible

- tipo PEM cilíndricas donde las placas bipolares no son necesarias [19], [20], [126].
5. Adecuación del modelo analítico para la resolución de pilas de combustible de alta temperatura: Las pilas de combustible de alta temperatura tienen ventajas frente las pilas de baja temperatura debido a que toleran el CO y no se requiere una optimización de la gestión del agua ya que el agua generada es vapor. Adecuar el modelo implica sustituir las propiedades de la membrana de baja temperatura por la de alta temperatura además de modificar los mecanismos de transporte [127].
 6. Implementación del modelado para otras pilas de combustible. Actualmente el modelo está desarrollado para pilas de combustible tipo PEM de baja temperatura. Sin embargo, existen otros tipos de pilas de combustible como son las AFCM, PAFC, MCFC, SOFC o DMFC que pueden ser incorporadas.
 7. Implementación del modelo desarrollado en un software comercial y de más potencia de cálculo. El modelo puede adecuarse para que pueda ser utilizado como un módulo en programas comerciales. De esta forma, se podría comercializar el modelo analítico desarrollado.

Destacar que cada uno de los aspectos comentados puede ser implementado sobre el modelo analítico existente sin necesidad de partir desde cero. En este aspecto, el grupo de Termotecnia de la Universidad de Sevilla y el INTA han solicitado al Plan Estatal de I+D+i orientada a los retos de la sociedad un proyecto coordinado denominado DISEÑO, DESARROLLO Y EVALUACIÓN EXPERIMENTAL DE PILAS DE COMBUSTIBLE CILÍNDRICAS TIPO PEM DE ALTA TEMPERATURA PARA APLICACIONES DE BAJA POTENCIA donde unos de los retos será modificar el modelo analítico desarrollado para pilas de combustible de membranas de alta temperatura y con configuración cilíndrica.

9 Diseminación de resultados

El futuro mostrará los resultados y juzgará a cada uno de acuerdo a sus logros

Nikola Tesla

La diseminación de resultados está en fase de desarrollo y se ampliará con los últimos resultados obtenidos en la presente Tesis Doctoral.

La diseminación de resultados se está realizando tanto a nivel de publicaciones en revistas y libros como de congresos. Actualmente se tienen dos publicaciones en congresos, un capítulo en libro y una publicación en revista que está en fase de revisión. A continuación se detallan las publicaciones realizadas.

En congresos:

- J. Antonio Salva, E. Tapia, A. Iranzo, M. Díaz, F. Rosa, F. J. Pino. Modelo unidimensional de una monocelda tipo PEM para diferentes condiciones de operación y validación experimental. Conappice 2012, Madrid.
- J. Antonio Salva, A. Iranzo, F. Rosa, E. Tapia. Optimization of a PEM fuel cell operating conditions using a validated one dimensional analytical model. Hyceltec 2015, Tenerife.

Capítulo en libro:

- A. Iranzo, J. Antonio Salva, F. Rosa. Fluid Flow in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells. Chapter 12 in Fluid dynamics, computational modeling and applications. Published by InTech, 2012.

En revistas:

- J. Antonio Salva, A. Iranzo, F. Rosa, E. Tapia. Validation of cell voltaje and water content in a PEM fuel cell model using neutrón imaging for different operating conditions. *Energy*, 2015. Enviado en Febrero de 2015 y en estado de revisión).

Adicionalmente, también se ha utilizado el modelo para predecir las pérdidas por activación en el siguiente trabajo presentado en Lucerna (Suiza), el cual ha sido seleccionado para el ``special issue of Fuel Cell-From Fundamentals to Systems``.

- A. Iranzo, Pierre Boillat, J. Antonio Salva, Johannes Biesdorf. PEM fuel cell operation condition under air and O₂ feed: Analysis of cell performance and liquid water distribution. EFCF 2015, Lucerna (Suiza).

Finalmente, se están preparando dos publicaciones adicionales que serán enviadas a la editorial una vez aceptado el artículo que está siendo revisado. El título y autores de los artículos se especifican a continuación:

- J. Antonio Salva, A. Iranzo, F. Rosa, E. Tapia, E. López, F. Isorna. Validation of stack voltage and temperature distribution in a PEM fuel cell model using a one dimensional analytical model for different operating conditions.
- J. Antonio Salva, A. Iranzo, F. Rosa, E. Tapia, F. Isorna, E. López. Optimization of a PEM fuel cell operating conditions: Defining a maximum performance polarization curve

10 Conclusiones

Todo parece imposible hasta que se hace

Nelson Mandela

En la presente Tesis Doctoral se ha presentado el desarrollo de un modelo analítico de una pila de combustible tipo PEM, el cual ha sido validado experimentalmente para diferentes condiciones de operación. Las principales conclusiones del trabajo realizado se resumen a continuación:

- Se ha desarrollado un modelo analítico unidimensional de una pila de combustible tipo PEM donde se han contemplado los principales fenómenos que intervienen en la pila de combustible. El modelo se ha adaptado de forma que pueda ser utilizado tanto para monoceldas como para stacks de N celdas. Destacar que el tiempo computacional de cálculo es sumamente bajo, siendo este del orden de 1 segundo en resolver cada punto de operación. Por último, se ha diseñado una interfaz para facilitar la utilización de la herramienta informática al usuario.
- Se ha evaluado experimentalmente el comportamiento de una monocelda y de diferentes configuraciones de stacks para diferentes condiciones de operación. En este aspecto, se ha medido tanto la tensión de la monocelda/stack como el perfil de temperatura del stack. Adicionalmente, se han utilizado datos experimentales realizados en PSI donde ha sido posible medir, además de la tensión, la cantidad de agua acumulada en GDL+MEA gracias a la tecnología de radiografía de neutrones.
- El modelo analítico desarrollado ha sido validado experimentalmente para diferentes condiciones de operación. Además, se han validado tres parámetros simultáneamente como son el perfil de temperatura, la cantidad de agua acumulada en GDL + MEA y la tensión, lo cual presenta un resultado innovador con respecto al estado del arte donde se ha identificado que la validación en general se realiza frente a un único parámetro. Los resultados del modelo analítico han sido comparados con un total de 21 experimentos, obteniéndose errores siempre inferiores al 3 % para las tres variables

validadas experimentalmente, lo que avala la calidad y precisión del modelo desarrollado.

- El modelo analítico validado se ha utilizado con los siguientes objetivos:
 - Predecir la influencia de las principales variables de operación en todo el rango de operación. De esta forma, se ha identificado cómo afecta cada variable de operación en cada zona de la curva de polarización.
 - Maximizar las prestaciones de la pila de combustible. En este aspecto, se ha desarrollado una curva de polarización de prestaciones máximas donde para cada valor de intensidad de corriente se utilizan unas condiciones de operación diferentes que garantizan máximas prestaciones frente al convencional concepto de curva de polarización donde las condiciones de operación son constantes en todo el rango de operación.
 - Generar el mapa de operación completo de la pila de combustible. El modelo analítico desarrollado puede resolver tablas paramétricas donde los parámetros de entrada son las posibles condiciones de operación del sistema. De esta forma, se obtendría el mapa completo de operación de la pila de combustible. Destacar que para cada uno de los casos que se requiera resolver, el modelo requiere del orden de 1 segundo de tiempo computacional por lo que la obtención del mapa de operación se realiza de forma rápida. El mapa de operación puede ser implementado en el sistema de control de la pila de combustible, pudiéndose automatizar completamente el comportamiento de la pila de combustible.
- El modelo analítico presenta diferentes potenciales aplicaciones como por ejemplo:
 - Diseño de un stack. El modelo analítico puede utilizarse para diseñar el tamaño de un stack para proporcionar una potencia requerida. Debido a que el modelo optimiza las condiciones de operación, el diseño obtenido conlleva un ahorro de materiales y peso importante, siendo estos aspectos fundamentales para hacer la tecnología de pilas de combustible competitiva frente a otros sistemas de potencia.
 - Diseño de los diferentes materiales que componen la monocelda: El modelo analítico puede utilizarse para determinar las propiedades de los diferentes materiales que componen la monocelda acorde a la aplicación deseada.

A la vista de los resultados y conclusiones obtenidas, se confirma que se ha cumplido con los objetivos establecidos por la presente Tesis Doctoral descritos en el Capítulo 1. Además, se verifica que la presente Tesis Doctoral presenta una aportación al estado del arte en el ámbito de modelado y validación experimental de pilas de combustible tipo PEM.

11 Anexo

11.1 Cálculo de los coeficientes de difusión

Para el cálculo del coeficiente de difusión en cada uno de los elementos que forman la pila de combustible se ha utilizado la expresión de Nada Zamel [128] la cual adapta el coeficiente de difusión binaria D_{jn} (donde una especie gaseosa j se difunde en otra especie gaseosa n) a su utilización en aplicaciones donde existe un medio poroso cuyo volumen de poros pueda estar encharcado imposibilitando que el gas pueda circular a través del medio como son el caso de la GDL, MPL y CL. La expresión del coeficiente de difusión efectivo se muestra en la Ec 91 donde el subíndice i se refiere a las diferentes capas que forman la pila de combustible (GDL, MPL y CL) y el subíndice j al gas que circula a través del medio poroso en un gas n .

$$D_{eff,j}^i = D_{jn} \left[1 - \left(2.76 \varepsilon_i \cosh(3\varepsilon_i - 1.92) 3 \left(\frac{1 - \varepsilon_i}{3 - \varepsilon_i} \right) \right) \right] (1 - s_i)^2 \quad \text{Ec 91}$$

Donde:

- D_{jn} : Coeficiente de difusión binario de la especie j en la especie n
- ε_i : Porosidad del medio i
- s_i : Fracción de agua líquida en el medio i

Para el cálculo del coeficiente de difusión binario se ha utilizado la expresión mostrada en la Ec 92 [3] donde se observa la dependencia del coeficiente de difusión binario con la temperatura y presión.

$$D_{jn} = \frac{a}{P_{ope}} \left(\frac{T_{ope}}{\sqrt{T_{cj} T_{cn}}} \right)^b (P_{cj} P_{cn})^{1/3} (T_{cj} T_{cn})^{1/3} \left(\frac{1}{PM_j} + \frac{1}{PM_n} \right)^{1/2} \quad \text{Ec 92}$$

En la Tabla 48 se muestran los valores de T_c y P_c para los diferentes gases que intervienen en el funcionamiento normal de una pila de combustible tipo PEM [12].

Gas	T_c (K)	P_c (atm)
Agua	647.3	218
Oxígeno	154	49.8
Nitrógeno	126	33.5
Hidrógeno	33.2	128

Tabla 48. Datos de temperatura y presión crítica para gases de pilas de combustible tipo PEM[12]

Además, también aparecen dos parámetros denominados a y b . En este caso, para una pareja de gases no polares $a=2.745e-4$ y $b=1.823$. Para el caso de una pareja gas no polar-agua el valor de $a=3.64e-4$ y $b=2.334$. Finalmente, P_{ope} es la presión de operación de la pila de combustible (atm) y T_{ope} es la temperatura de operación (K).

11.2 Planos placa bipolar de aluminio con recubrimiento de PNi

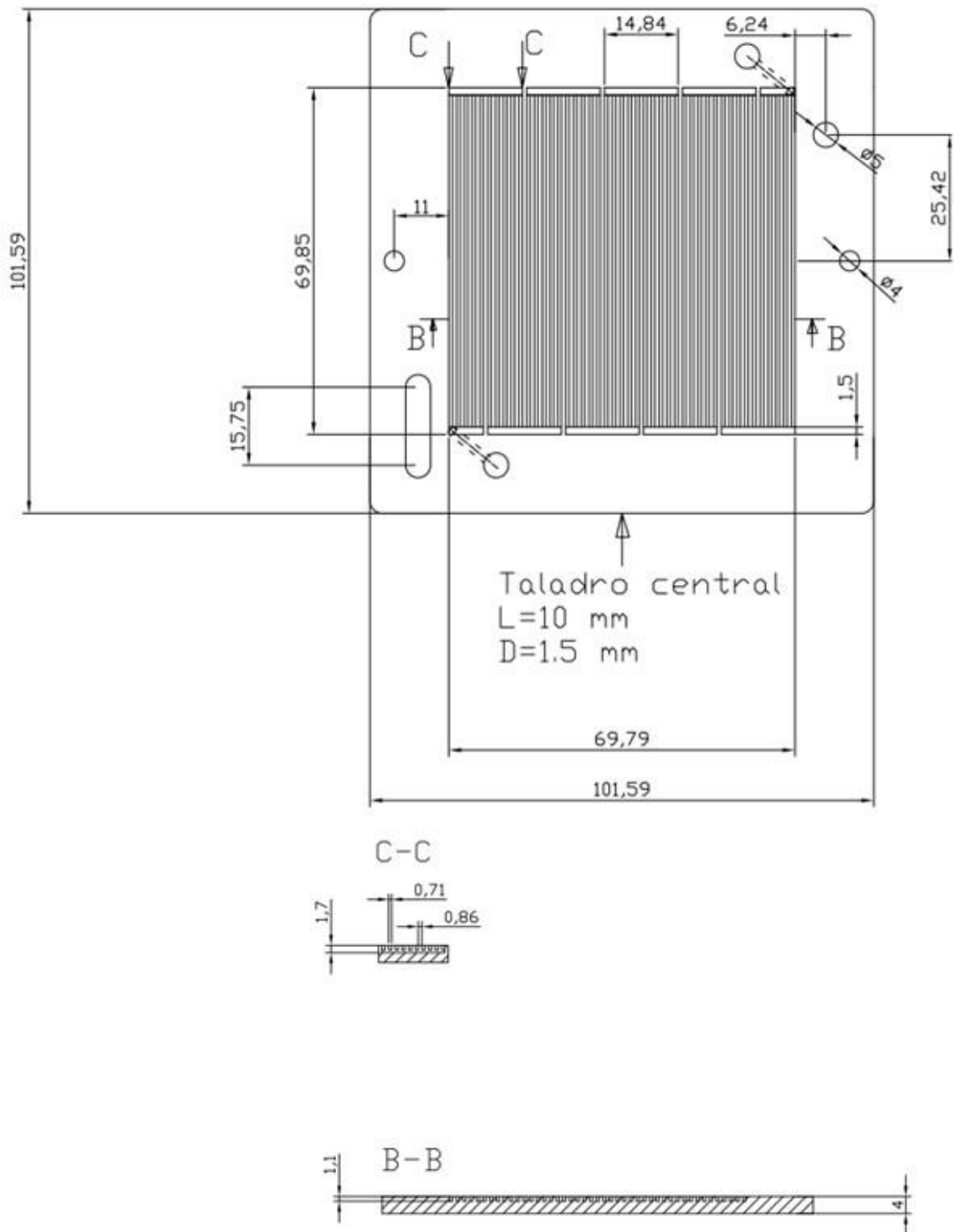


Figura 102. Plano de la placa bipolar de Aluminio con recubrimiento de PNi

11.3 Datos técnicos de la cámara térmica (Testo 875i)

testo 875



Datos técnicos

	testo 875-1	testo 875-1i	testo 875-2i
Salida imagen infrarrojos			
Tipo detector	FPA 160 x 120 píxeles, a.Si		
Sensibilidad térmica (NETD)	< 80 mK a +30 °C	< 50 mK a +30 °C	
Campo de visión/distancia mín. de enfoque	32° x 23° / 0,1 m (Objetivo angular)		32° x 23° / 0,1 m (Tele: 9° x 7° / 0,5 m)
Resolución geométrica (IFOV)	3,3 mrad (Objetivo angular)		3,3 mrad (Tele: 1,0 mrad)
SuperResolution (píxel / IFOV) - opcional	320 x 240 píxeles / 2,1 mrad (Objetivo angular)		320 x 240 píxeles / 2,1 mrad (Tele: 0,6 mrad)
Tasa de refresco	9 Hz	33°	
Enfoque	manual		
Rango espectral	8 a 14 µm		
Salida imagen real			
Tamaño imagen / distancia mín. enfoque	-	640 x 480 píxeles / 0,4 m	
Presentación de la imagen			
Visualización de la imagen	LCD de 3.5" con 320 x 240 píxeles		
Opciones de visualización	Solo imagen IR	Solo imagen IR / solo imagen real / Imagen IR y real	
Salida video	USB 2.0		
Paletas de colores	10 (hierros, arco iris, arco iris AT, frío-caliente, rojo-azul, grises, grises invertido, sepia, Testo, hierros HT)		
Presentación de la imagen			
Rango de temperatura	-20 a +100 °C / 0 a +280 °C (seleccionable)	-20 a +100 °C / 0 a +350 °C (seleccionable)	
Medición de alta temperatura - opcional	-	+350 ... +550 °C	
Exactitud	±2 °C, ±2% del v.m.	±2 °C, ±2% del v.m. (±3% del v.m. a +350 ... +550 °C)	
Emisividad / temperatura reflejada	0,01 ... 1 / manual		
Funciones de la medición			
Visualización del riesgo de condensación (datos manuales)	-	-	✓
Medición de humedad con sonda inalámbrica (transmisión de datos en tiempo real)**	-	-	(✓)
Modo solar	✓		
Funciones de análisis	Punto central Autodetección del punto frío/caliente	hasta 2 puntos de medición, Autodetección del punto frío/caliente	hasta 2 puntos de medición, Autodetección del punto frío/caliente, balizas. Medición por zona (mín./máx. por área)

* en zona UE, 9 Hz fuera zona UE
 ** Sondas inalámbricas solo en la UE, Noruega, Suiza, EE.UU., Canadá, Colombia, Turquía, Brasil, Chile, México, Nueva Zelanda, Indonesia
 *** excepto USA, China y Japón

	testo 875-1	testo 875-1i	testo 875-2i
Equipamiento de la cámara			
Cámara digital	-	-	✓
Iluminación por LEDs	-	-	✓
Objetivo angular	32° x 23°		
Teleobjetivo opcional	-	-	9° x 7°
Láser (clasificación 635 nm, Clase 2)***	-	-	✓
Registro de voz	-	-	auriculares con cable
Video streaming (vía USB)	✓		
Memorización de la imagen			
Formato de archivo	.bmt; opciones de exportación en .bmp, .jpg, .csv		
Soporte almacenamiento	Tarjeta SD de 2 Gb (aprox. 1.000 imágenes)		
Alimentación			
Tipo de batería	Batería de ión litio de recarga rápida, reemplazable in situ		
Duración	4 horas		
Opciones de recarga	En el instrumento/en el cargador externo (opcional)		
Conexión a red	sí		
Condiciones ambiente			
Temperatura funcionamiento	-15 ... +40 °C		
Temperatura almacenamiento	-30 ... +60 °C		
Humedad del aire	20 % a 80 % sin condensación		
Clase de protección (IEC 60529)	IP54		
Vibración (IEC 60068-2-6)	2G		
Otros datos técnicos			
Peso	aprox. 900 g		
Medidas (L x An x Al)	152 x 108 x 262		
Adaptador para trípode	M6		
Carcasa	ABS		
Software para PC			
Requisitos del sistema	Windows XP (Service Pack 3), Windows Vista, Windows 7 (Service Pack 1), Interfaz USB 2.0		
Certificaciones y garantía			
Directiva UE	2004 / 108 / EC		
Garantía	2 años		

✓ de serie
 (✓) opcional
 - no disponible

Figura 103. Datos técnicos de la cámara térmica Testo 875i

11.4 Resultados experimentales

11.4.1 Resultados de la monocelda

Resultados Test M_01

Los resultados obtenidos del Test M_01 se muestran en la Figura 104 donde se muestra la curva de polarización y en la Tabla 49 donde se adjunta los resultados para cada valor de intensidad.

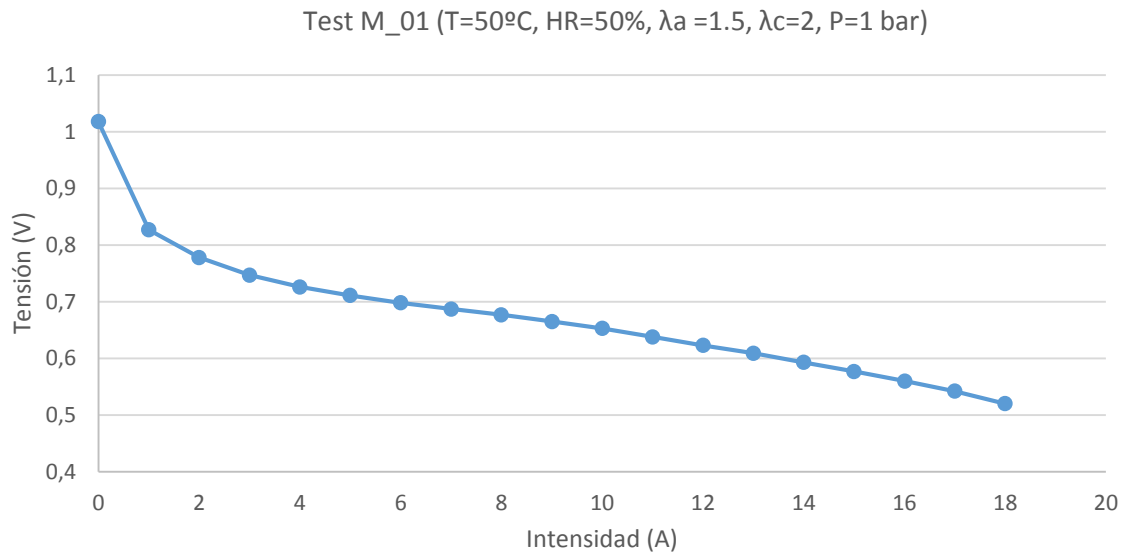


Figura 104. Curva de polarización del Test M_01

Test M_01	I (A)	V _{Experimental} (V)
	0	1.018
	1	0.827
	2	0.778
	3	0.747
	4	0.726
	5	0.711
	6	0.698
	7	0.687
	8	0.677
	9	0.665
	10	0.653
	11	0.638
	12	0.623
	13	0.609
	14	0.593
	15	0.577
	16	0.556
	17	0.542
	18	0.525

Tabla 49. Resultados de la curva de polarización del Test M_01

Resultados Test M_02

Los resultados del Test M 02 se muestran en la Figura 105 y en la Tabla 50.

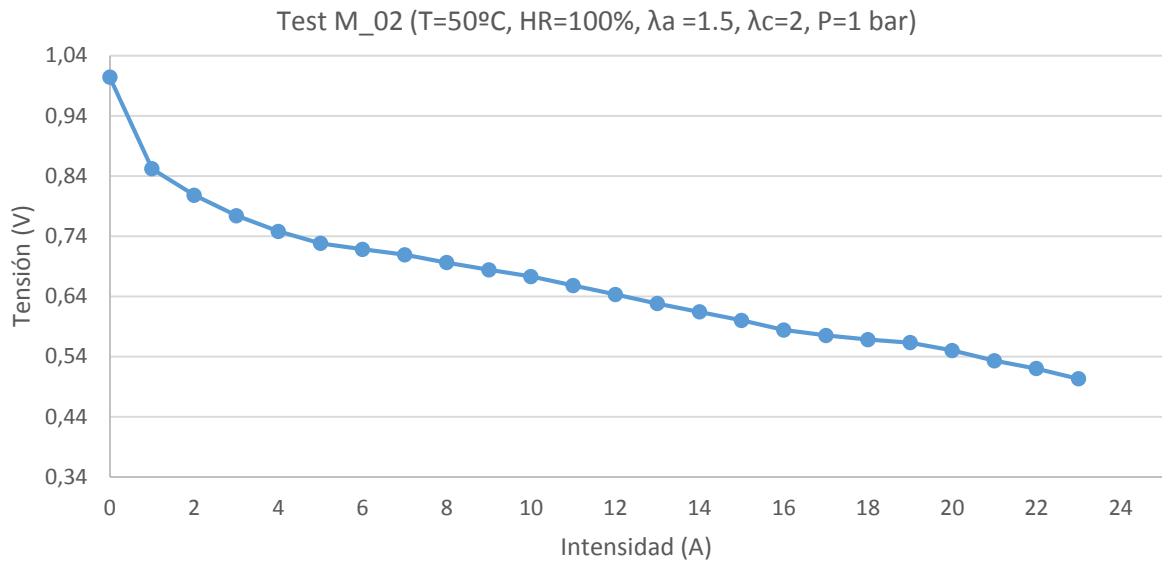


Figura 105. Curva de polarización del Test M_02

Test M_02	I (A)	V _{Experimental} (V)
	0	1.004
	1	0.852
	2	0.808
	3	0.774
	4	0.748
	5	0.728
	6	0.718
	7	0.709
	8	0.696
	9	0.684
	10	0.673
	11	0.658
	12	0.643
	13	0.628
	14	0.614
	15	0.6
	16	0.584
	17	0.575
	18	0.568
	19	0.563
	20	0.55
	21	0.533
	22	0.52
	23	0.503
	24	0.48

Tabla 50. Resultados de la curva de polarización del Test M_02

Resultados Test M_03

Los resultados del Test M 03 se muestran en la Figura 106 y en la Tabla 51.

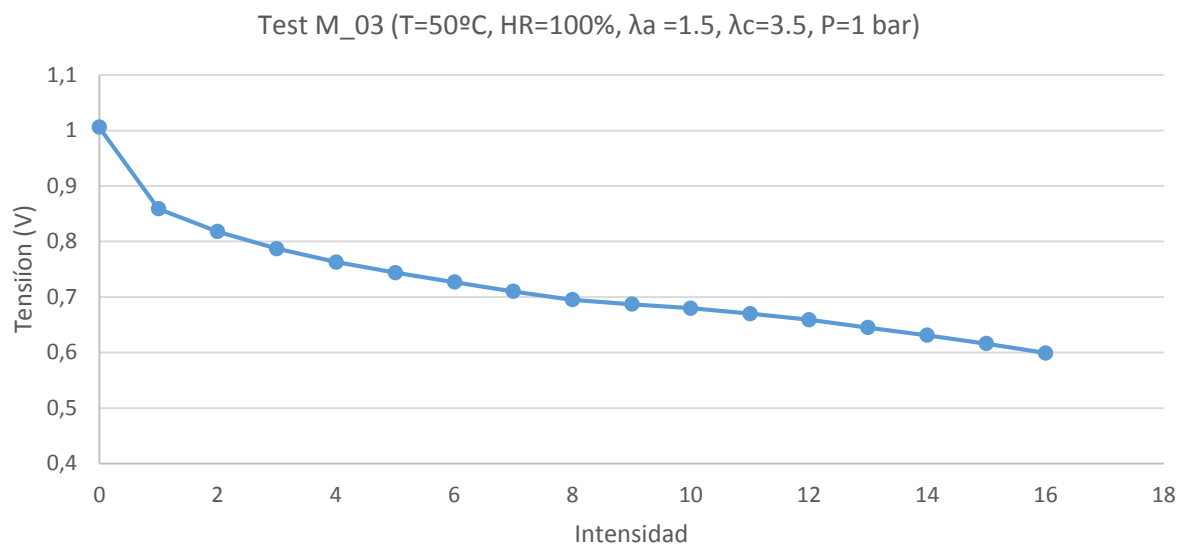


Figura 106. Curva de polarización del Test M_03

Test M_03	I (A)	V _{Experimental} (V)
	0	1.006
	1	0.859
	2	0.818
	3	0.787
	4	0.763
	5	0.744
	6	0.727
	7	0.71
	8	0.695
	9	0.687
	10	0.68
	11	0.67
	12	0.659
	13	0.645
	14	0.631
	15	0.616
	16	0.599

Tabla 51. Resultados de la curva de polarización del Test M_03

Resultados Test M_04

El Test M_04 ha sido desechado debido a que se tuvieron problemas para estabilizar la tensión. Durante la experimentación se observó que la combinación de alta temperatura y baja humedad relativa no permite que la pila de combustible opere de forma satisfactoria. En la Figura 107 se muestra la curva de polarización donde se observa que su forma no se corresponde con su forma habitual.

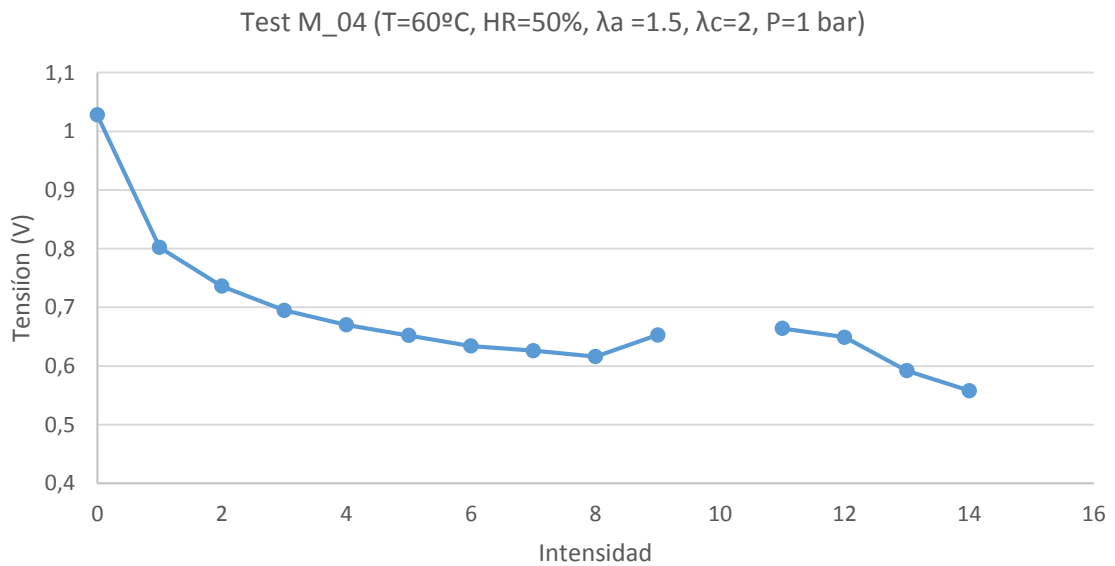


Figura 107. Curva de polarización del Test M_04

Test M_04	I (A)	V _{Experimental} (V)
	0	1.028
	1	0.802
	2	0.736
	3	0.695
	4	0.67
	5	0.652
	6	0.634
	7	0.626
	8	0.616
	9	0.653
	10	
	11	0.664
	12	0.649
	13	0.592
	14	0.558

Tabla 52. Resultados de la curva de polarización del Test M_04

Resultados Test M_05

El Test M_05 también ha sido desechado debido a que se tuvieron problemas para estabilizar la tensión. Los resultados del Test M_05 se muestran en la Figura 108 y en la Tabla 53. Al igual que en el Test M_04, las condiciones de operación se observaron que no eran favorables para el funcionamiento de la pila de combustible. Tan solo se consiguió alcanzar una intensidad de corriente de 9 A y la forma de la curva de polarización se observa que no es la característica ya que se produce un aumento de tensión al aumentar la intensidad de corriente a partir de 6 A.

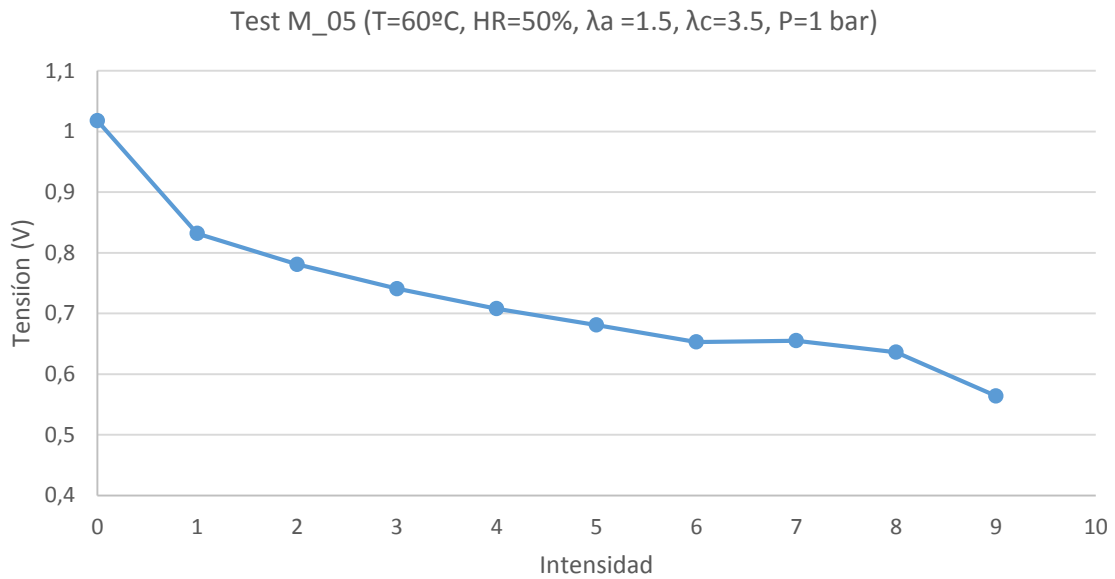


Figura 108. Curva de polarización del Test M_05

Test M_05	I (A)	V _{Experimental} (V)
	0	1.018
	1	0.832
	2	0.781
	3	0.741
	4	0.708
	5	0.681
	6	0.653
	7	0.655
	8	0.636
	9	0.564

Tabla 53. Resultados de la curva de polarización del Test M_05

Resultados Test M_06

Los resultados del Test M_06 se muestran en la Figura 109 y en la Tabla 54.

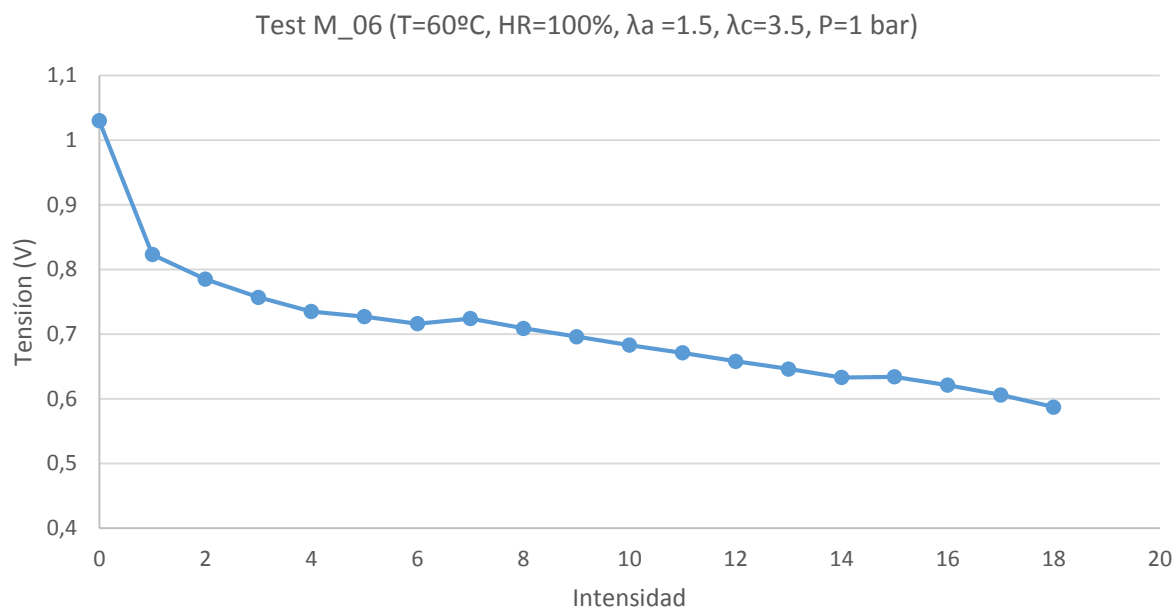


Figura 109. Curva de polarización del Test M_06

Test M_06	I (A)	V _{Experimental} (V)
	0	1.03
	1	0.84
	2	0.795
	3	0.775
	4	0.758
	5	0.734
	6	0.729
	7	0.724
	8	0.709
	9	0.696
	10	0.683
	11	0.671
	12	0.658
	13	0.646
	14	0.633
	15	0.634
	16	0.621
	17	0.606
	18	0.587

Tabla 54. Resultados de la curva de polarización del Test M_06

Resultados Test M_07

Los resultados del Test M_06 se muestran en la Figura 110 y en la Tabla 55.

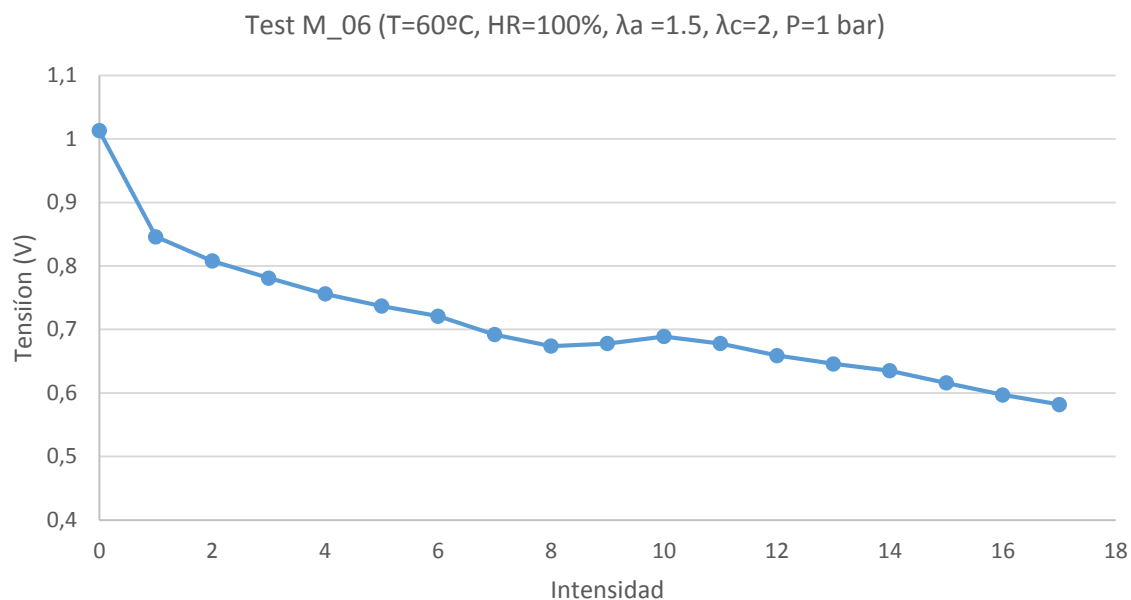


Figura 110. Curva de polarización del Test M_07

Test M_06	I (A)	V _{Experimental} (V)
	0	1.013
	1	0.846
	2	0.808
	3	0.781
	4	0.756
	5	0.737
	6	0.721
	7	0.692
	8	0.674
	9	0.678
	10	0.689
	11	0.678
	12	0.659
	13	0.646
	14	0.635
	15	0.616
	16	0.597
	17	0.582

Tabla 55. Resultados de la curva de polarización del Test M_07

Resultados Test M_08

Los resultados del valor de tensión y de cantidad de agua acumulada en GDL+MEA del Test M_08 se muestra en la Figura 111 y en la Figura 112.

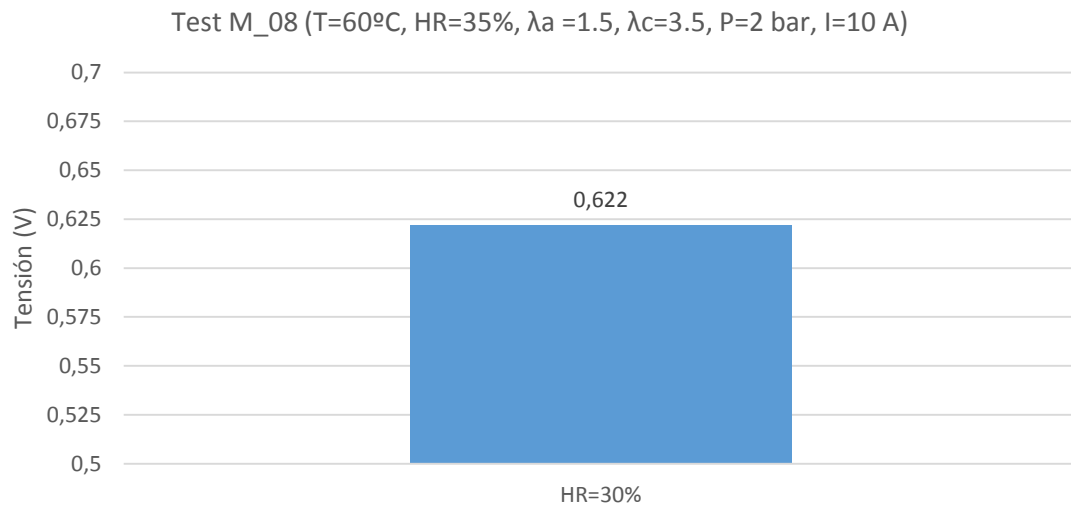


Figura 111. Resultado del valor de tensión del Test M_08

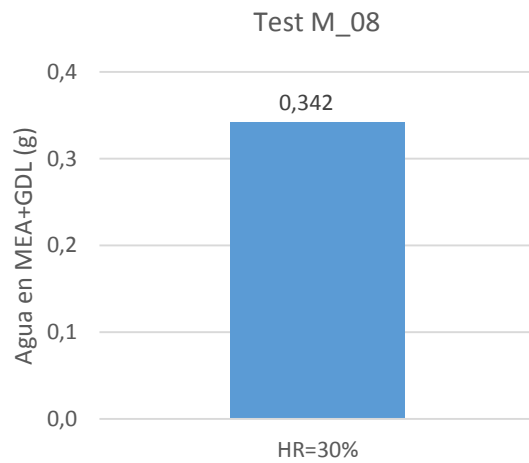
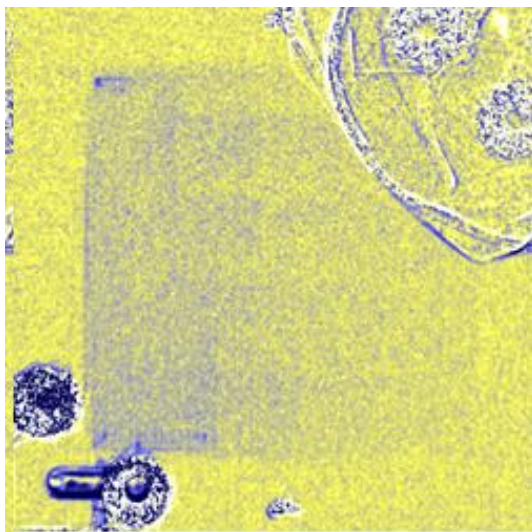


Figura 112. Distribución y cantidad acumulada de agua en MEA+GDL en Test M_08

Resultados Test M_09

Los resultados del valor de tensión y de cantidad de agua acumulada en GDL+MEA del Test M_09 se muestra en la Figura 113 y en la Figura 114.

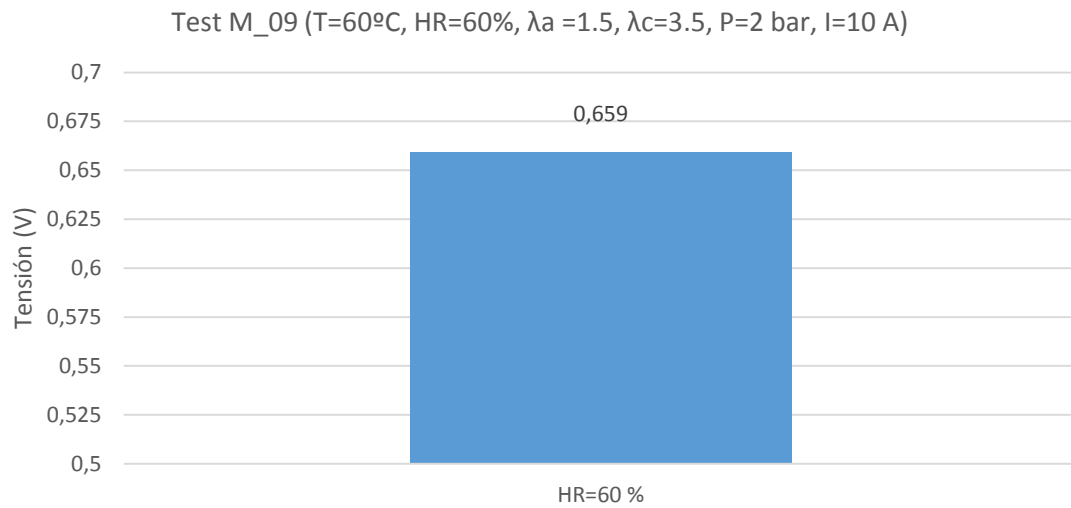


Figura 113. Resultado del valor de tensión del Test M_09

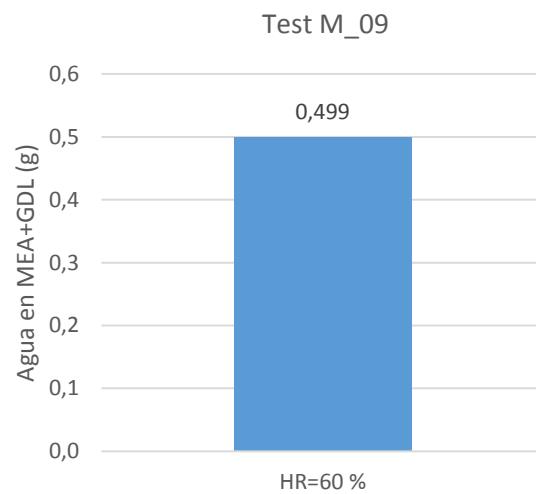
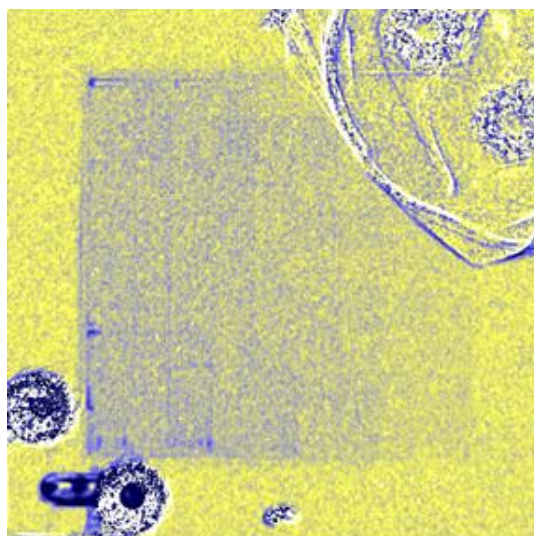


Figura 114. Distribución y cantidad acumulada de agua en MEA+GDL en Test M_09

Resultados Test M_10

Los resultados del valor de tensión y de cantidad de agua acumulada en GDL+MEA del Test M_10 se muestra en la Figura 115 y en la Figura 116.

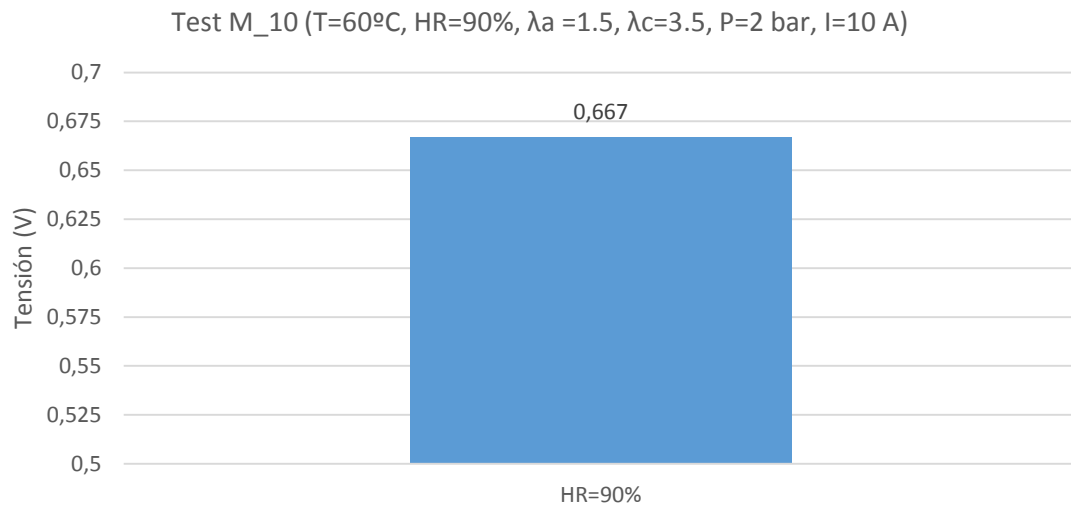


Figura 115. Resultado del valor de tensión del Test M_10

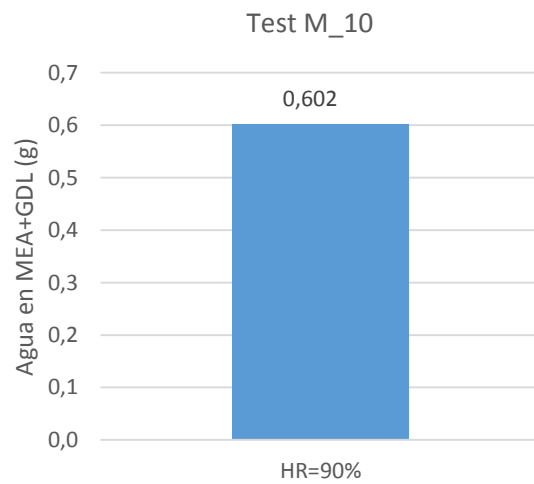
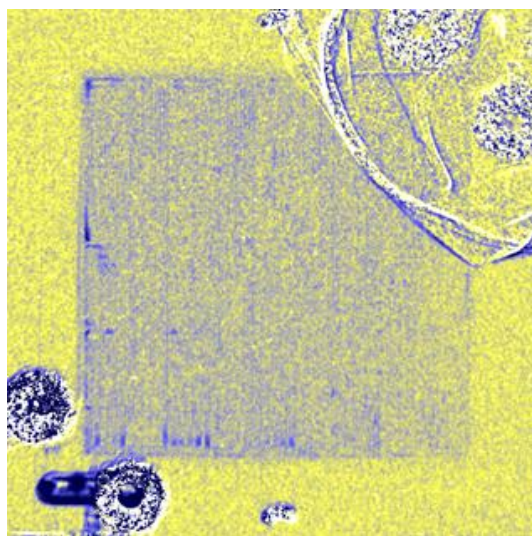


Figura 116. Distribución y cantidad acumulada de agua en MEA+GDL en Test M_10

Resultados Test M_11

Los resultados del valor de tensión y de cantidad de agua acumulada en GDL+MEA del Test M_11 se muestra en la Figura 117 y en la Figura 118.

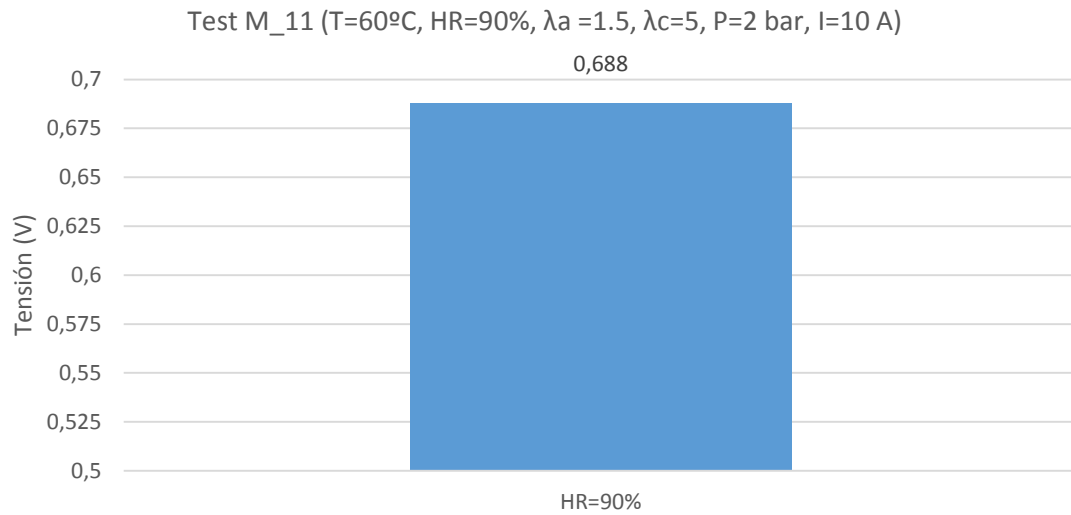


Figura 117. Resultado del valor de tensión del Test M_11

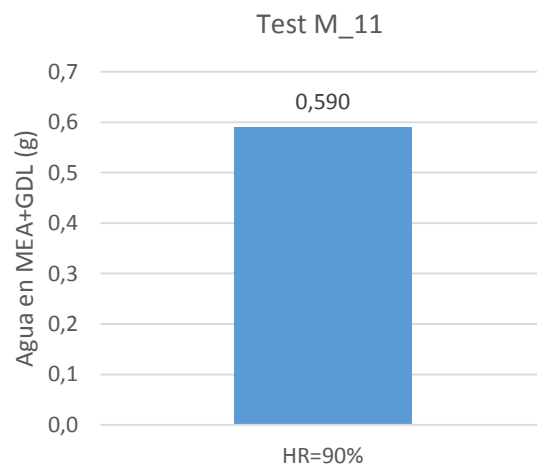
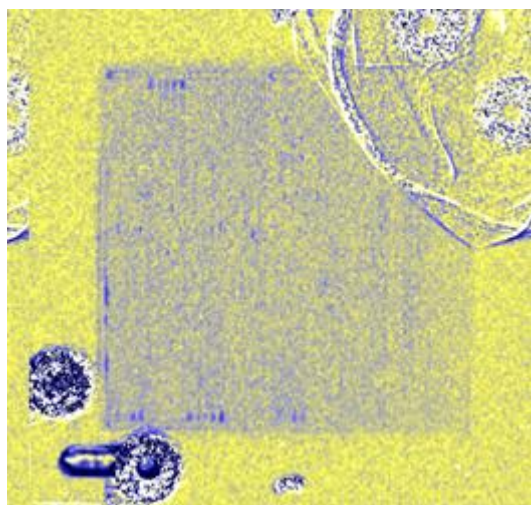


Figura 118. Distribución y cantidad acumulada de agua en MEA+GDL en Test M_11

11.4.2 Resultados del stack de tres celdas

Resultados Test S3_01

Los resultados del Test S3_01 se muestran en la Figura 119 y en la Tabla 56.

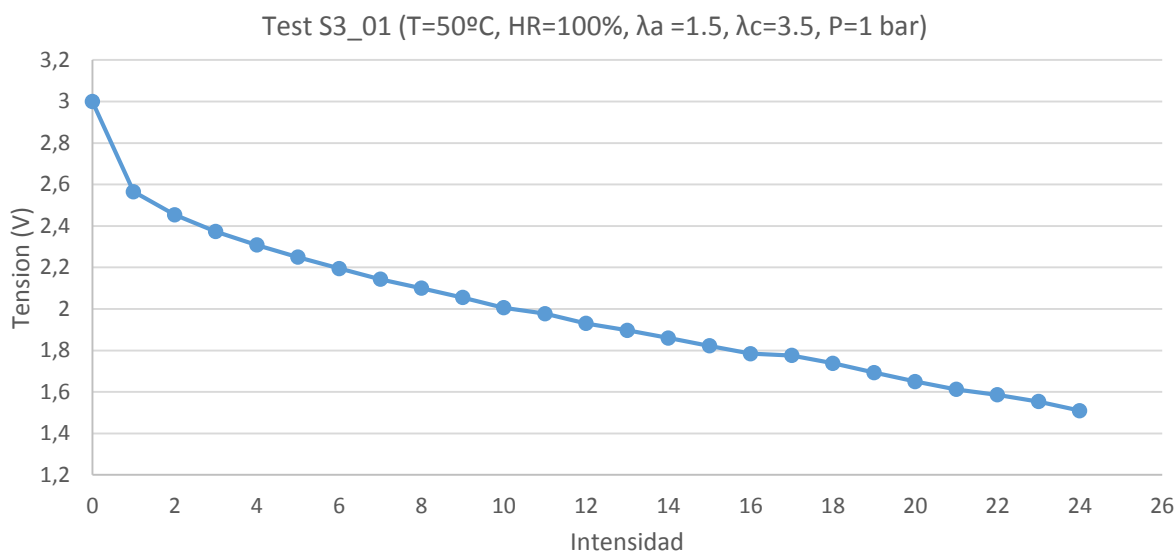


Figura 119. Curva de polarización del Test S3_01

Test S3_01	I (A)	V _{Experimental} (V)	V _{celda1}	V _{celda2}	V _{celda3}
	0	3	1	1	1
	1	2.565	0.859	0.853	0.853
	2	2.454	0.822	0.815	0.817
	3	2.373	0.795	0.788	0.79
	4	2.308	0.773	0.767	0.768
	5	2.25	0.755	0.747	0.748
	6	2.195	0.737	0.729	0.729
	7	2.143	0.718	0.713	0.712
	8	2.1	0.708	0.697	0.695
	9	2.055	0.694	0.682	0.679
	10	2.006	0.677	0.667	0.662
	11	1.977	0.663	0.659	0.655
	12	1.93	0.649	0.645	0.636
	13	1.897	0.64	0.633	0.624
	14	1.86	0.628	0.621	0.611
	15	1.822	0.614	0.611	0.597
	16	1.784	0.597	0.599	0.588
	17	1.776	0.597	0.597	0.582
	18	1.738	0.584	0.569	0.585
	19	1.693	0.569	0.555	0.569
	20	1.65	0.555	0.541	0.554
	21	1.612	0.542	0.528	0.542
	22	1.586	0.531	0.524	0.531
	23	1.554	0.519	0.515	0.52
	24	1.51	0.506	0.498	0.506

Tabla 56. Resultados de la curva de polarización del Test S3_01

Resultados Test S3_02

Los resultados del Test S3_02 se muestran en la Figura 120 y en la Tabla 57

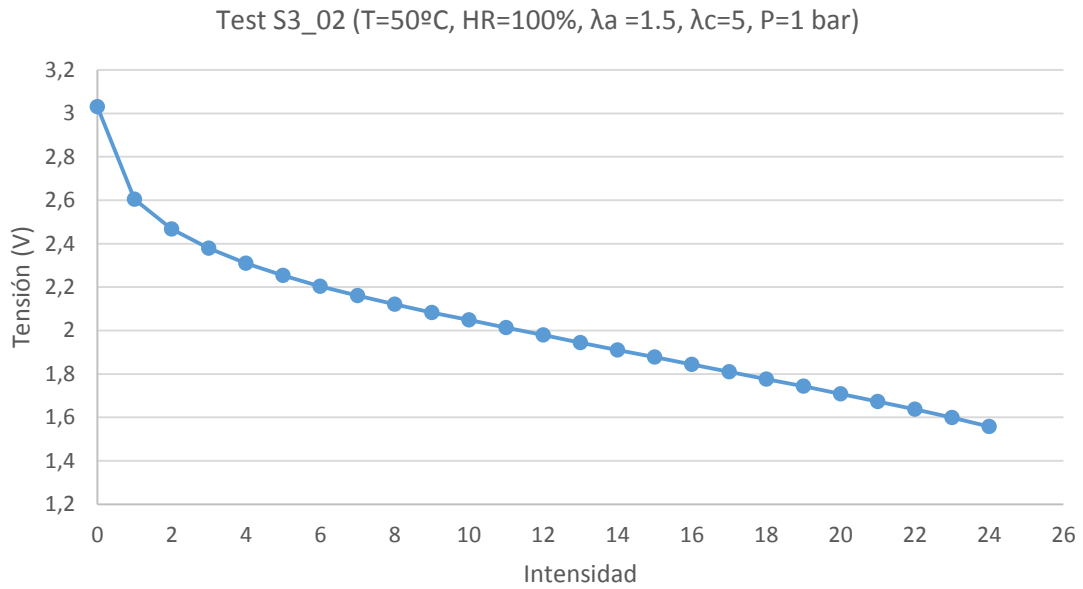


Figura 120. Curva de polarización del Test S3_02

Test S3_02	I (A)	V _{Experimental} (V)	V _{celda1}	V _{celda2}	V _{celda3}
	0	3.03	1.01	1.01	1.01
	1	2.605	0.874	0.865	0.867
	2	2.468	0.833	0.829	0.836
	3	2.379	0.804	0.796	0.804
	4	2.31	0.782	0.774	0.783
	5	2.253	0.763	0.755	0.764
	6	2.204	0.744	0.737	0.747
	7	2.16	0.727	0.72	0.731
	8	2.121	0.716	0.71	0.719
	9	2.083	0.703	0.697	0.705
	10	2.049	0.69	0.68	0.694
	11	2.014	0.679	0.676	0.682
	12	1.979	0.666	0.644	0.669
	13	1.944	0.652	0.646	0.654
	14	1.91	0.635	0.623	0.635
	15	1.877	0.624	0.613	0.625
	16	1.843	0.615	0.611	0.618
	17	1.81	0.6	0.589	0.601
	18	1.776	0.593	0.589	0.599
	19	1.743	0.578	0.57	0.583
	20	1.708	0.564	0.561	0.572
	21	1.673	0.558	0.552	0.566
	22	1.637	0.546	0.538	0.55
	23	1.599	0.534	0.529	0.542
	24	1.558	0.522	0.516	0.534

Tabla 57. Resultados de la curva de polarización del Test S3_02

Resultados Test S3_03

El Test S3_03 fue descartado debido a que no se pudo estabilizar la tensión. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 121 y en la Tabla 58 donde se observa que la forma de la curva de polarización no es la estándar.

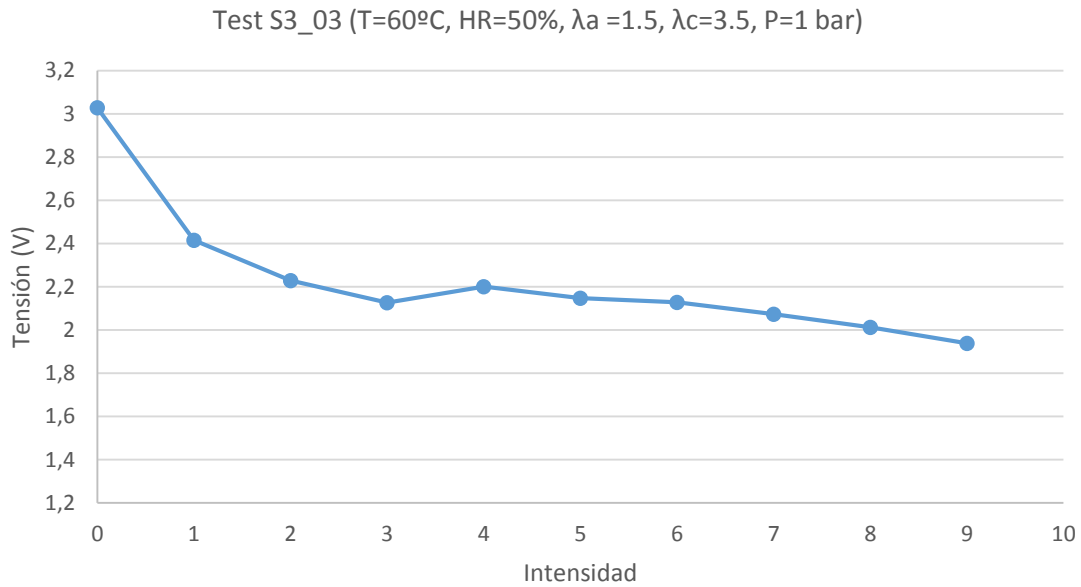


Figura 121. Curva de polarización del Test S3_03

Test S3_03	I (A)	V _{Experimental} (V)	V _{celda1}	V _{celda2}	V _{celda3}
	0	3.028	1.01	1.01	1.01
	1	2.415	2.42	2.415	0.825
	2	2.228	2.224	4.456	0.767
	3	2.126	2.13	6.378	0.731
	4	2.2	2.2	8.8	0.736
	5	2.147	2.152	10.735	0.716
	6	2.128	2.128	12.768	0.707
	7	2.073	2.075	14.511	0.69
	8	2.012	2.016	16.096	0.673
	9	1.938	1.944	17.442	0.657

Tabla 58. Resultados de la curva de polarización del Test S3_03

Resultados Test S3_04

Los resultados del Test S3_04 se muestran en la Figura 122 y en la Tabla 59.

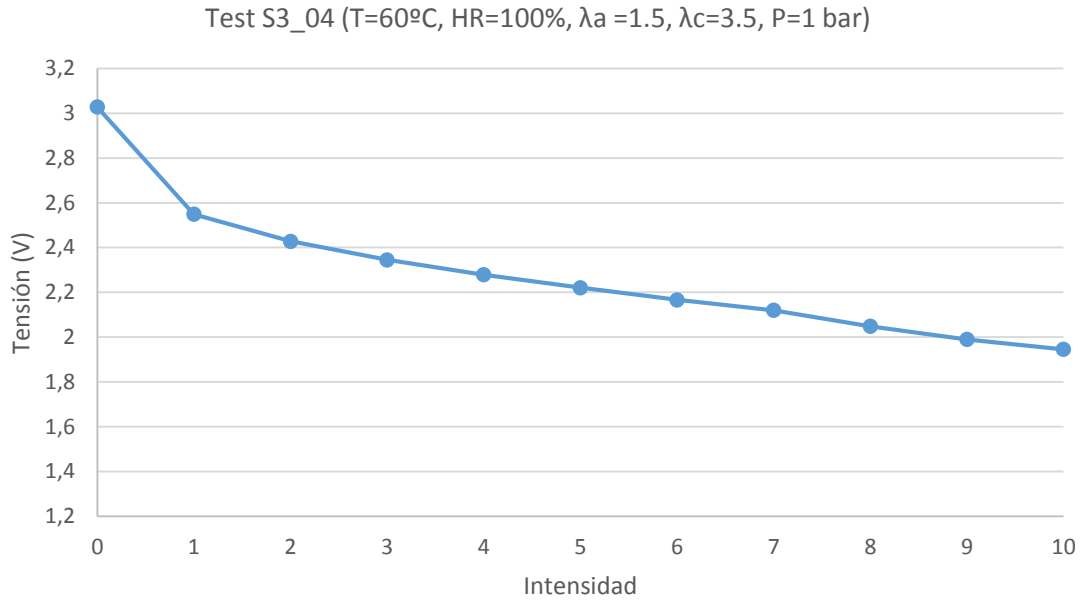


Figura 122. Curva de polarización del Test S3_04

Test S3_04	I (A)	V _{Experimental} (V)	V _{celda1}	V _{celda2}	V _{celda3}
	0	3.028	1.01	1.01	1.01
	1	2.549	0.859	0.85	0.84
	2	2.428	0.821	0.806	0.801
	3	2.345	0.793	0.779	0.773
	4	2.279	0.771	0.758	0.75
	5	2.221	0.753	0.739	0.729
	6	2.167	0.737	0.721	0.709
	7	2.12	0.721	0.701	0.698
	8	2.049	0.707	0.677	0.665
	9	1.99	0.69	0.654	0.642
	10	1.946	0.667	0.642	0.633

Tabla 59. Resultados de la curva de polarización del Test S3_04

Resultados Test S3_05

Los resultados del Test S3_05 se muestran en la Figura 123 y en la Tabla 60.

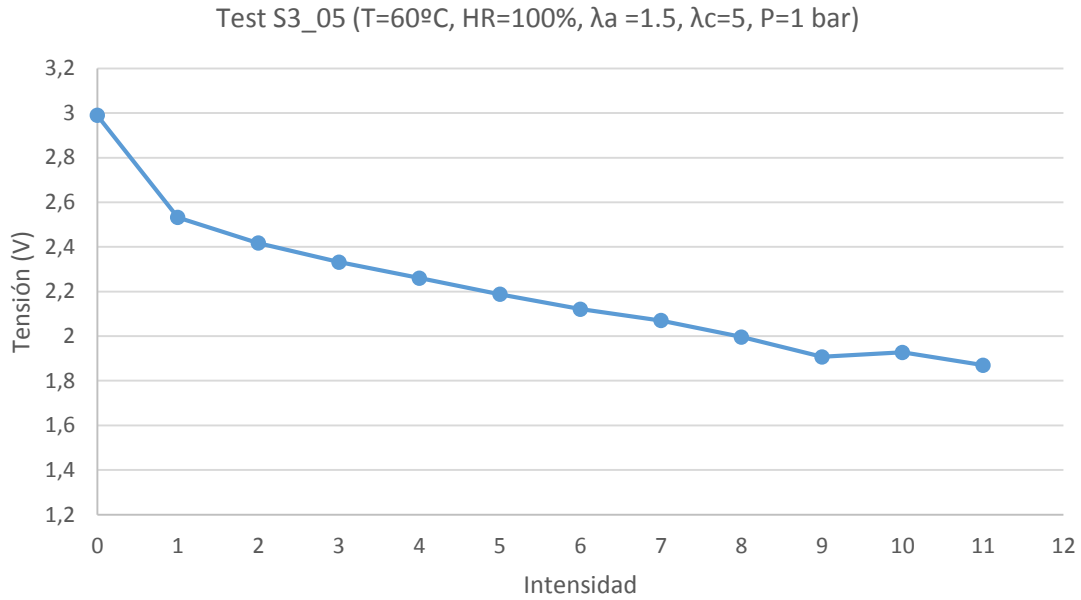


Figura 123. Curva de polarización del Test S3_05

Test S3_05	I (A)	V _{Experimental} (V)	V _{celda1}	V _{celda2}	V _{celda3}
	0	2.99	1	1	1
	1	2.532	0.85	0.846	0.836
	2	2.417	0.811	0.806	0.8
	3	2.332	0.782	0.778	0.772
	4	2.26	0.758	0.755	0.747
	5	2.188	0.733	0.732	0.723
	6	2.121	0.711	0.71	0.7
	7	2.07	0.699	0.691	0.68
	8	1.996	0.676	0.663	0.652
	9	1.907	0.652	0.632	0.623
	10	1.927	0.635	0.642	0.65
	11	1.87	0.643	0.614	0.613

Tabla 60. Resultados de la curva de polarización del Test S3_05

Resultados Test S3_06

Los resultados del Test S3_06 se muestran en la Figura 124 y en la Tabla 61.

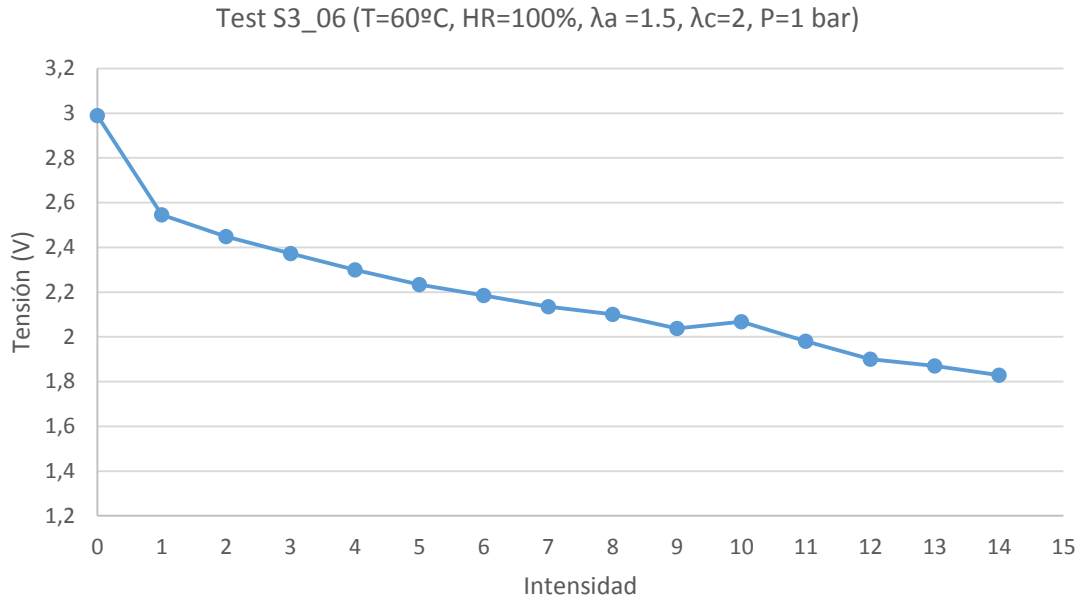


Figura 124. Curva de polarización del Test S3_06

Test S3_06	I (A)	V _{Experimental} (V)	V _{celda1}	V _{celda2}	V _{celda3}
	0	2.99	1	1	1
	1	2.546	0.857	0.848	0.841
	2	2.448	0.827	0.812	0.809
	3	2.372	0.803	0.784	0.785
	4	2.3	0.776	0.761	0.763
	5	2.234	0.748	0.742	0.744
	6	2.1845			
	7	2.135			
	8	2.1			
	9	2.037			
	10	2.068	0.69	0.692	0.686
	11	1.98			
	12	1.9			
	13	1.87			
	14	1.829			

Tabla 61. Resultados de la curva de polarización del Test S3_06

11.4.3 Resultados del stack de cinco celdas

Resultados Test S5_01

Los resultados del Test S5_01 se muestran en la Figura 125 y en la Tabla 62.

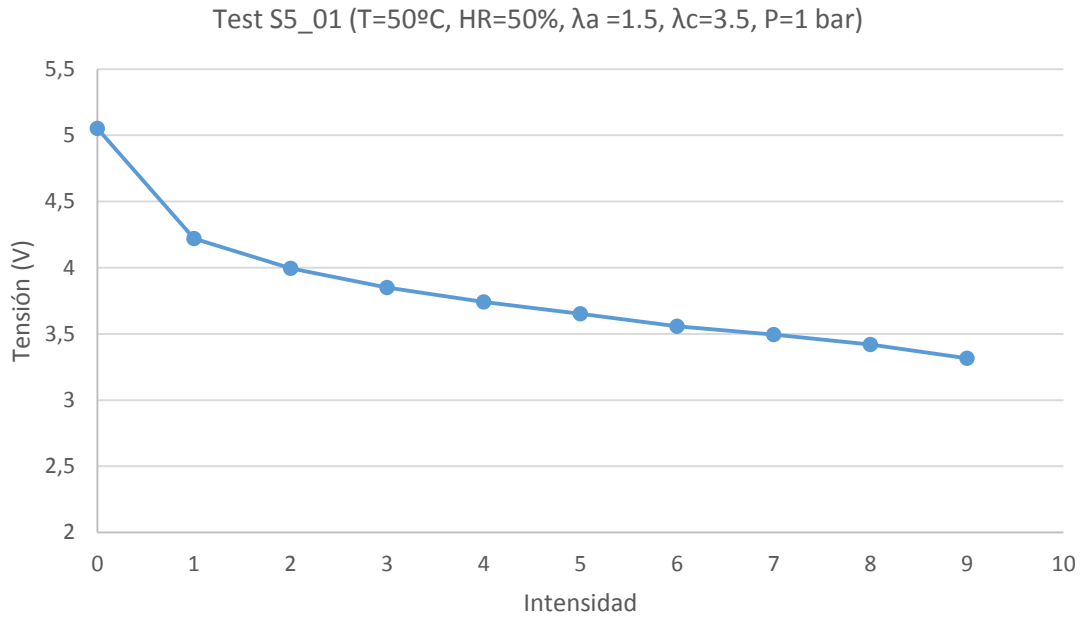


Figura 125. Curva de polarización del Test S5_01

Test S5_01	I (A)	V _{Experimental} (V)	V _{celda1}	V _{celda2}	V _{celda3}	V _{celda4}	V _{celda5}
	0	5.051	1.01	1.01	1.01	1.01	1.01
	1	4.221	0.876	0.85	0.831	0.837	0.827
	2	3.996	0.842	0.81	0.78	0.788	0.776
	3	3.85	0.818	0.782	0.75	0.756	0.744
	4	3.742	0.797	0.76	0.729	0.735	0.721
	5	3.652	0.772	0.743	0.713	0.718	0.706
	6	3.557	0.739	0.727	0.698	0.704	0.689
	7	3.495	0.739	0.713	0.683	0.69	0.67
	8	3.419	0.716	0.699	0.667	0.675	0.662
	9	3.315	0.671	0.683	0.649	0.658	0.654

Tabla 62. Resultados de la curva de polarización del Test S5_01

Resultados Test S5_02

Los resultados del Test S5_02 se muestran en la Figura 126 y en la Tabla 63.

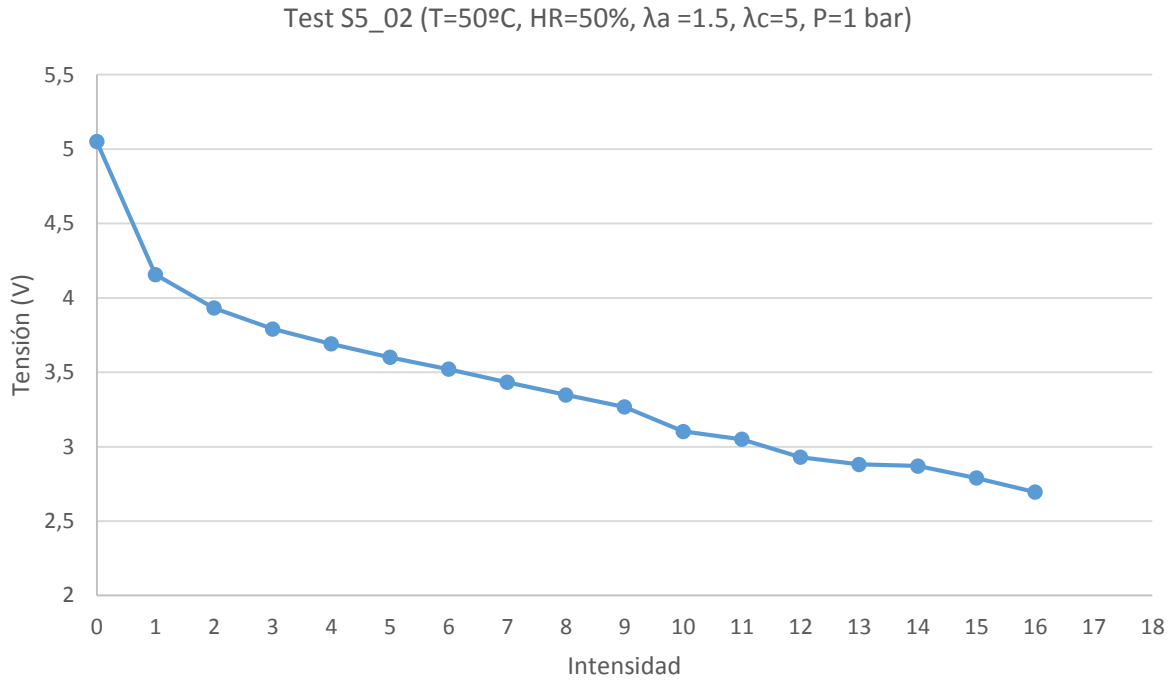


Figura 126. Curva de polarización del Test S5_02

Test S5_02	I (A)	V _{Experimental} (V)	V _{celda1}	V _{celda2}	V _{celda3}	V _{celda4}	V _{celda5}
	0	5.051	1.01	1.01	1.01	1.01	1.01
	1	4.157	0.873	0.831	0.812	0.823	0.816
	2	3.932	0.844	0.783	0.76	0.772	0.766
	3	3.791	0.821	0.755	0.732	0.741	0.733
	4	3.6914	0.795	0.74	0.719	0.7214	0.716
	5	3.601	0.778	0.722	0.701	0.706	0.694
	6	3.521	0.764	0.707	0.683	0.689	0.678
	7	3.433	0.747	0.69	0.664	0.672	0.66
	8	3.348	0.735	0.673	0.644	0.653	0.643
	9	3.267	0.723	0.656	0.622	0.633	0.633
	10	3.103	0.7	0.625	0.579	0.6	0.599
	11	3.05	0.677	0.618	0.571	0.593	0.591
	12	2.93	0.652	0.594	0.535	0.569	0.58
	13	2.881	0.632	0.586	0.527	0.561	0.575
	14	2.87	0.601	0.585	0.524	0.572	0.588
	15	2.79	0.565	0.576	0.502	0.563	0.584
	16	2.695	0.549	0.556	0.478	0.542	0.57

Tabla 63. Resultados de la curva de polarización del Test S5_02

Resultados Test S5_03

Los resultados del Test S5_03 se muestran en la Figura 127 y en la Tabla 64.

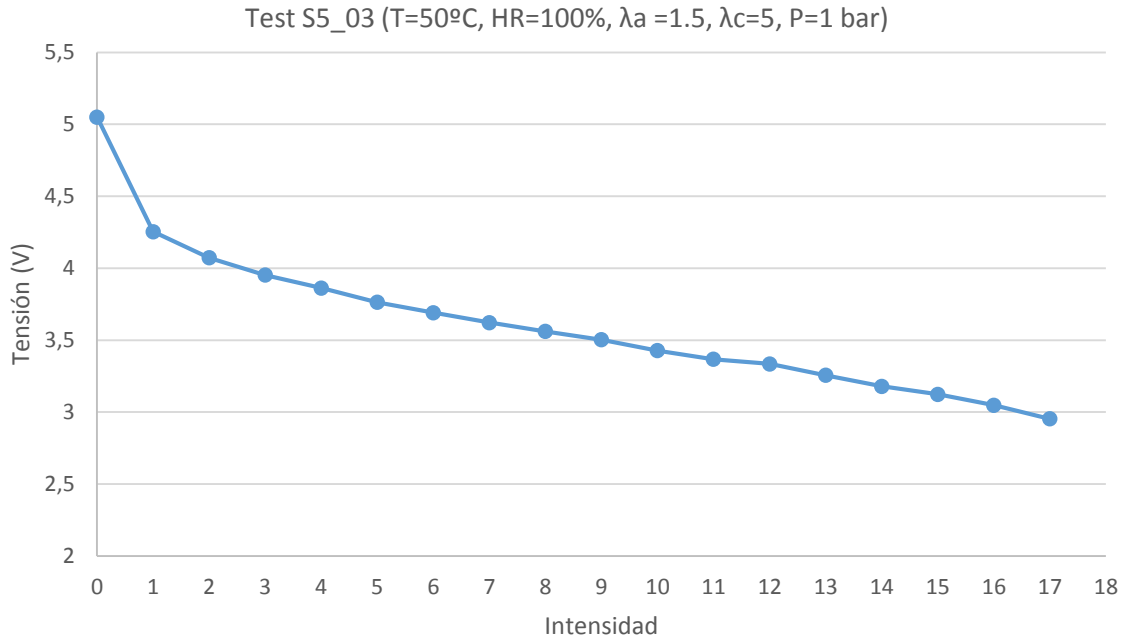


Figura 127. Curva de polarización del Test S5_03

Test S5_03	I (A)	V _{Experimental} (V)	V _{celda1}	V _{celda2}	V _{celda3}	V _{celda4}	V _{celda5}
	0	5.051	1.01	1.01	1.01	1.01	1.01
	1	4.254	0.871	0.848	0.84	0.846	0.849
	2	4.073	0.843	0.81	0.8	0.806	0.814
	3	3.953	0.82	0.784	0.773	0.779	0.797
	4	3.863	0.799	0.785	0.754	0.759	0.766
	5	3.763	0.784	0.75	0.737	0.743	0.749
	6	3.691	0.767	0.737	0.724	0.729	0.734
	7	3.622	0.751	0.725	0.71	0.716	0.72
	8	3.561	0.735	0.714	0.698	0.705	0.709
	9	3.503	0.723	0.702	0.685	0.694	0.699
	10	3.428	0.707	0.687	0.67	0.679	0.685
	11	3.367	0.692	0.675	0.657	0.668	0.675
	12	3.335	0.676	0.671	0.655	0.664	0.669
	13	3.256	0.656	0.657	0.637	0.649	0.657
	14	3.179	0.635	0.642	0.622	0.637	0.643
	15	3.124	0.616	0.629	0.612	0.631	0.636
	16	3.048	0.593	0.617	0.597	0.616	0.625
	17	2.954	0.515	0.637	0.627	0.627	0.625

Tabla 64. Resultados de la curva de polarización del Test S5_03

Resultados Test S5_04

Los resultados del Test S5_04 se muestran en la Figura 128 y en la Tabla 65.

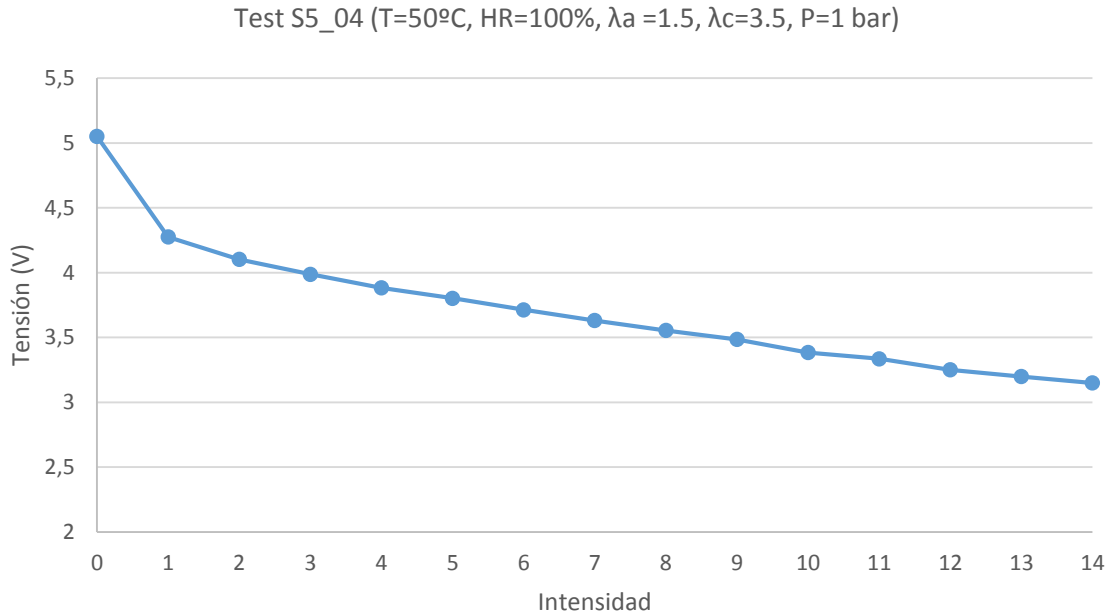


Figura 128. Curva de polarización del Test S5_04

Test S5_04	I (A)	V _{Experimental} (V)	V _{celda1}	V _{celda2}	V _{celda3}	V _{celda4}	V _{celda5}
	0	5.051	1.01	1.01	1.01	1.01	1.01
	1	4.276	0.862	0.853	0.852	0.855	0.854
	2	4.102	0.82	0.818	0.82	0.822	0.822
	3	3.988	0.795	0.794	0.799	0.8	0.8
	4	3.883	0.765	0.777	0.779	0.782	0.78
	5	3.803	0.75	0.762	0.761	0.765	0.765
	6	3.714	0.727	0.746	0.744	0.748	0.749
	7	3.631	0.701	0.732	0.73	0.733	0.735
	8	3.555	0.672	0.72	0.718	0.721	0.724
	9	3.485	0.65	0.708	0.706	0.709	0.712
	10	3.384	0.602	0.695	0.692	0.695	0.7
	11	3.336	0.605	0.682	0.678	0.684	0.687
	12	3.251	0.566	0.671	0.665	0.673	0.676
	13	3.199	0.55	0.656	0.659	0.666	0.668

Tabla 65. Resultados de la curva de polarización del Test S5_04

Resultados Test S5_05

Los resultados del Test S5_05 se muestran en la Figura 129 y en la Tabla 66.

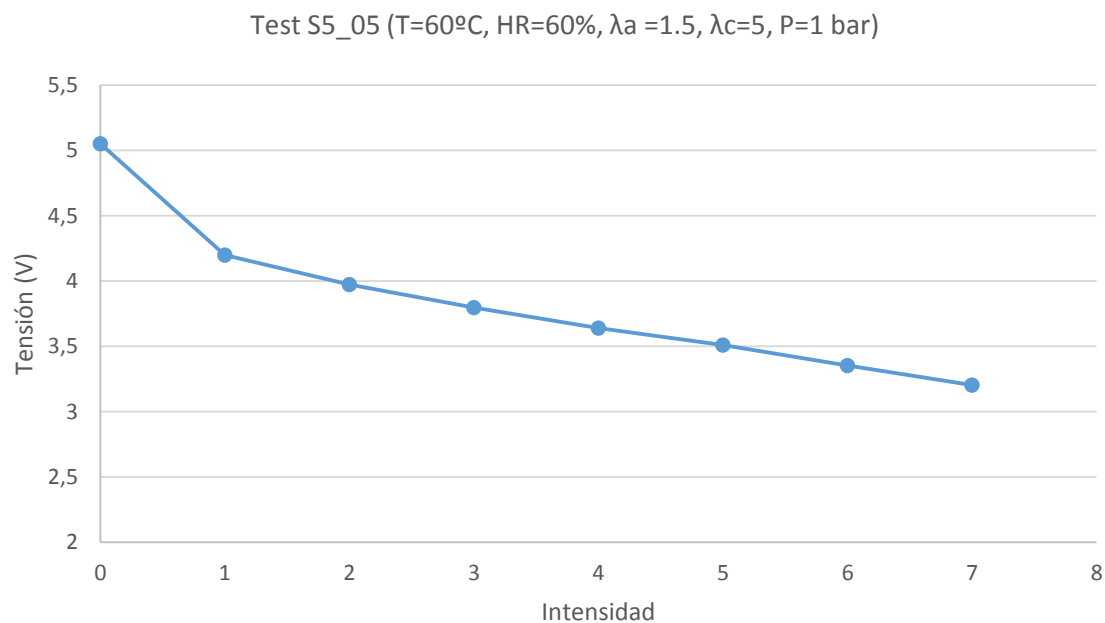


Figura 129. Curva de polarización del Test S5_05

Test S5_05	I (A)	V _{Experimental} (V)	V _{celda1}	V _{celda2}	V _{celda3}	V _{celda4}	V _{celda5}
	0	5.051	1.01	1.01	1.01	1.01	1.01
	1	4.2					
	2	3.974	0.851	0.781	0.772	0.789	0.781
	3	3.797	0.826	0.743	0.733	0.751	0.744
	4	3.64	0.805	0.703	0.701	0.72	0.711
	5	3.51	0.785	0.687	0.669	0.69	0.679
	6	3.353	0.764	0.659	0.63	0.656	0.644
	7	3.204	0.737	0.629	0.585	0.63	0.623

Tabla 66. Resultados de la curva de polarización del Test S5_05

Resultados Test S5_06

El Test S5_06 fue descartado debido a que no se pudo estabilizar la tensión. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 130 y en la Tabla 67 donde se observa que tan solo se llegó alcanzar 3 A.

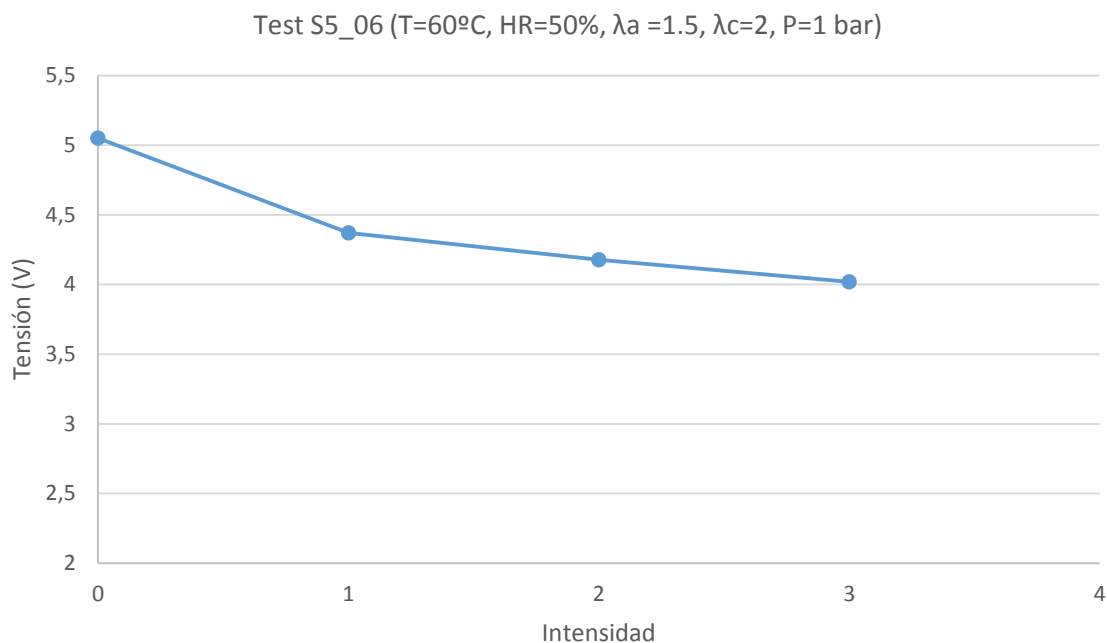


Figura 130. Curva de polarización del Test S5_06

Test S5_06	I (A)	V _{Experimental} (V)	V _{celda1}	V _{celda2}	V _{celda3}	V _{celda4}	V _{celda5}
	0	5.051	1.01	1.01	1.01	1.01	1.01
	1	4.37					
	2	4.177	8.354	0.856	0.827	0.824	0.839
	3	4.02	12.06	0.821	0.795	0.793	0.81

Tabla 67. Resultados de la curva de polarización del Test S5_06

Resultados Test S5_07

Los resultados del Test S5_07 se muestran en la Figura 131 y en la Tabla 68.

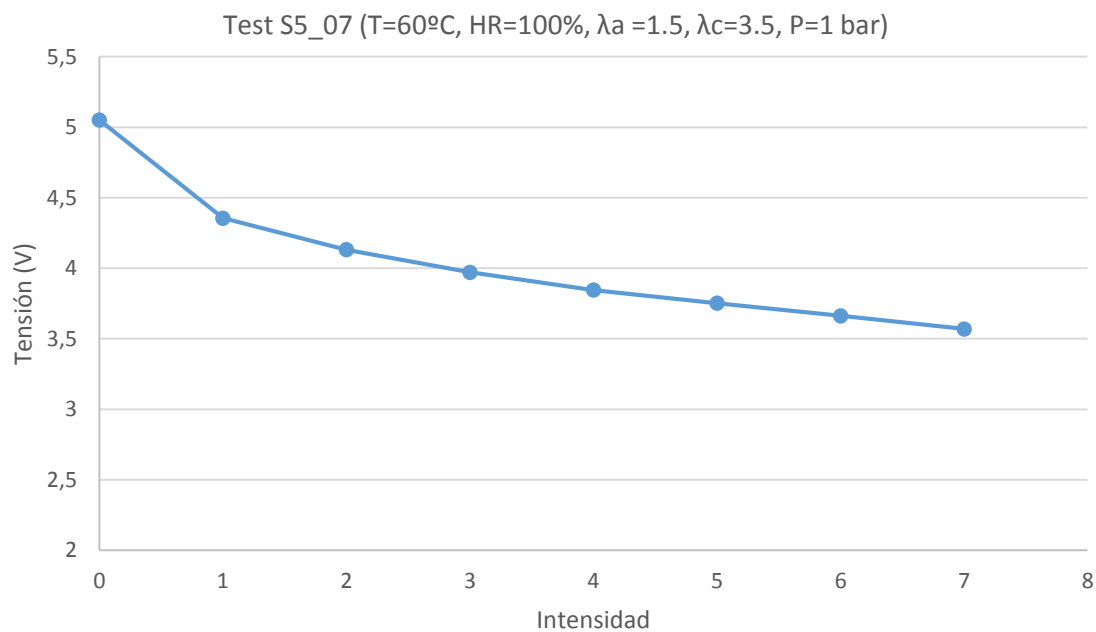


Figura 131. Curva de polarización del Test S5_07

Test S5_07	I (A)	V _{Experimental} (V)	V _{celda1}	V _{celda2}	V _{celda3}	V _{celda4}	V _{celda5}
	0	5.051	1.01	1.01	1.01	1.01	1.01
	1	4.355	0.903	0.866	0.857	0.872	0.857
	2	4.131	0.869	0.817	0.811	0.826	0.808
	3	3.972	0.843	0.782	0.777	0.81	0.801
	4	3.845	0.822	0.758	0.75	0.767	0.748
	5	3.752	0.803	0.741	0.728	0.749	0.731
	6	3.663	0.781	0.725	0.71	0.732	0.715
	7	3.57	0.69	0.706	0.688	0.715	0.698

Tabla 68. Resultados de la curva de polarización del Test S5_07

Resultados Test S5_08

Los resultados del Test S5_08 se muestran en la Figura 132 y en la Tabla 69.

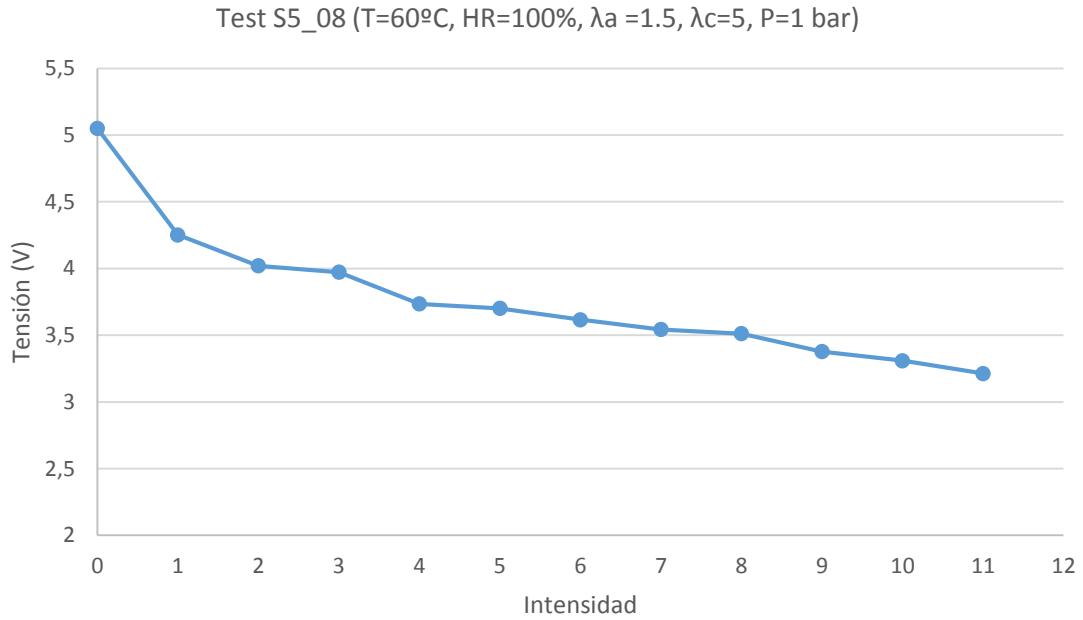


Figura 132. Curva de polarización del Test S5_08

Test S5_08	I (A)	V _{Experimental} (V)	V _{celda1}	V _{celda2}	V _{celda3}	V _{celda4}	V _{celda5}
	0	5.051	1.01	1.01	1.01	1.01	1.01
	1	4.252	0.882	0.842	0.831	0.848	0.849
	2	4.021	0.85	0.795	0.781	0.801	0.794
	3	3.972	0.827	0.763	0.748	0.768	0.76
	4	3.735	0.806	0.737	0.722	0.74	0.73
	5	3.702	0.787	0.728	0.712	0.739	0.736
	6	3.616	0.772	0.708	0.692	0.725	0.719
	7	3.543	0.758	0.691	0.677	0.715	0.702
	8	3.512	0.745	0.683	0.665	0.714	0.705
	9	3.377	0.726	0.648	0.633	0.681	0.689
	10	3.309	0.702	0.643	0.611	0.669	0.684
	11	3.213					

Tabla 69. Resultados de la curva de polarización del Test S5_08

11.4.4 Resultados del stack de siete celdas

Resultados Test S7_01

Los resultados del Test S7_01 se muestran en la Figura 133 y en la Tabla 70.

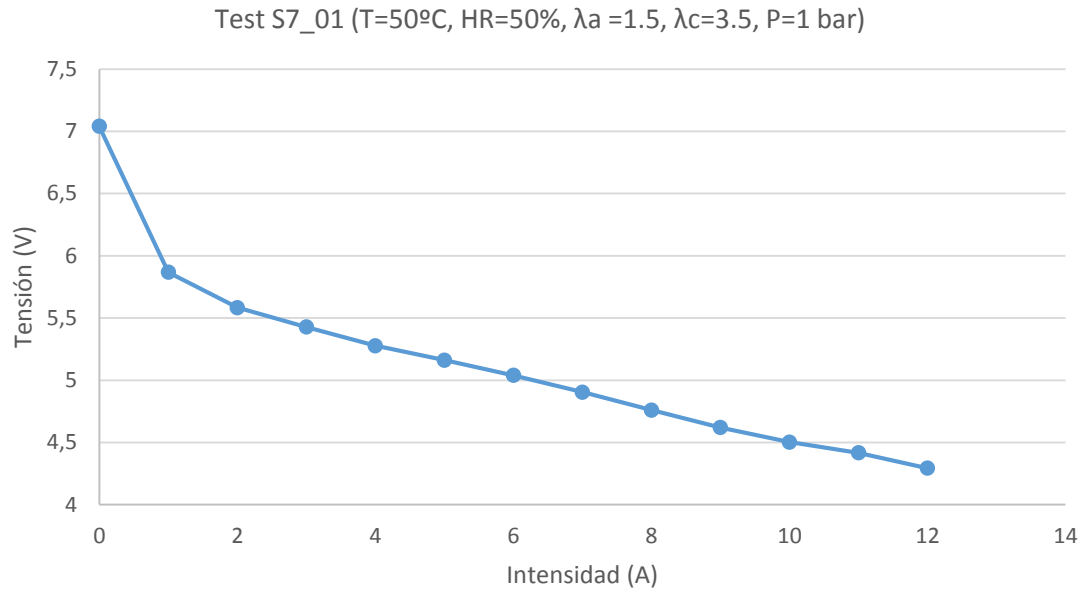


Figura 133. Curva de polarización del Test S7_01

Test S7_01	I (A)	V _{Experimental} (V)	V _{celda1}	V _{celda2}	V _{celda3}	V _{celda4}	V _{celda5}	V _{celda6}	V _{celda7}
	0	7.04	1.005	1.005	1.005	1.005	1.005	1.005	1.005
	1	5.868	0.871	0.845	0.844	0.849	0.821	0.816	0.822
	2	5.584	0.843	0.802	0.811	0.803	0.776	0.768	0.781
	3	5.428	0.822	0.788	0.786	0.789	0.752	0.739	0.752
	4	5.278	0.8	0.768	0.756	0.772	0.736	0.719	0.727
	5	5.162	0.779	0.75	0.748	0.758	0.72	0.702	0.705
	6	5.039	0.766	0.735	0.727	0.743	0.701	0.682	0.685
	7	4.905	0.742	0.721	0.718	0.728	0.675	0.658	0.663
	8	4.76	0.731	0.704	0.696	0.712	0.644	0.632	0.641
	9	4.621	0.702	0.691	0.683	0.699	0.614	0.61	0.622
	10	4.503	0.676	0.678	0.671	0.686	0.593	0.593	0.606
	11	4.417	0.635	0.667	0.659	0.676	0.588	0.588	0.604
	12	4.294	0.594	0.655	0.644	0.663	0.562	0.579	0.597

Tabla 70. Resultados de la curva de polarización del Test S7_01

Resultados Test S7_02

Los resultados del Test S7_01 se muestran en la Figura 134 y en la Tabla 71.

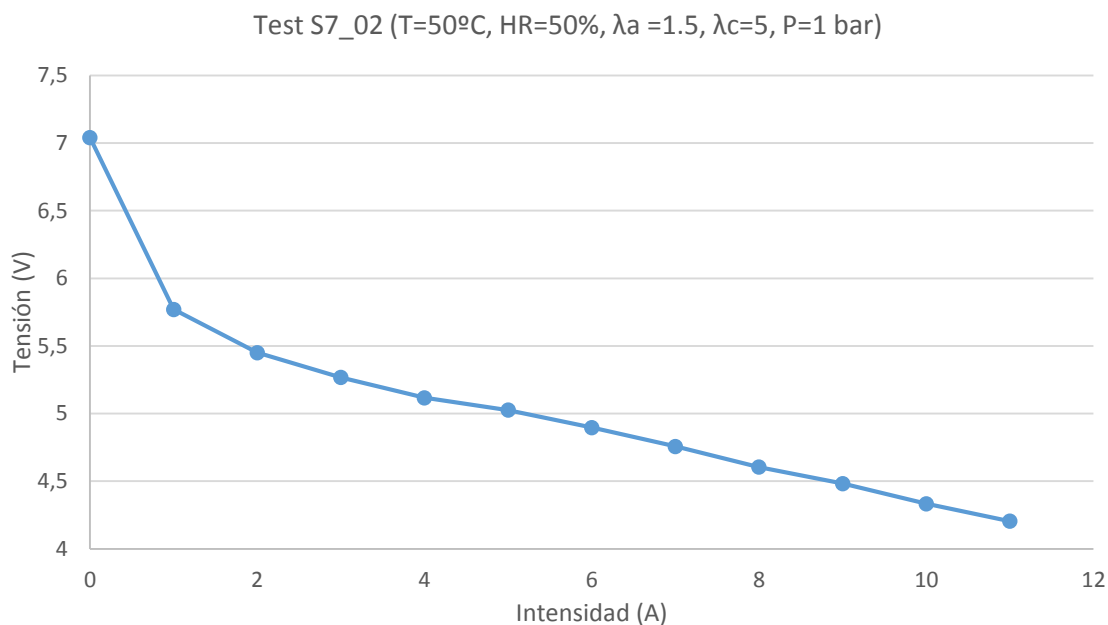


Figura 134. Curva de polarización del Test S7_02

Test S7_02	I (A)	V _{Experimental} (V)	V _{celda1}	V _{celda2}	V _{celda3}	V _{celda4}	V _{celda5}	V _{celda6}	V _{celda7}
	0	7.04	1.005	1.005	1.005	1.005	1.005	1.005	1.005
	1	5.77	0.869	0.823	0.819	0.837	0.811	0.804	0.802
	2	5.45	0.841	0.777	0.777	0.793	0.762	0.754	0.746
	3	5.267	0.816	0.752	0.756	0.769	0.737	0.725	0.712
	4	5.117	0.795	0.732	0.738	0.751	0.713	0.701	0.687
	5	5.026	0.779	0.72	0.724	0.741	0.7	0.687	0.675
	6	4.897	0.764	0.702	0.706	0.726	0.677	0.666	0.656
	7	4.757	0.747	0.683	0.69	0.709	0.65	0.642	0.636
	8	4.604	0.722	0.667	0.67	0.69	0.618	0.619	0.618
	9	4.482	0.699	0.655	0.659	0.675	0.588	0.6	0.606
	10	4.334	0.679	0.638	0.642	0.658	0.559	0.578	0.58
	11	4.204	0.66	0.623	0.625	0.642	0.523	0.557	0.574

Tabla 71. Resultados de la curva de polarización del Test S7_02

Resultados Test S7_03

Los resultados del Test S7_03 se muestran en la Figura 135 y en la Tabla 72.

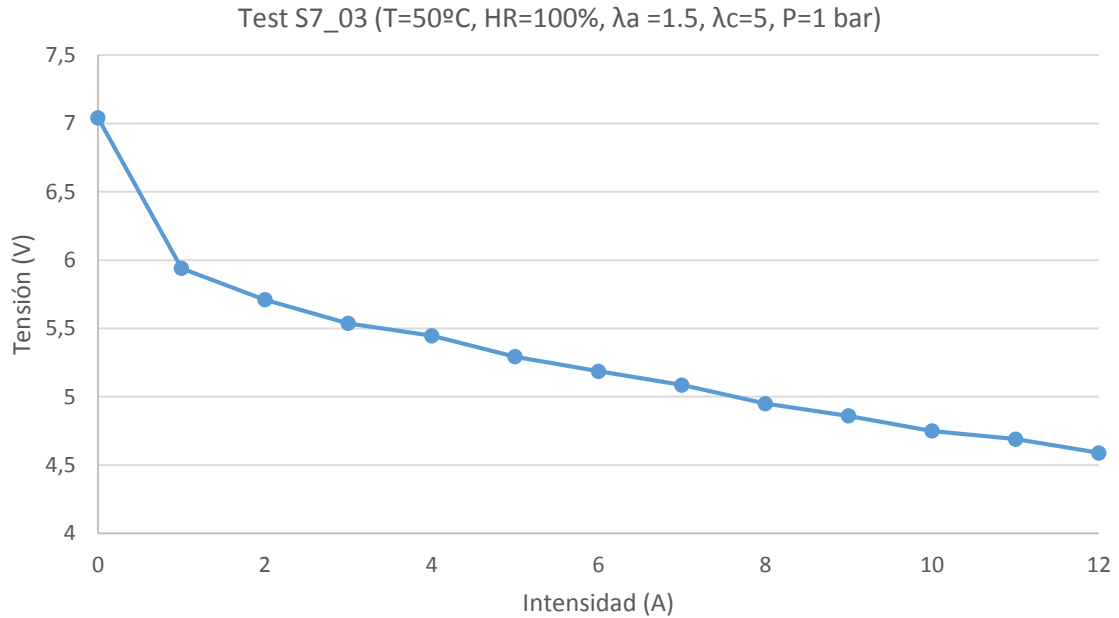


Figura 135. Curva de polarización del Test S7_03

Test S7_03	I (A)	V _{Experimental} (V)	V _{celda1}	V _{celda2}	V _{celda3}	V _{celda4}	V _{celda5}	V _{celda6}	V _{celda7}
	0	7.04	1.005	1.005	1.005	1.005	1.005	1.005	1.005
	1	5.94	0.869	0.844	0.845	0.867	0.74	0.835	0.826
	2	5.71	0.84	0.811	0.817	0.838	0.803	0.8	0.789
	3	5.537	0.819	0.787	0.797	0.818	0.778	0.775	0.763
	4	5.447	0.805	0.767	0.778	0.802	0.758	0.754	0.783
	5	5.293	0.791	0.751	0.764	0.788	0.741	0.735	0.723
	6	5.187	0.779	0.737	0.749	0.774	0.724	0.717	0.707
	7	5.086	0.764	0.723	0.736	0.761	0.708	0.702	0.692
	8	4.95	0.75	0.709	0.722	0.749	0.692	0.686	0.677
	9	4.86	0.735	0.697	0.711	0.737	0.68	0.674	0.663
	10	4.75	0.72	0.687	0.699	0.726	0.679	0.667	0.651
	11	4.69	0.705	0.678	0.688	0.705	0.665	0.659	0.64
	12	4.59	0.689	0.668	0.677	0.705	0.661	0.651	0.631

Tabla 72. Resultados de la curva de polarización del Test S7_03

Resultados Test S7_04

Los resultados del Test S7_04 se muestran en la Figura 136 y en la Tabla 73.

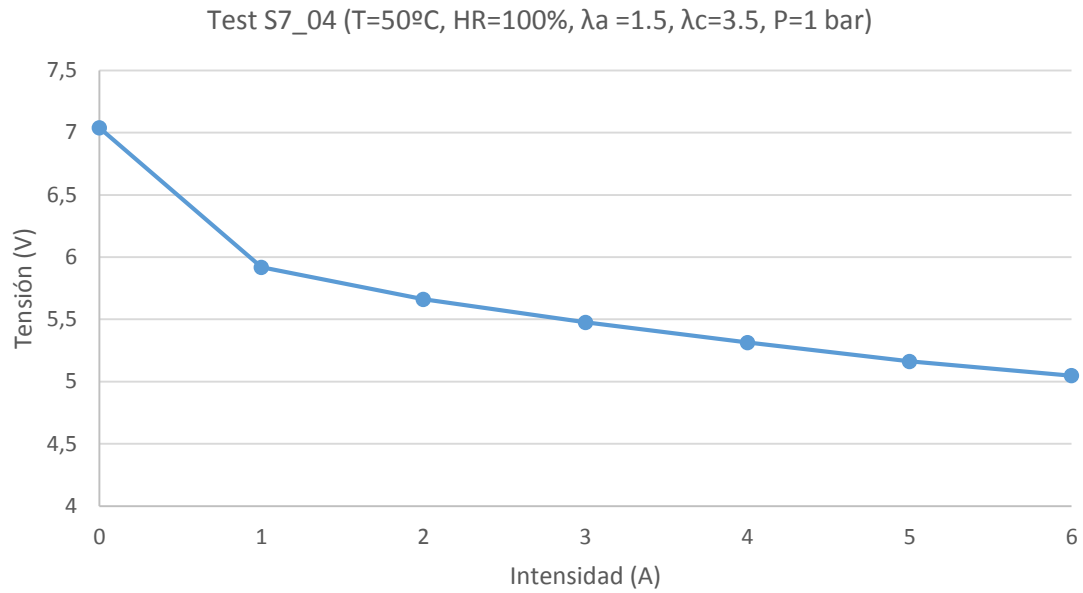


Figura 136. Curva de polarización del Test S7_04

Test S7_04	I (A)	V _{Experimental} (V)	V _{celda1}	V _{celda2}	V _{celda3}	V _{celda4}	V _{celda5}	V _{celda6}	V _{celda7}
	0	7.04	1.005	1.005	1.005	1.005	1.005	1.005	1.005
	1	5.918	0.841	0.849	0.852	0.863	0.837	0.841	0.835
	2	5.661	0.81	0.815	0.818	0.831	0.791	0.801	0.795
	3	5.476	0.793	0.79	0.79	0.806	0.761	0.771	0.765
	4	5.314	0.769	0.769	0.763	0.786	0.74	0.747	0.74
	5	5.163	0.734	0.751	0.742	0.767	0.723	0.727	0.719
	6	5.048	0.711	0.736	0.727	0.756	0.707	0.71	0.701

Tabla 73. Resultados de la curva de polarización del Test S7_04

Resultados Test S7_05

Los resultados del Test S7_05 se muestran en la Figura 137 y en la Tabla 74.

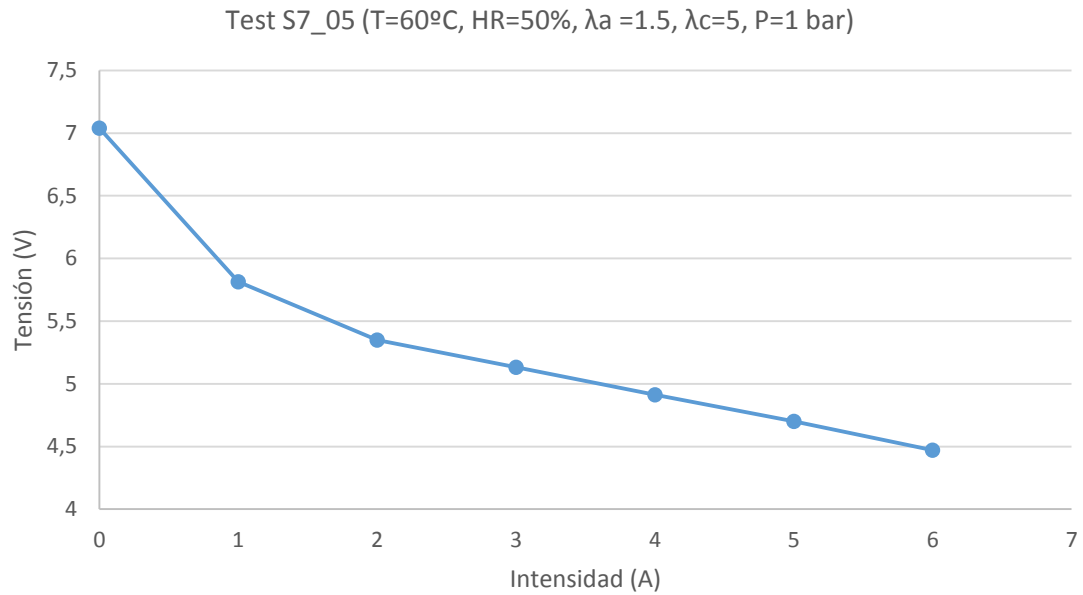


Figura 137. Curva de polarización del Test S7_05

Test S7_05	I (A)	V _{Experimental} (V)	V _{celda1}	V _{celda2}	V _{celda3}	V _{celda4}	V _{celda5}	V _{celda6}	V _{celda7}
	0	7.04	1.005	1.005	1.005	1.005	1.005	1.005	1.005
	1	5.814	0.867	0.834	0.828	0.85	0.805	0.811	0.819
	2	5.349	0.829	0.716	0.761	0.794	0.742	0.748	0.759
	3	5.133	0.797	0.737	0.719	0.757	0.701	0.706	0.716
	4	4.912	0.769	0.707	0.688	0.73	0.666	0.672	0.68
	5	4.7	0.739	0.68	0.622	0.706	0.625	0.638	0.643
	6	4.47	0.708	0.649	0.636	0.679	0.572	0.599	0.605

Tabla 74. Resultados de la curva de polarización del Test S7_05

Resultados Test S7_06

Los resultados del Test S7_06 se muestran en la Figura 138 y en la Tabla 75.

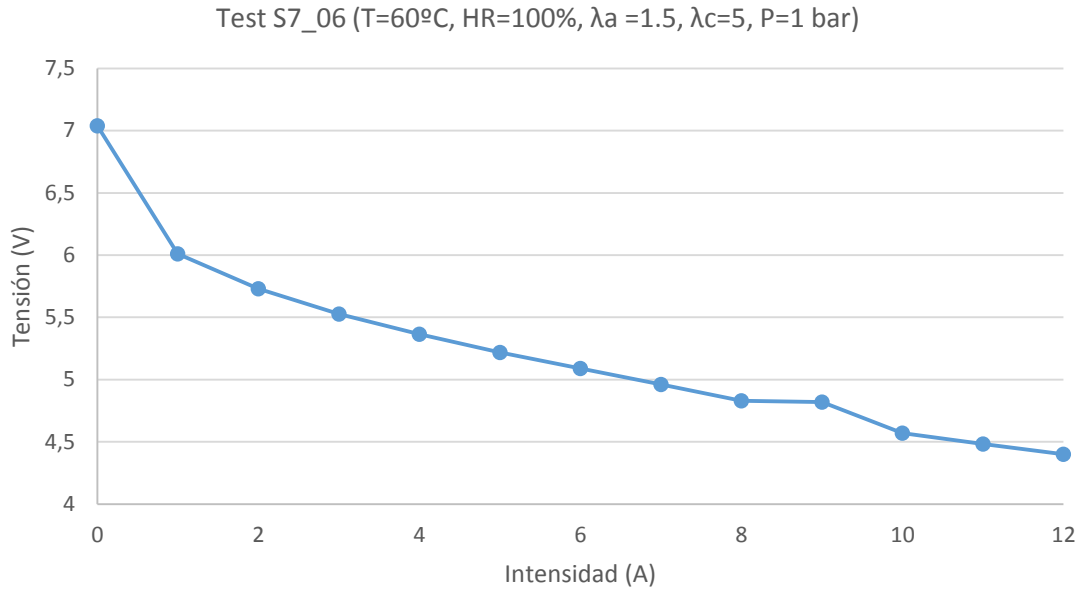


Figura 138. Curva de polarización del Test S7_06

Test S7_06	I (A)	V _{Experimental} (V)	V _{celda1}	V _{celda2}	V _{celda3}	V _{celda4}	V _{celda5}	V _{celda6}	V _{celda7}
	0	7.04	1.005	1.005	1.005	1.005	1.005	1.005	1.005
	1	6.01							
	2	5.73							
	3	5.527							
	4	5.366							
	5	5.218							
	6	5.089							
	7	4.96	0.757	0.695	0.695	0.738	0.675	0.69	0.71
	8	4.831	0.745	0.676	0.678	0.722	0.65	0.67	0.69
	9	4.82	0.738	0.66	0.692	0.705	0.654	0.683	0.688
	10	4.571	0.72	0.626	0.628	0.682	0.607	0.642	0.666
	11	4.483	0.708	0.604	0.606	0.666	0.608	0.625	0.666
	12	4.4	0.66	0.544	0.532	0.614	0.544	0.61	0.654

Tabla 75. Resultados de la curva de polarización del Test S7_06

Resultados Test S7_07

Los resultados del Test S7_07 se muestran en la Figura 139 y en la Tabla 76.

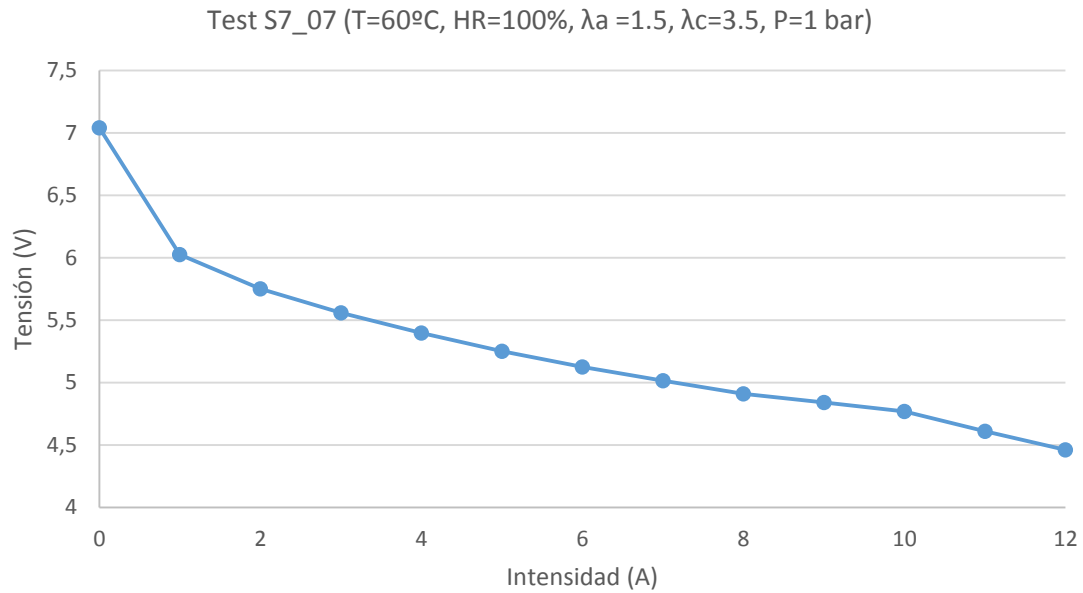


Figura 139. Curva de polarización del Test S7_07

Test S7_07	I (A)	V _{Experimental} (V)	V _{celda1}	V _{celda2}	V _{celda3}	V _{celda4}	V _{celda5}	V _{celda6}	V _{celda7}
	0	7.04	1.005	1.005	1.005	1.005	1.005	1.005	1.005
	1	6.026							
	2	5.752							
	3	5.558							
	4	5.397							
	5	5.252							
	6	5.125							
	7	5.016							
	8	4.91	0.735	0.684	0.702	0.741	0.672	0.681	0.711
	9	4.84	0.722	0.676	0.691	0.734	0.667	0.684	0.698
	10	4.77	0.694	0.666	0.679	0.724	0.663	0.679	0.685
	11	4.61	0.654	0.651	0.666	0.708	0.646	0.676	0.677
	12	4.46	0.654	0.6	0.642	0.674	0.605	0.65	0.667

Tabla 76. Resultados de la curva de polarización del Test S7_07

11.5 Validación experimental del modelo analítico

11.5.1 Validación experimental de la monocelda

Validación del Test M_01

Los resultados de la validación experimental de la curva de polarización se muestran en la Figura 140 y en Tabla 77.

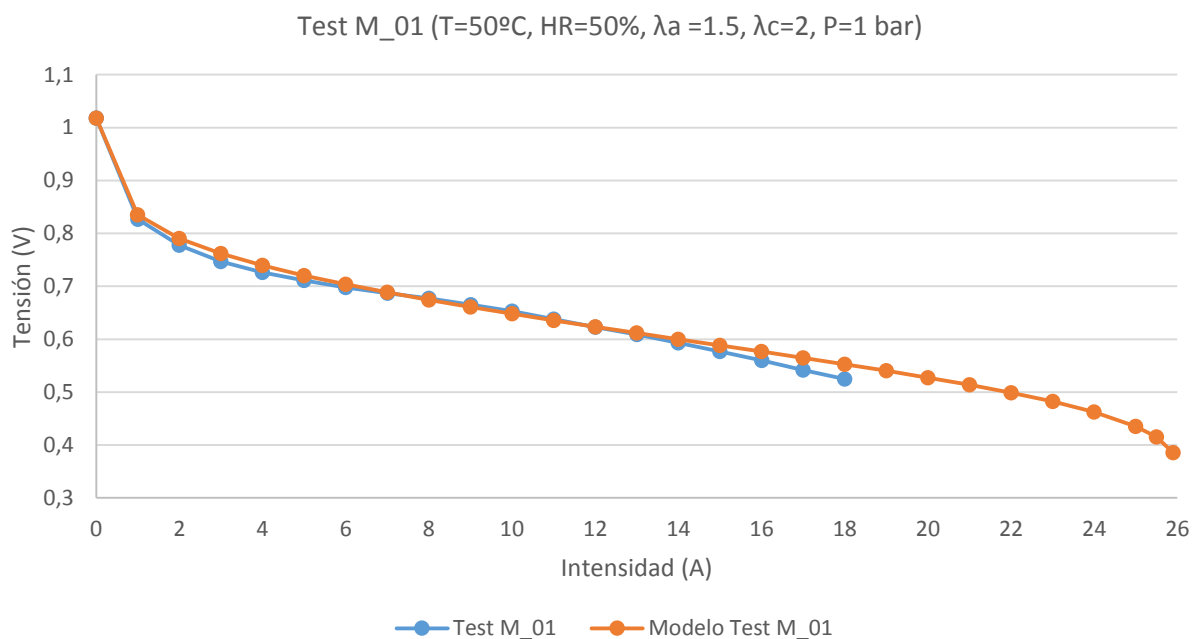


Figura 140. Validación experimental de la curva de polarización del Test M_01

Test M_01	I (A)	V _{Experimental} (V)	V _{Modelo} (V)	Error (%)
	0	1.018	1.018	0.00
	1	0.827	0.835	0.98
	2	0.778	0.790	1.52
	3	0.747	0.762	1.90
	4	0.726	0.739	1.72
	5	0.711	0.721	1.17
	6	0.698	0.704	0.60
	7	0.687	0.689	0.06
	8	0.677	0.674	0.72
	9	0.665	0.661	1.02
	10	0.653	0.648	1.24
	11	0.638	0.636	0.96
	12	0.623	0.624	0.61
	13	0.609	0.612	0.38
	14	0.593	0.600	0.19
	15	0.577	0.588	0.76
	16	0.56	0.577	1.54
	17	0.542	0.565	2.45
	18	0.525	0.553	3.10
	19		0.540	
	20		0.527	

	21		0.514	
	22		0.499	
	23		0.482	
	24		0.462	
	25		0.435	
	25.5		0.415	
	25.9		0.386	
Error Curva Polarización (%)			1.42	

Tabla 77. Valores obtenidos durante la experimentación y mediante el modelo del Test M_01

Validación del Test M_02

Los resultados de la validación experimental de la curva de polarización se muestran en la Figura 141 y en Tabla 78.

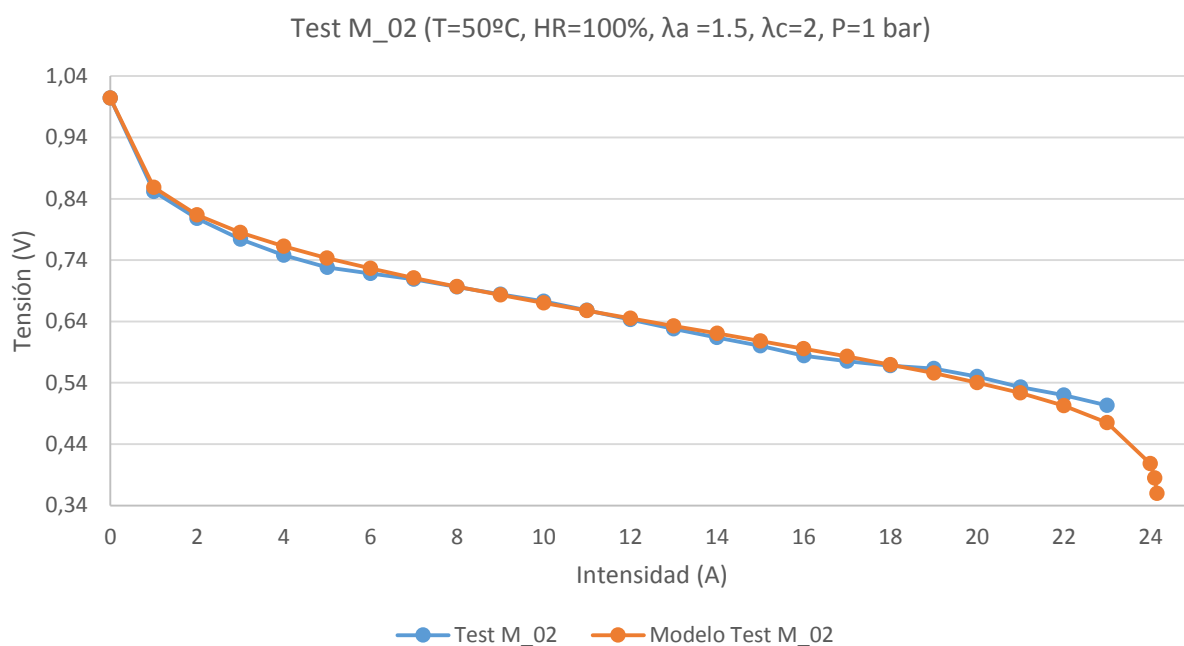


Figura 141. Validación experimental de la curva de polarización del Test M_02

Test M_02	I (A)	V _{Experimental} (V)	V _{Modelo} (V)	Error (%)
	0	1.004	1.004	0.00
	1	0.852	0.859	0.80
	2	0.808	0.814	0.72
	3	0.774	0.785	1.40
	4	0.748	0.762	1.91
	5	0.728	0.743	2.10
	6	0.718	0.727	1.18
	7	0.709	0.711	0.30
	8	0.696	0.697	0.11
	9	0.684	0.683	0.12
	10	0.673	0.670	0.43
	11	0.658	0.657	0.09
	12	0.643	0.645	0.31
	13	0.628	0.633	0.75

	14	0.614	0.621	1.06
	15	0.6	0.608	1.37
	16	0.584	0.596	2.00
	17	0.575	0.583	1.37
	18	0.568	0.570	0.28
	19	0.563	0.556	1.31
	20	0.55	0.540	1.75
	21	0.533	0.523	1.82
	22	0.52	0.503	3.31
	23	0.503	0.475	5.63
	24		0.408	
	24.1		0.385	
	24.15		0.360	
Error Curva Polarización (%)				1.25

Tabla 78. Valores obtenidos durante la experimentación y mediante el modelo del Test M_02

Validación del Test M_03

Los resultados de la validación experimental de la curva de polarización se muestran en la Figura 142 y en Tabla 79.

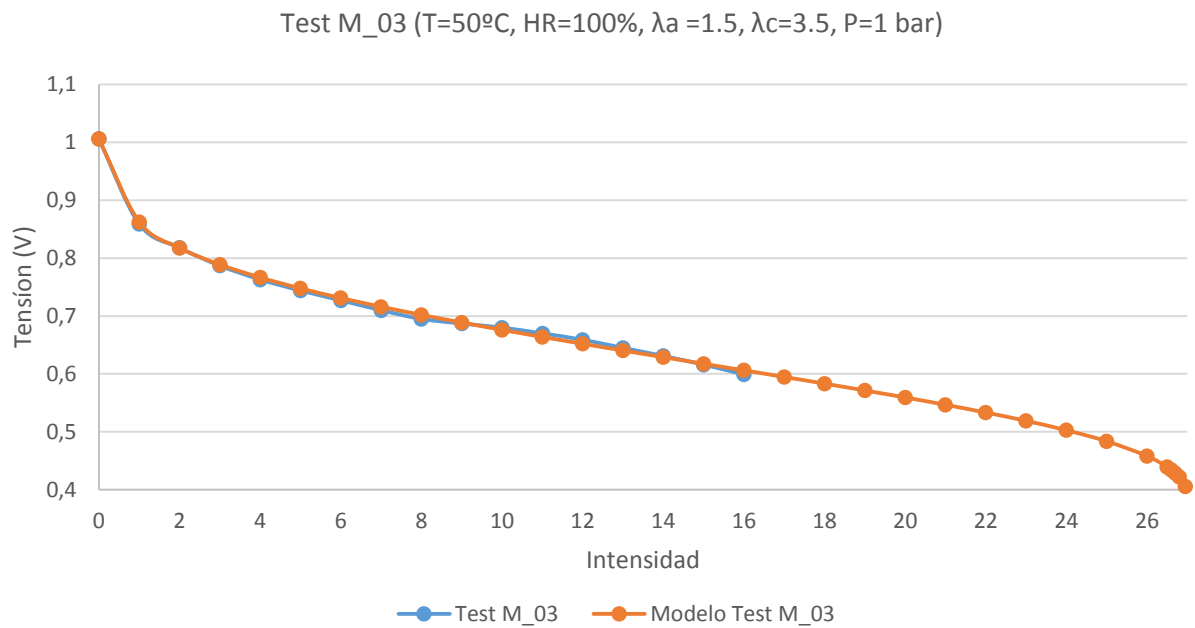


Figura 142. Validación experimental de la curva de polarización del Test M_03

Test M_03	I (A)	V _{Experimental} (V)	V _{Modelo} (V)	Error (%)
	0	1.006	1.006	0.00
	1	0.859	0.863	0.41
	2	0.818	0.818	0.04
	3	0.787	0.789	0.24
	4	0.763	0.767	0.47
	5	0.744	0.748	0.51

	6	0.727	0.731	0.58
	7	0.71	0.716	0.86
	8	0.695	0.702	1.01
	9	0.687	0.689	0.26
	10	0.68	0.676	0.57
	11	0.67	0.664	0.91
	12	0.659	0.652	1.06
	13	0.645	0.640	0.71
	14	0.631	0.629	0.33
	15	0.616	0.618	0.24
	16	0.599	0.606	1.20
	17		0.595	
	18		0.583	
	19		0.571	
	20		0.559	
	21		0.547	
	22		0.533	
	23		0.519	
	24		0.503	
	25		0.484	
	26		0.4582	
	26.5		0.4394	
	26.6		0.4345	
	26.7		0.4288	
	26.8		0.422	
	26.95		0.4054	
Error Curva Polarización (%)				0.55

Tabla 79. Valores obtenidos durante la experimentación y mediante el modelo del Test M_03

Validación del Test M_04 y M_05

La validación experimental del Test M_04 y Test M_05 no se ha realizado debido a que se descartaron ambas curvas de polarización.

Validación del Test M_06

Los resultados de la validación experimental de la curva de polarización se muestran en la Figura 143 y en Tabla 80.

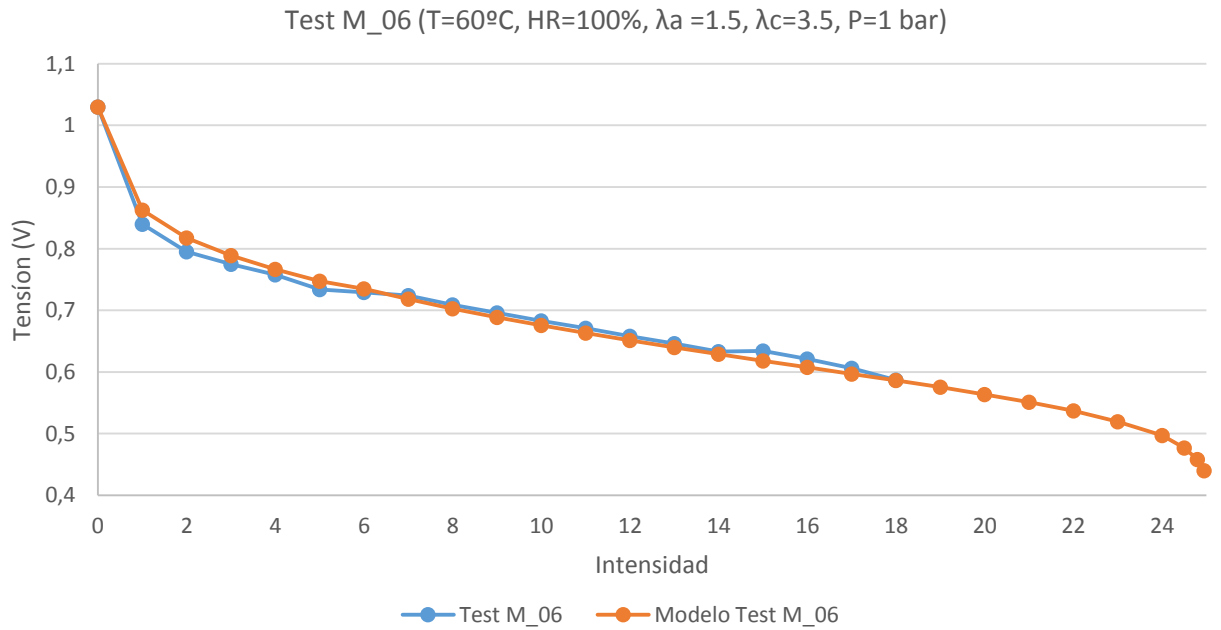


Figura 143. Validación experimental de la curva de polarización del Test M_06

Test M_06	I (A)	V _{Experimental} (V)	V _{Modelo} (V)	Error (%)
	0	1.03	1.030	0.00
	1	0.84	0.863	2.68
	2	0.795	0.818	2.84
	3	0.775	0.789	1.78
	4	0.758	0.766	1.11
	5	0.734	0.748	1.84
	6	0.729	0.735	0.82
	7	0.724	0.718	0.80
	8	0.709	0.703	0.86
	9	0.696	0.689	1.05
	10	0.683	0.676	1.10
	11	0.671	0.663	1.19
	12	0.658	0.651	1.03
	13	0.646	0.640	0.96
	14	0.633	0.629	0.66
	15	0.634	0.618	2.51
	16	0.621	0.608	2.17
	17	0.606	0.597	1.50
	18	0.587	0.586	0.12
	19		0.575	
	20		0.564	
	21		0.551	
	22		0.537	
	23		0.520	
	24		0.497	
	24.5		0.477	
	24.8		0.4581	
	24.95		0.4398	
Error Curva Polarización (%)				1.3

Tabla 80. Valores obtenidos durante la experimentación y mediante el modelo del Test M_06

Validación del Test M_07

Los resultados de la validación experimental de la curva de polarización se muestran en la Figura 144 y en Tabla 81.

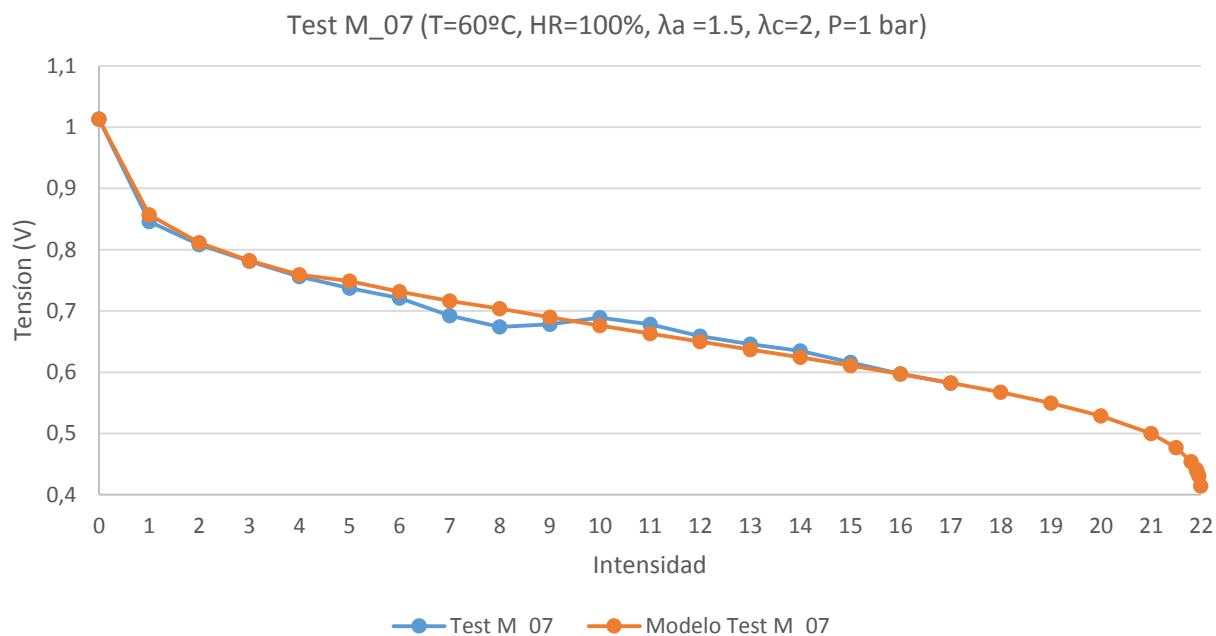


Figura 144. Validación experimental de la curva de polarización del Test M_07

Test M_07	I (A)	V _{Experimental} (V)	V _{Modelo} (V)	Error (%)
	0	1.013	1.013	0.00
	1	0.846	0.8569	1.29
	2	0.808	0.8114	0.42
	3	0.781	0.782	0.13
	4	0.756	0.7593	0.44
	5	0.737	0.7485	1.56
	6	0.721	0.7315	1.46
	7	0.692	0.7163	3.51
	8	0.674	0.7036	4.39
	9	0.678	0.6896	1.71
	10	0.689	0.6761	1.87
	11	0.678	0.663	2.21
	12	0.659	0.6501	1.35
	13	0.646	0.6371	1.38
	14	0.635	0.6241	1.72
	15	0.616	0.6109	0.83
	16	0.597	0.5972	0.03
	17	0.582	0.5827	0.12
	18		0.5671	
	19		0.5496	
	20		0.5287	
	21		0.4999	
	21.5		0.4772	

	21.8		0.4542	
	21.9		0.4413	
	21.92		0.4378	
	21.95		0.4312	
	21.99		0.414	
Error Curva Polarización (%)			1.35	

Tabla 81. Valores obtenidos durante la experimentación y mediante el modelo del Test M_07

Validación experimental del Test M_08, M_09, M_10 y M_11

Los resultados obtenidos de la validación experimental para los datos utilizados de PSI se muestran en la Tabla 82. El máximo error cometido en la tensión es de 1.54 % mientras que para el caso del agua acumulada en GDL +MEA es de 2.44 %.

Test	V_{cell exp}(V)	V_{cell modelo} (V)	Error (%)	W_{GDL+Mem exp}(g)	W_{GDL+MEM Modelo}(g)	Error (%)
Test M_08	0.622	0.6261	0.659	0.342	0.35	2.441
Test M_09	0.659	0.6656	1.002	0.499	0.493	1.155
Test M_10	0.667	0.6759	1.334	0.602	0.5996	0.461
Test M_11	0.688	0.6774	1.541	0.590	0.5921	0.356

Tabla 82. Resultados validación experimental de la tensión y cantidad de agua acumulada en GDL+MEA

11.5.2 Validación experimental del stack formado por tres celdas

Validación experimental del Test S3_01

Los resultados de la validación experimental de la curva de polarización del Test S3_01 se muestran en la Figura 145 y en la Tabla 83.

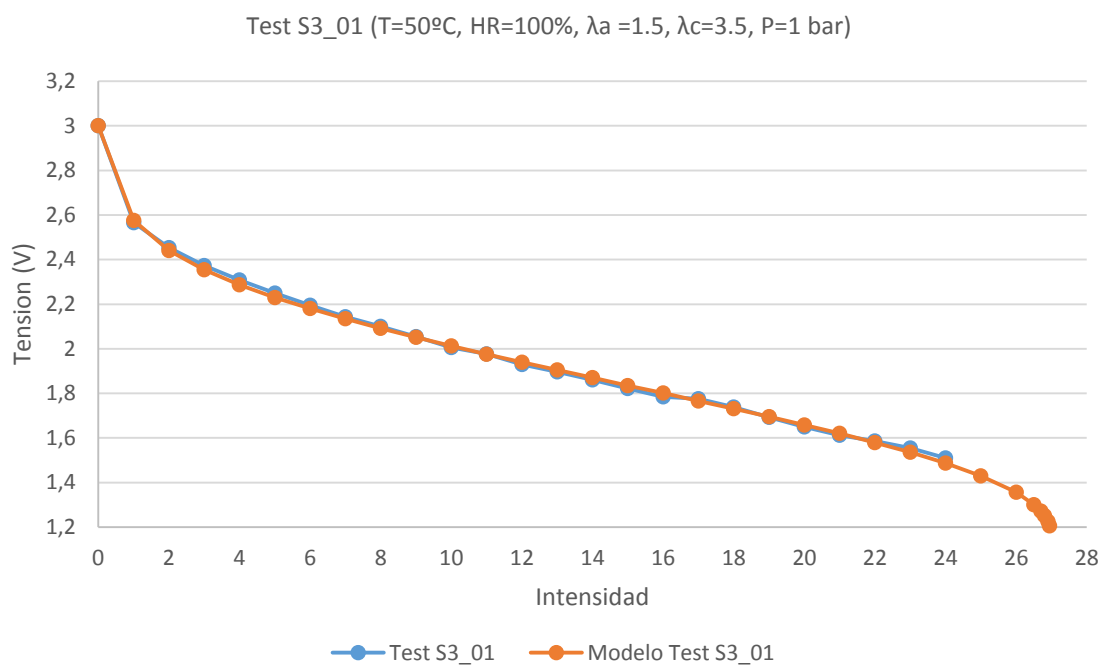


Figura 145. Validación experimental de la curva de polarización del Test S3_01

Test S3_01	I (A)	V _{Experimental} (V)	V _{Modelo} (V)	Error (%)
	0	3	3	0.00
	1	2.565	2.575	0.39
	2	2.454	2.441	0.53
	3	2.373	2.354	0.81
	4	2.308	2.287	0.92
	5	2.25	2.23	0.90
	6	2.195	2.18	0.69
	7	2.143	2.134	0.42
	8	2.1	2.092	0.38
	9	2.055	2.052	0.15
	10	2.006	2.013	0.35
	11	1.977	1.976	0.05
	12	1.93	1.94	0.52
	13	1.897	1.905	0.42
	14	1.86	1.87	0.53
	15	1.822	1.835	0.71
	16	1.784	1.801	0.94
	17	1.776	1.766	0.57
	18	1.738	1.731	0.40
	19	1.693	1.695	0.12
	20	1.65	1.658	0.48
	21	1.612	1.62	0.49

	22	1.586	1.579	0.44
	23	1.554	1.536	1.17
	24	1.51	1.487	1.55
	25		1.43	
	26		1.356	
	26.5		1.301	
	26.7		1.271	
	26.8		1.252	
	26.9		1.226	
	26.95		1.205	
Error Curva Polarización (%)				0.55

Tabla 83. Valores obtenidos durante la experimentación y mediante el modelo del Test S3_06

Validación experimental del Test S3_02

Los resultados de la validación experimental de la curva de polarización del Test S3_02 se muestran en la Figura 146 y en la Tabla 84.

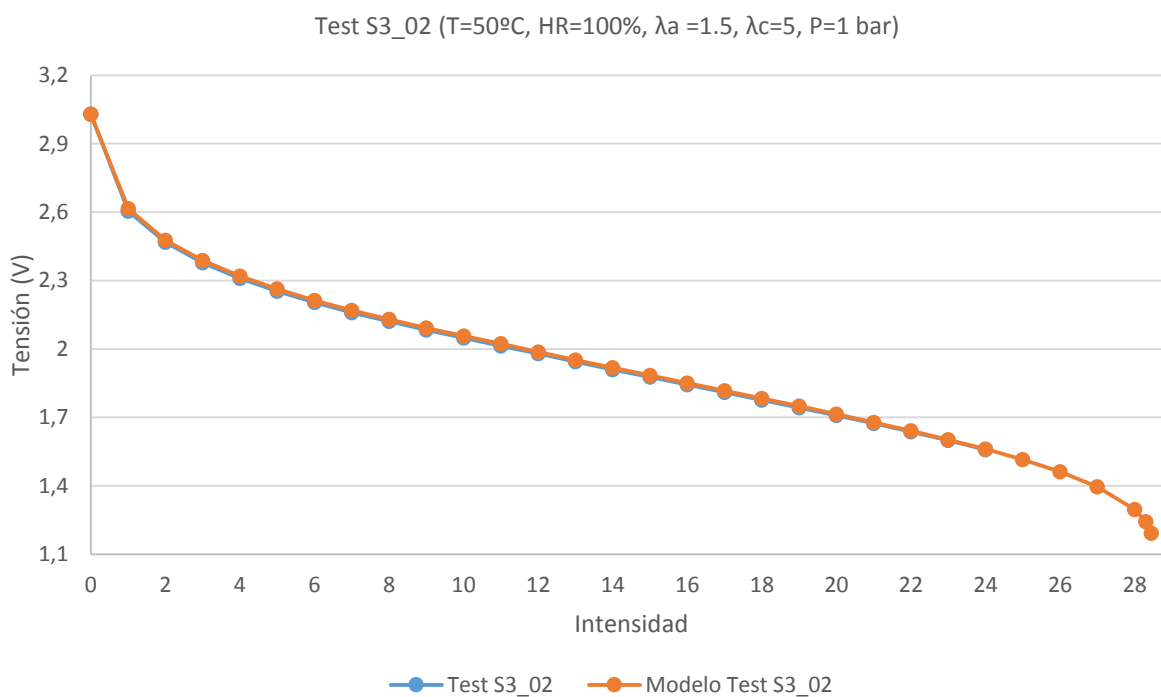


Figura 146. Validación experimental de la curva de polarización del Test S3_02

Test S3_02	I (A)	V _{Experimental} (V)	V _{Modelo} (V)	Error (%)
	0	3.03	3.03	0.00
	1	2.605	2.615	0.38
	2	2.468	2.477	0.36
	3	2.379	2.388	0.38
	4	2.31	2.32	0.43
	5	2.253	2.263	0.44
	6	2.204	2.213	0.41

	7	2.16	2.169	0.41
	8	2.121	2.13	0.42
	9	2.083	2.092	0.43
	10	2.049	2.057	0.39
	11	2.014	2.023	0.44
	12	1.979	1.987	0.40
	13	1.944	1.952	0.41
	14	1.91	1.918	0.42
	15	1.877	1.884	0.37
	16	1.843	1.851	0.43
	17	1.81	1.817	0.39
	18	1.776	1.783	0.39
	19	1.743	1.749	0.34
	20	1.708	1.714	0.35
	21	1.673	1.678	0.30
	22	1.637	1.641	0.24
	23	1.599	1.602	0.19
	24	1.558	1.561	0.19
	25	1.514	1.515	0.00
	26	1.464	1.462	0.38
	27		1.396	
	28		1.296	
	28.3		1.243	
	28.45		1.192	
Error Curva Polarización (%)				0.35

Tabla 84. Valores obtenidos durante la experimentación y mediante el modelo del Test S3_02

Validación experimental del Test S3_03

El Test S3_03 fue descartado debido a las oscilaciones producidas en la tensión por lo que la validación experimental del Test S3_03 no se pudo realizar.

Validación experimental del Test S3_04

Los resultados de la validación experimental de la curva de polarización del Test S3_04 se muestran en la Figura 147 y en la Tabla 85.

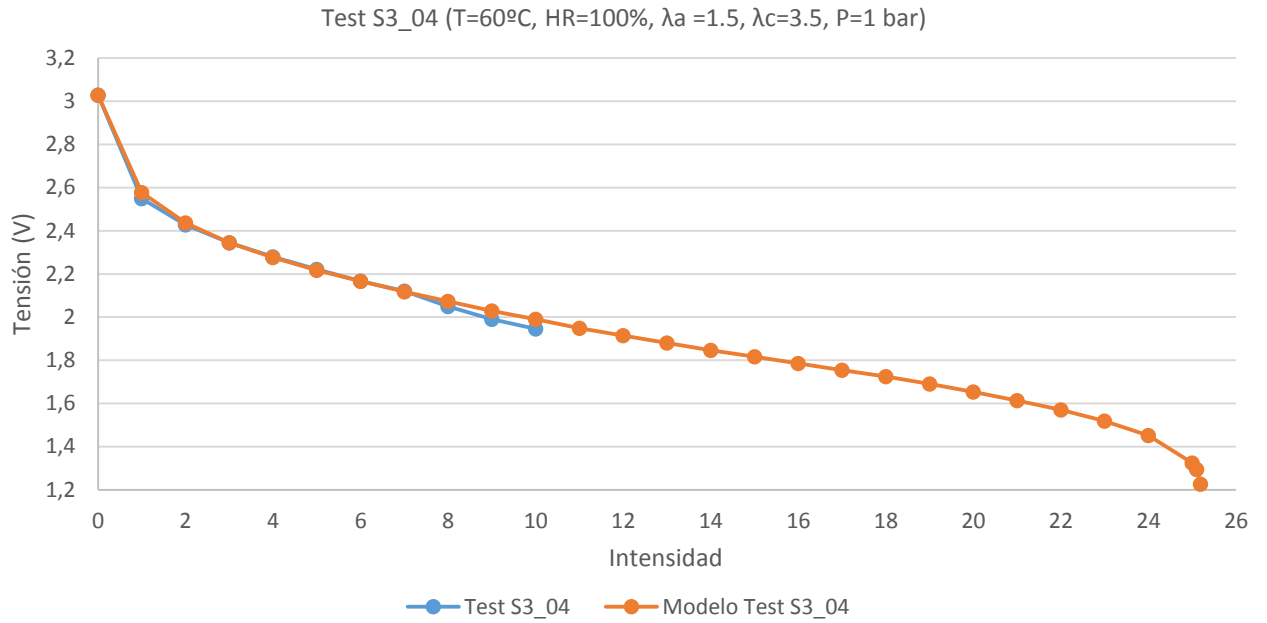


Figura 147. Validación experimental de la curva de polarización del Test S3_04

Test S3_04	I (A)	V _{Experimental} (V)	V _{Modelo} (V)	Error (%)
	0	3.028	3.028	0.00
	1	2.549	2.577	1.09
	2	2.428	2.436	0.33
	3	2.345	2.345	0.00
	4	2.279	2.277	0.09
	5	2.221	2.217	0.18
	6	2.167	2.166	0.05
	7	2.12	2.117	0.14
	8	2.049	2.073	1.16
	9	1.99	2.029	1.92
	10	1.946	1.99	2.21
	11		1.949	
	12		1.914	
	13		1.88	
	14		1.847	
	15		1.816	
	16		1.785	
	17		1.754	
	18		1.725	
	19		1.69	
	20		1.653	
	21		1.614	
	22		1.57	
	23		1.518	
	24		1.452	
	25		1.324	
	25.1		1.295	
	25.19		1.227	
Error Curva Polarización (%)				0.35

Tabla 85. Valores obtenidos durante la experimentación y mediante el modelo del Test S3_04

Validación experimental del Test S3_05

Los resultados de la validación experimental de la curva de polarización del Test S3_05 se muestran en la Figura 148 y en la Tabla 86.

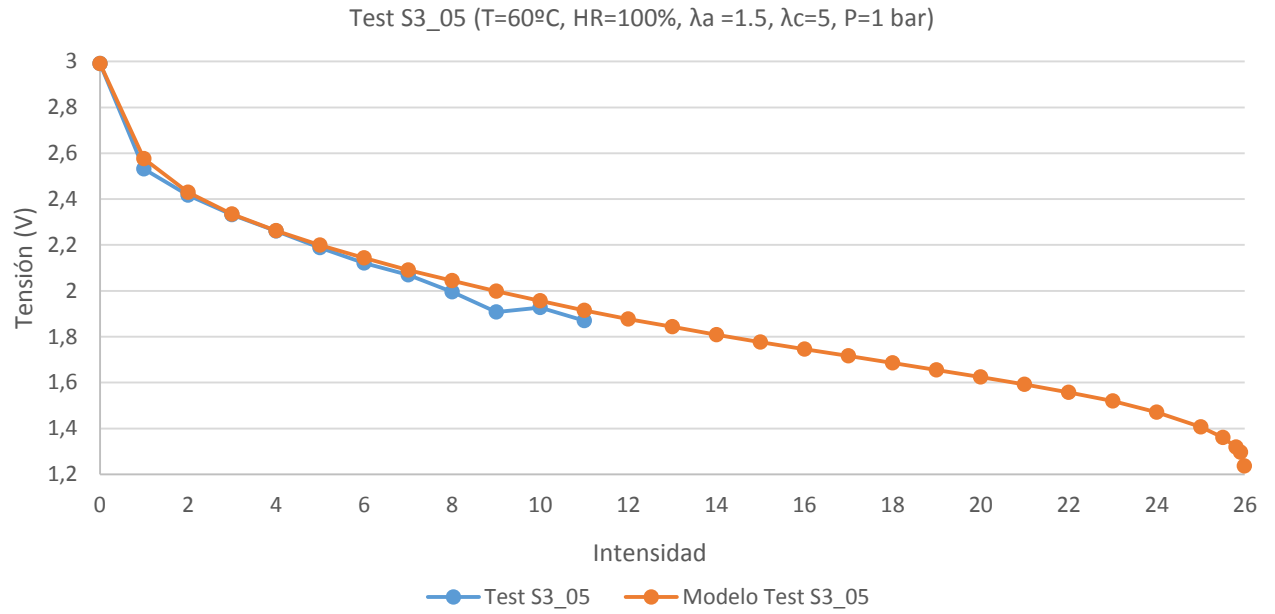


Figura 148. Validación experimental de la curva de polarización del Test S3_05

Test S3_05	I (A)	V _{Experimental} (V)	V _{Modelo} (V)	Error (%)
	0	2.99	2.99	0.00
	1	2.532	2.576	1.71
	2	2.417	2.43	0.53
	3	2.332	2.335	0.13
	4	2.26	2.262	0.09
	5	2.188	2.199	0.50
	6	2.121	2.144	1.07
	7	2.07	2.091	1.00
	8	1.996	2.045	2.40
	9	1.907	1.998	4.55
	10	1.927	1.957	1.53
	11	1.87	1.914	2.30
	12		1.877	
	13		1.843	
	14		1.809	
	15		1.777	
	16		1.746	
	17		1.716	
	18		1.686	
	19		1.655	
	20		1.624	
	21		1.592	
	22		1.557	
	23		1.52	
	24		1.471	
	25		1.407	

	25.8		1.319	
	25.99		1.237	
Error Curva Polarización (%)				1.32

Tabla 86. Valores obtenidos durante la experimentación y mediante el modelo del Test S3_05

Validación experimental del Test S3_06

Los resultados de la validación experimental de la curva de polarización del Test S3_06 se muestran en la Figura 149 y en la Tabla 87.

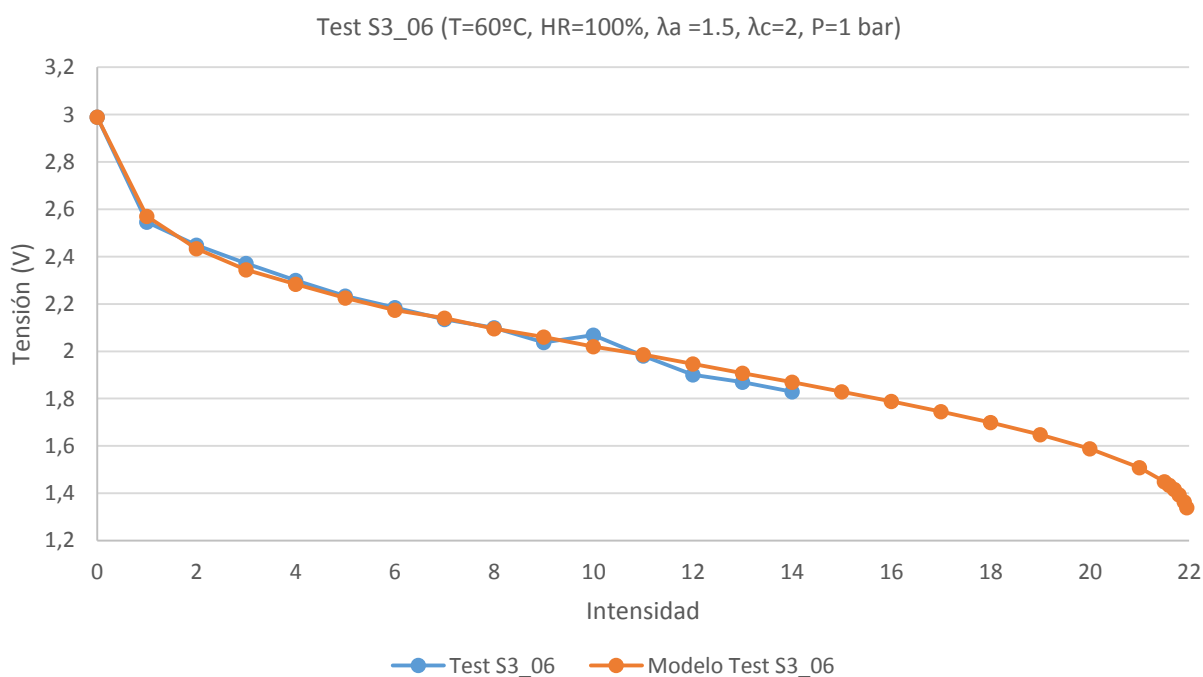


Figura 149. Validación experimental de la curva de polarización del Test S3_06

Test S3_06	I (A)	V _{Experimental} (V)	V _{Modelo} (V)	Error (%)
	0	2.99	2.99	0.00
	1	2.532	2.546	0.93
	2	2.417	2.448	0.58
	3	2.332	2.372	1.15
	4	2.26	2.3	0.70
	5	2.188	2.234	0.40
	6	2.121	2.1845	0.48
	7	2.07	2.135	0.23
	8	1.996	2.1	0.19
	9	1.907	2.037	1.12
	10	1.927	2.068	2.38
	11	1.87	1.98	0.30
	12		1.9	2.41
	13		1.87	1.99
	14		1.829	2.14
	15		1.829	

	16		1.788	
	17		1.745	
	18		1.699	
	19		1.648	
	20		1.588	
	21		1.508	
	21.5		1.449	
	21.7		1.416	
	21.9		1.363	
	21.95		1.339	
Error Curva Polarización (%)				1

Tabla 87. Valores obtenidos durante la experimentación y mediante el modelo del Test S3_06

11.5.3 Validación experimental del stack formado por cinco celdas

Validación experimental del Test S5_01

Los resultados de la validación experimental de la curva de polarización del Test S5_01 se muestran en la Figura 150 y en la Tabla 88.

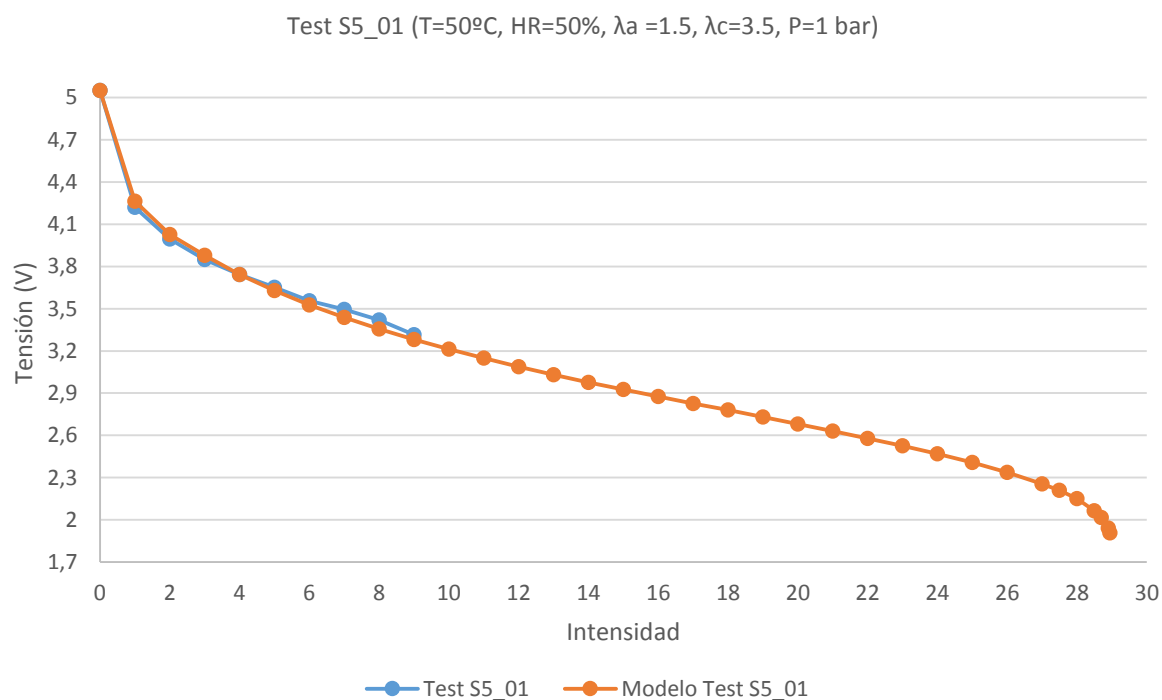


Figura 150. Validación experimental de la curva de polarización del Test S5_01

Test S5_01	I (A)	V _{Experimental} (V)	V _{Modelo} (V)	Error (%)
	0	5.051	5.051	0.00
	1	4.221	4.264	1.01
	2	3.996	4.026	0.75
	3	3.85	3.88	0.77
	4	3.742	3.743	0.03
	5	3.652	3.628	0.66
	6	3.557	3.527	0.85
	7	3.495	3.438	1.66
	8	3.419	3.356	1.88
	9	3.315	3.281	1.04
	10		3.212	
	11		3.148	
	12		3.088	
	13		3.031	
	14		2.977	
	15		2.925	
	16		2.875	
	17		2.827	
	18		2.781	
	19		2.731	

	20		2.68	
	21		2.63	
	22		2.578	
	23		2.525	
	24		2.468	
	25		2.407	
	26		2.338	
	27		2.255	
	27.5		2.209	
	28		2.15	
	28.5		2.064	
	28.7		2.016	
	28.9		1.942	
	28.95		1.907	
Error Curva Polarización (%)			0.86	

Tabla 88. Valores obtenidos durante la experimentación y mediante el modelo del Test S5_01

Validación experimental del Test S5_02

Los resultados de la validación experimental de la curva de polarización del Test S5_02 se muestran en la Figura 151 y en la Tabla 89.

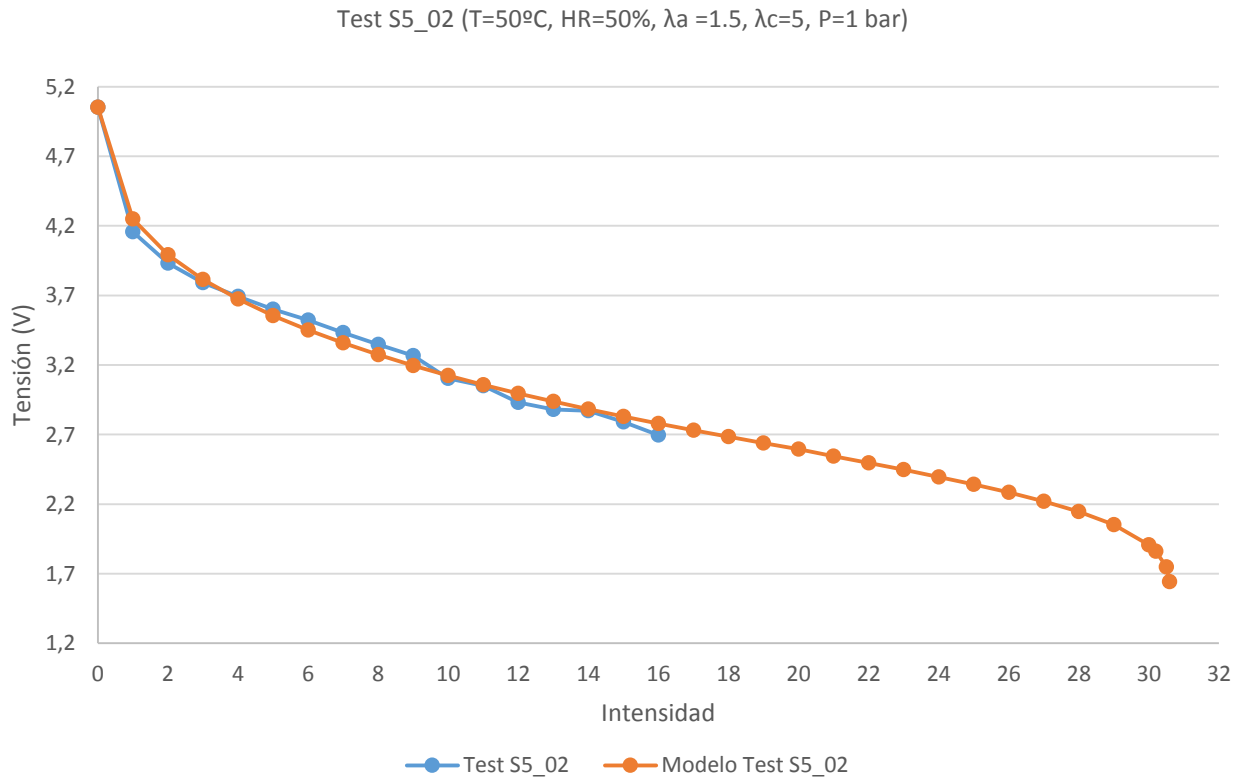


Figura 151. Validación experimental de la curva de polarización del Test S5_02

Test S5_02	I (A)	V _{Experimental} (V)	V _{Modelo} (V)	Error (%)
	0	5.051	5.051	0.00
	1	4.157	4.25	2.19
	2	3.932	3.991	1.48
	3	3.791	3.815	0.63
	4	3.6914	3.674	0.47
	5	3.601	3.555	1.29
	6	3.521	3.451	2.03
	7	3.433	3.358	2.23
	8	3.348	3.273	2.29
	9	3.267	3.196	2.22
	10	3.103	3.124	0.67
	11	3.05	3.058	0.26
	12	2.93	2.996	2.20
	13	2.881	2.937	1.91
	14	2.87	2.882	0.42
	15	2.79	2.829	1.38
	16	2.695	2.779	3.02
	17		2.731	
	18		2.684	
	19		2.638	
	20		2.594	
	21		2.545	
	22		2.496	
	23		2.447	
	24		2.395	
	25		2.341	
	26		2.284	
	27		2.22	
	28		2.146	
	29		2.052	
	30		1.907	
	30.2		1.861	
	30.5		1.749	
	30.59		1.642	
Error Curva Polarización (%)				1.54

Tabla 89. Valores obtenidos durante la experimentación y mediante el modelo del Test S5_02

Validación experimental del Test S5_03

Los resultados de la validación experimental de la curva de polarización del Test S5_03 se muestran en la Figura 152 y en la Tabla 90.

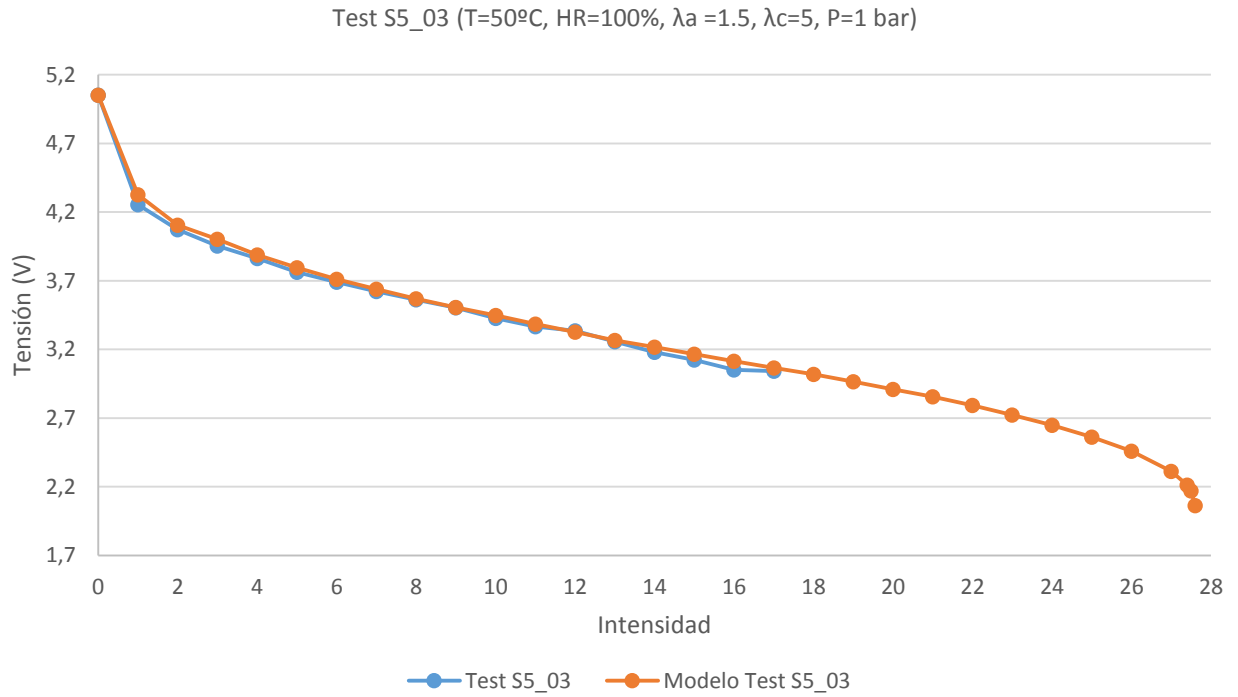


Figura 152. Validación experimental de la curva de polarización del Test S5_03

Test S5_03	I (A)	V _{Experimental} (V)	V _{Modelo} (V)	Error (%)
	0	5.051	5.051	0
	1	4.254	4.327	1.69
	2	4.073	4.105	0.78
	3	3.953	4.003	1.25
	4	3.863	3.889	0.67
	5	3.763	3.794	0.82
	6	3.691	3.712	0.57
	7	3.622	3.638	0.44
	8	3.561	3.569	0.22
	9	3.503	3.507	0.11
	10	3.428	3.448	0.58
	11	3.367	3.386	0.56
	12	3.335	3.326	0.27
	13	3.256	3.267	0.34
	14	3.179	3.217	1.18
	15	3.125	3.165	1.26
	16	3.051	3.115	2.05
	17	3.042	3.065	0.75
	18		3.019	
	19		2.965	
	20		2.909	
	21		2.856	
	22		2.792	
	23		2.723	
	24		2.648	
	25		2.563	
	26		2.46	
	27		2.313	

	27.4		2.213	
	27.5		2.171	
	27.6		2.064	
Error Curva Polarización (%)				0.75

Tabla 90. Valores obtenidos durante la experimentación y mediante el modelo del Test S5_03

Validación experimental del Test S5_04

Los resultados de la validación experimental de la curva de polarización del Test S5_04 se muestran en la Figura 153 y en la Tabla 91.

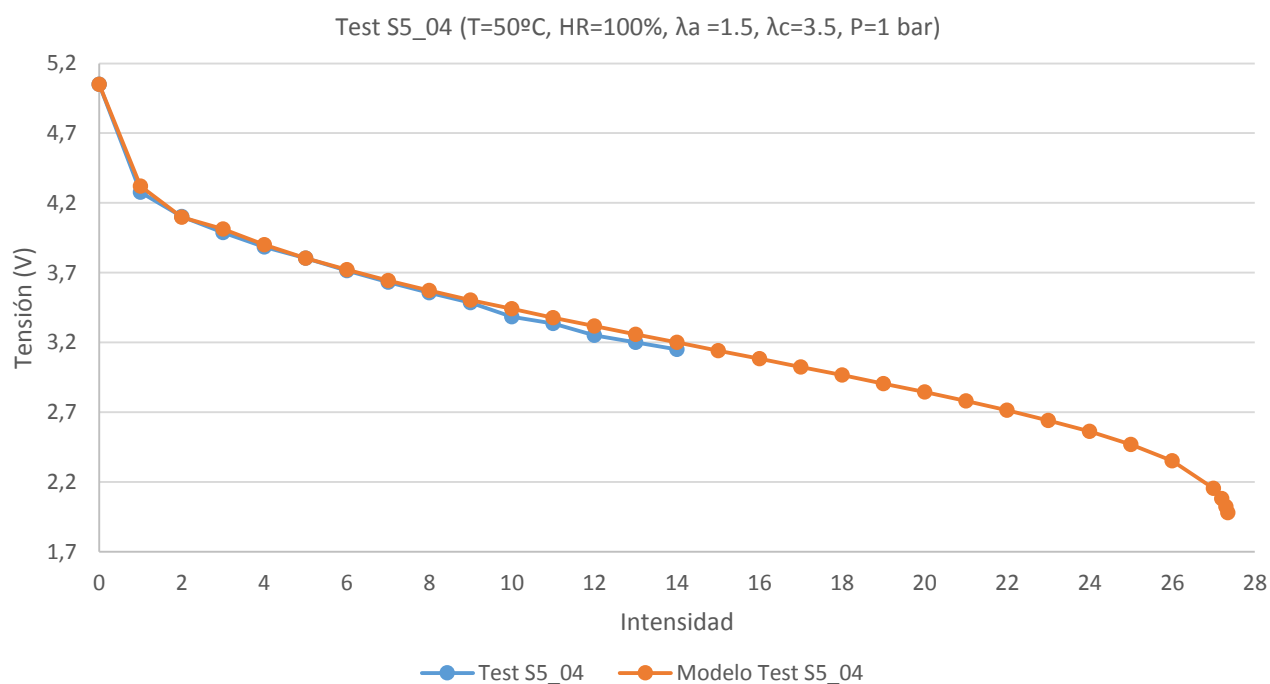


Figura 153. Validación experimental de la curva de polarización del Test S5_04

Test S5_04	I (A)	V _{Experimental} (V)	V _{Modelo} (V)	Error (%)
	0	5.051	5.051	0.00
	1	4.276	4.321	1.04
	2	4.102	4.098	0.10
	3	3.988	4.012	0.60
	4	3.883	3.899	0.41
	5	3.803	3.804	0.03
	6	3.714	3.72	0.16
	7	3.631	3.643	0.33
	8	3.555	3.572	0.48
	9	3.485	3.504	0.54
	10	3.384	3.44	1.63
	11	3.336	3.377	1.21
	12	3.251	3.317	1.99
	13	3.199	3.257	1.78
	14	3.15	3.199	1.53

	15		3.14	
	16		3.082	
	17		3.024	
	18		2.965	
	19		2.905	
	20		2.844	
	21		2.78	
	22		2.713	
	23		2.641	
	24		2.561	
	25		2.469	
	26		2.35	
	27		2.154	
	27.2		2.079	
	27.3		2.023	
	27.35		1.98	
Error Curva Polarización (%)			0.79	

Tabla 91. Valores obtenidos durante la experimentación y mediante el modelo del Test S5_04

Validación experimental del Test S5_05

Los resultados de la validación experimental de la curva de polarización del Test S5_05 se muestran en la Figura 154 y en la Tabla 92.

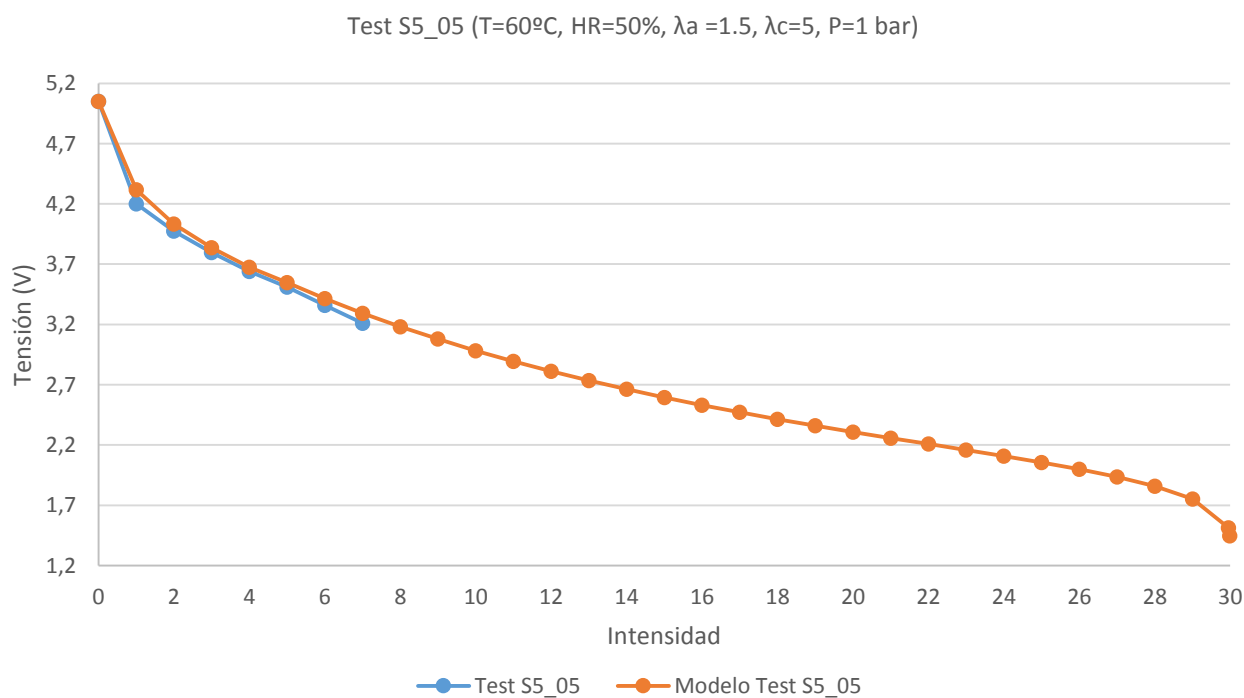


Figura 154. Validación experimental de la curva de polarización del Test S5_05

Test S5_05	I (A)	V _{Experimental} (V)	V _{Modelo} (V)	Error (%)
------------	-------	-------------------------------	-------------------------	-----------

	0	5.051	5.051	0.00
	1	4.2	4.316	2.69
	2	3.974	4.033	1.46
	3	3.797	3.836	1.02
	4	3.64	3.676	0.98
	5	3.51	3.548	1.07
	6	3.36	3.414	1.58
	7	3.21	3.293	2.52
	8		3.182	
	9		3.079	
	10		2.983	
	11		2.894	
	12		2.812	
	13		2.735	
	14		2.662	
	15		2.595	
	16		2.531	
	17		2.471	
	18		2.414	
	19		2.36	
	20		2.308	
	21		2.257	
	22		2.208	
	23		2.158	
	24		2.108	
	25		2.056	
	26		2	
	27		1.936	
	28		1.859	
	29		1.753	
	29.95		1.514	
	29.99		1.446	
Error Curva Polarización (%)				1.4

Tabla 92. Valores obtenidos durante la experimentación y mediante el modelo del Test S5_05

Validación experimental del Test S5_06

El Test S5_06 fue descartado debido a las oscilaciones producidas en la tensión por lo que la validación experimental del Test S5_06 no pudo realizar.

Validación experimental del Test S5_07

Los resultados de la validación experimental de la curva de polarización del Test S5_07 se muestran en la Figura 155 y en la Tabla 93.

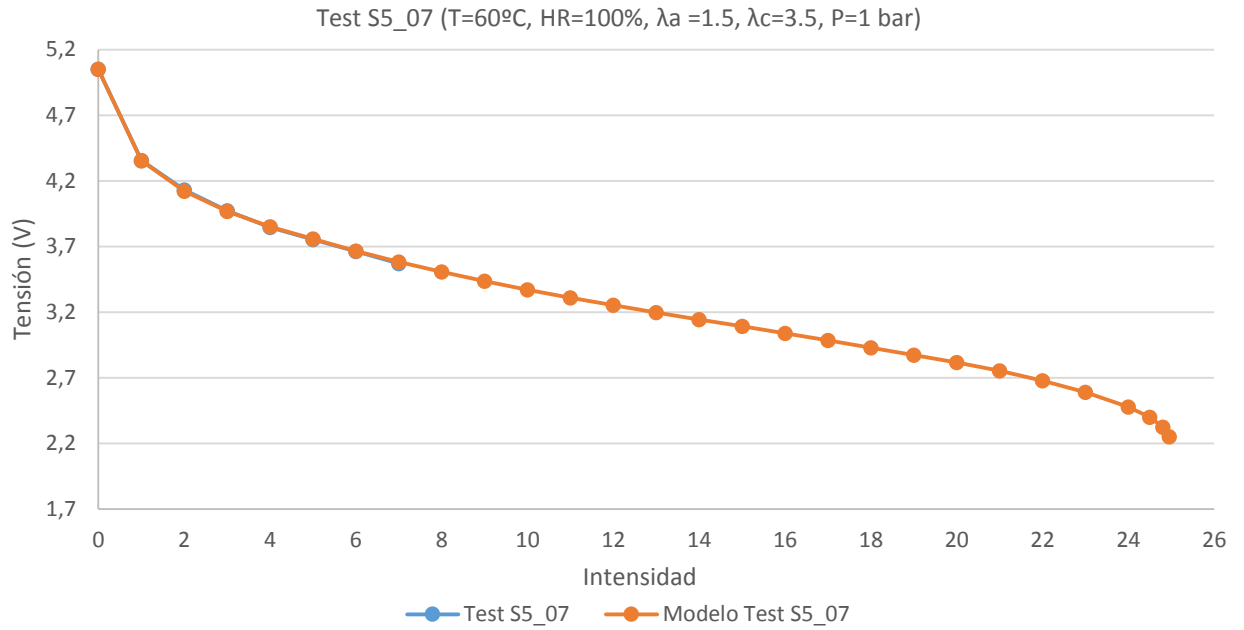


Figura 155. Validación experimental de la curva de polarización del Test S5_07

Test S5_07	I (A)	V _{Experimental} (V)	V _{Modelo} (V)	Error (%)
	0	5.051	5.051	0.00
	1	4.354	4.354	0.02
	2	4.12	4.12	0.27
	3	3.968	3.968	0.10
	4	3.851	3.851	0.16
	5	3.758	3.758	0.16
	6	3.665	3.665	0.05
	7	3.582	3.582	0.34
	8		3.506	
	9		3.436	
	10		3.371	
	11		3.31	
	12		3.252	
	13		3.197	
	14		3.143	
	15		3.093	
	16		3.038	
	17		2.984	
	18		2.929	
	19		2.873	
	20		2.816	
	21		2.753	
	22		2.678	
	23		2.59	
	24		2.478	
	24.5		2.399	
	24.8		2.324	
	24.95		2.25	
Error Curva Polarización (%)				0.15

Tabla 93. Valores obtenidos durante la experimentación y mediante el modelo del Test S5_07

Validación experimental del Test S5_08

Los resultados de la validación experimental de la curva de polarización del Test S5_08 se muestran en la Figura 156 y en la Tabla 94.

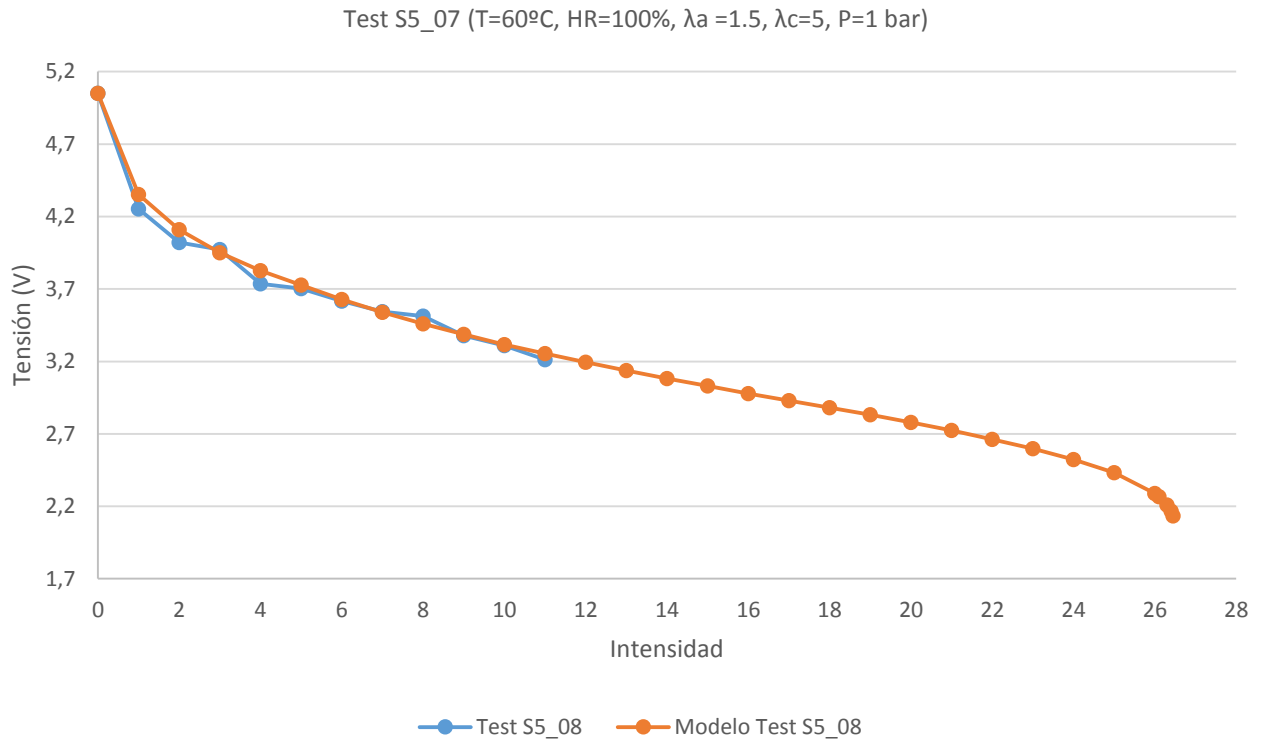


Figura 156. Validación experimental de la curva de polarización del Test S5_08

Test S5_08	I (A)	V _{Experimental} (V)	V _{Modelo} (V)	Error (%)
	0	5.051	5.051	0.00
	1	4.252	4.353	2.32
	2	4.021	4.11	2.17
	3	3.972	3.951	0.53
	4	3.735	3.827	2.40
	5	3.702	3.727	0.67
	6	3.616	3.628	0.33
	7	3.543	3.54	0.08
	8	3.512	3.459	1.53
	9	3.377	3.386	0.27
	10	3.309	3.317	0.24
	11	3.213	3.254	1.26
	12		3.194	
	13		3.137	
	14		3.082	
	15		3.03	
	16		2.979	
	17		2.929	
	18		2.88	
	19		2.833	

	20		2.779	
	21		2.723	
	22		2.663	
	23		2.597	
	24		2.522	
	25		2.433	
	26		2.288	
	26.1		2.266	
	26.3		2.21	
	26.4		2.167	
	26.45		2.133	
Error Curva Polarización (%)				0.98

Tabla 94. Valores obtenidos durante la experimentación y mediante el modelo del Test S5_08

11.5.4 Validación experimental del stack formado por siete celdas

Validación experimental del Test S7_01

Los resultados de la validación experimental de la curva de polarización del Test S7_01 se muestran en la Figura 157 y en la Tabla 95.

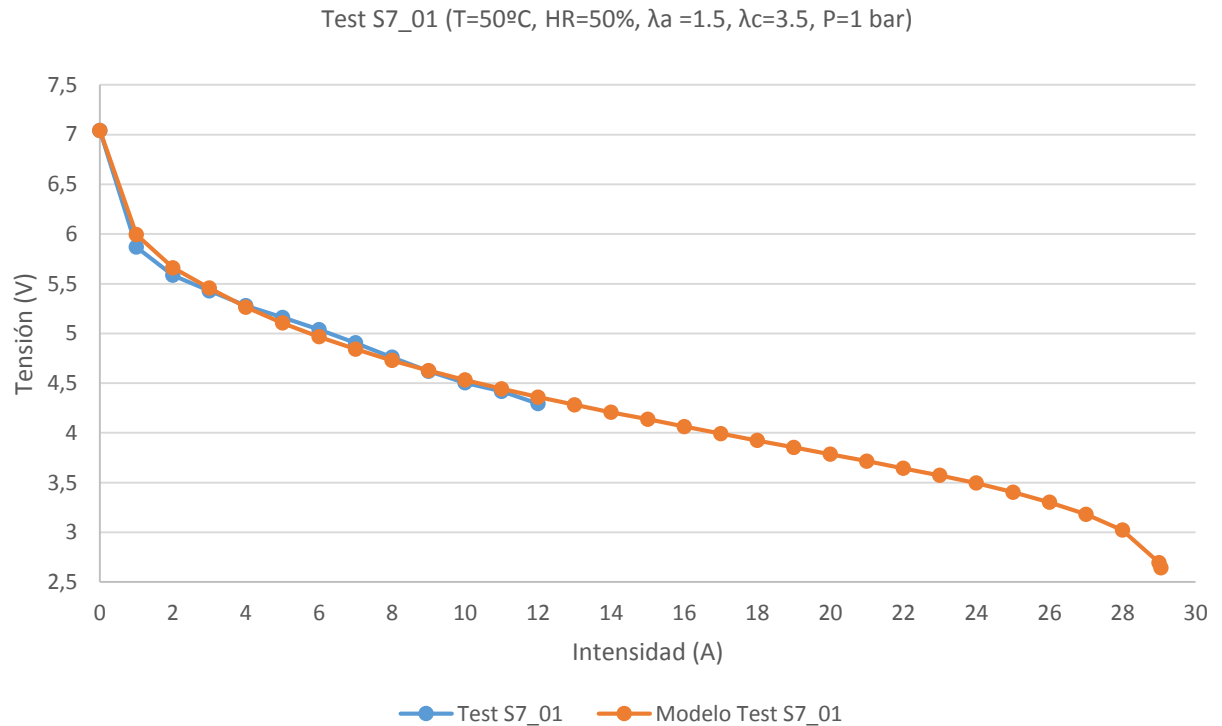


Figura 157. Validación experimental de la curva de polarización del Test S7_01

Test S7_01	I (A)	V _{Experimental} (V)	V _{Modelo} (V)	Error (%)
	0	7.04	7.04	0.00
	1	5.868	5.993	2.09
	2	5.584	5.66	1.34
	3	5.428	5.455	0.49
	4	5.278	5.265	0.25
	5	5.162	5.105	1.12
	6	5.039	4.966	1.47
	7	4.905	4.842	1.30
	8	4.76	4.729	0.66
	9	4.621	4.627	0.13
	10	4.503	4.532	0.64
	11	4.417	4.443	0.59
	12	4.294	4.36	1.51
	13		4.282	
	14		4.207	
	15		4.137	
	16		4.064	
	17		3.993	
	18		3.923	
	19		3.854	

	20		3.785	
	21		3.716	
	22		3.644	
	23		3.573	
	24		3.495	
	25		3.404	
	26		3.303	
	27		3.182	
	28		3.022	
	29		2.695	
	29.05		2.644	
Error Curva Polarización (%)				0.89

Tabla 95. Valores obtenidos durante la experimentación y mediante el modelo del Test S7_01

Validación experimental del Test S7_02

Los resultados de la validación experimental de la curva de polarización del Test S7_02 se muestran en la Figura 158 y en la Tabla 96.

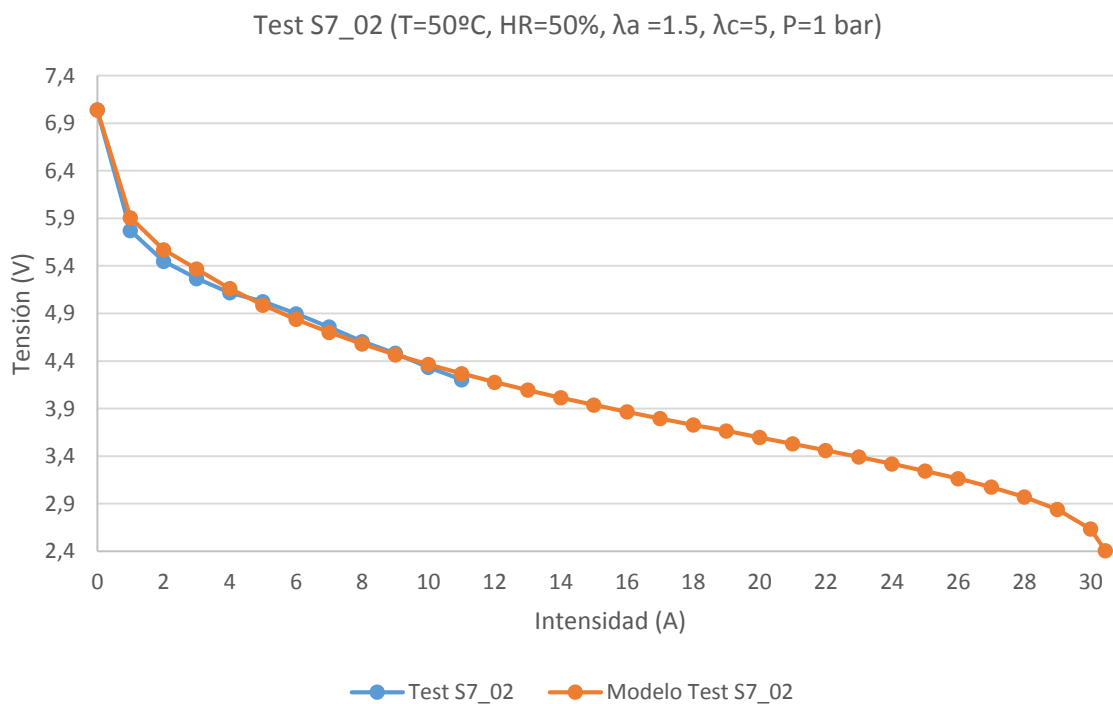


Figura 158. Validación experimental de la curva de polarización del Test S7_02

Test S7_02	I (A)	V _{Experimental} (V)	V _{Modelo} (V)	Error (%)
	0	7.04	7.04	0.00
	1	5.77	5.907	2.32
	2	5.45	5.57	2.15
	3	5.267	5.366	1.84
	4	5.117	5.162	0.87
	5	5.026	4.989	0.74

	6	4.897	4.838	1.22
	7	4.757	4.702	1.17
	8	4.604	4.579	0.55
	9	4.482	4.467	0.34
	10	4.334	4.364	0.69
	11	4.204	4.268	1.50
	12		4.178	
	13		4.094	
	14		4.014	
	15		3.938	
	16		3.866	
	17		3.796	
	18		3.728	
	19		3.666	
	20		3.597	
	21		3.529	
	22		3.46	
	23		3.391	
	24		3.319	
	25		3.244	
	26		3.164	
	27		3.075	
	28		2.971	
	29		2.84	
	30		2.634	
	30.45		2.405	
Error Curva Polarización (%)				1.11

Tabla 96. Valores obtenidos durante la experimentación y mediante el modelo del Test S7_02

Validación experimental del Test S7_03

Los resultados de la validación experimental de la curva de polarización del Test S7_03 se muestran en la Figura 159 y en la Tabla 97.

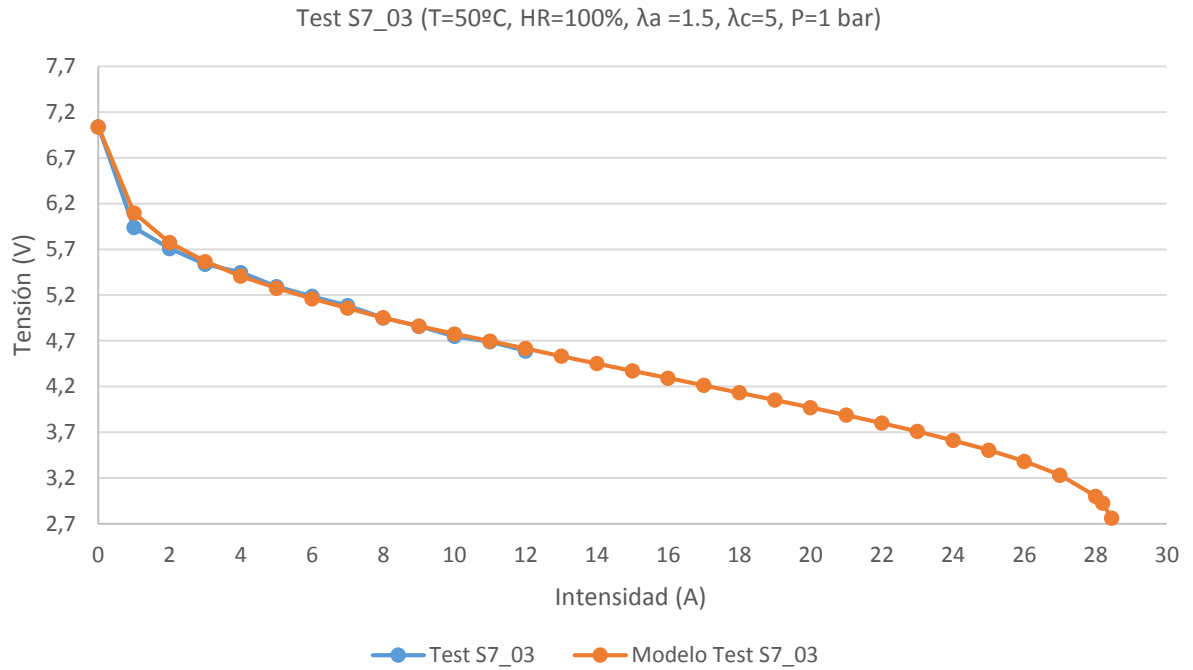


Figura 159. Validación experimental de la curva de polarización del Test S7_03

Test S7_03	I (A)	V _{Experimental} (V)	V _{Modelo} (V)	Error (%)
	0	7.04	7.04	0.00
	1	5.94	6.098	2.59
	2	5.71	5.775	1.13
	3	5.537	5.567	0.54
	4	5.447	5.407	0.74
	5	5.293	5.276	0.32
	6	5.187	5.16	0.52
	7	5.086	5.057	0.57
	8	4.95	4.953	0.06
	9	4.86	4.861	0.02
	10	4.75	4.775	0.52
	11	4.69	4.696	0.13
	12	4.59	4.616	0.56
	13		4.533	
	14		4.452	
	15		4.372	
	16		4.293	
	17		4.213	
	18		4.134	
	19		4.053	
	20		3.971	
	21		3.888	
	22		3.801	
	23		3.71	
	24		3.612	
	25		3.506	
	26		3.383	
	27		3.232	
	28		3.001	

	28.2		2.926	
	28.45		2.761	
Error Curva Polarización (%)				0.59

Tabla 97. Valores obtenidos durante la experimentación y mediante el modelo del Test S7_03

Validación experimental del Test S7_04

Los resultados de la validación experimental de la curva de polarización del Test S7_04 se muestran en la Figura 160 y en la Tabla 98.

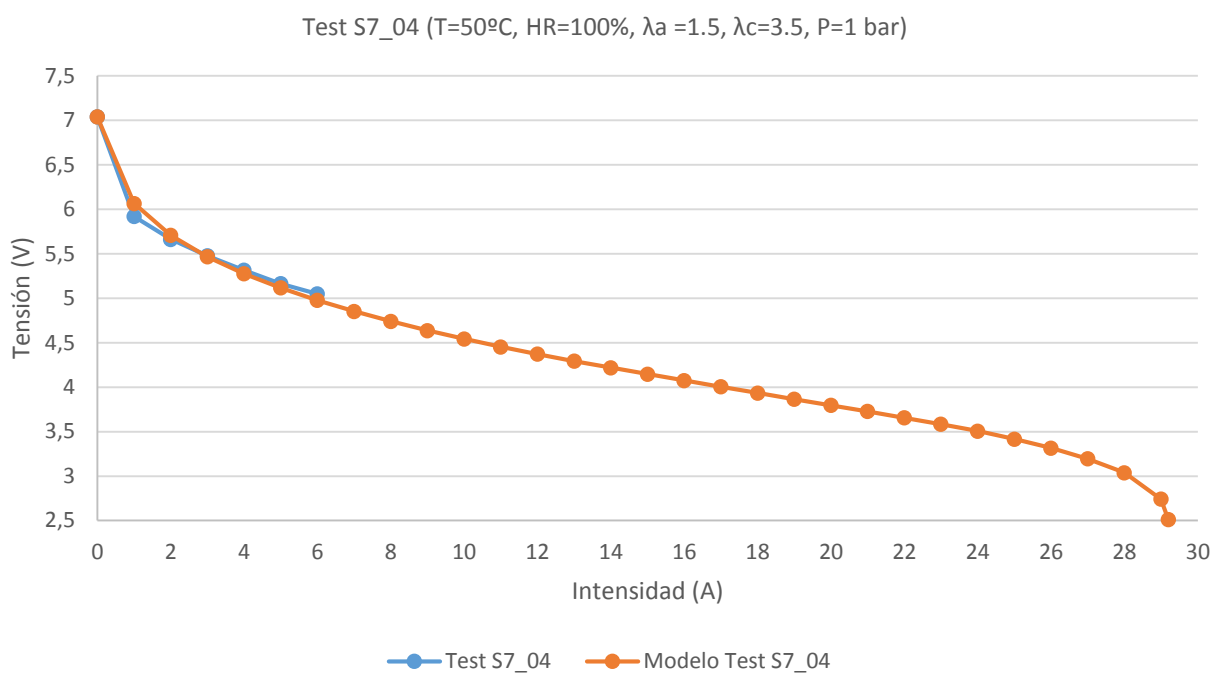


Figura 160. Validación experimental de la curva de polarización del Test S7_04

Test S7_04	I (A)	V _{Experimental} (V)	V _{Modelo} (V)	Error (%)
	0	7.04	7.04	0.00
	1	5.918	6.065	2.42
	2	5.661	5.707	0.81
	3	5.476	5.465	0.20
	4	5.314	5.275	0.74
	5	5.163	5.116	0.92
	6	5.048	4.976	1.45
	7		4.852	
	8		4.74	
	9		4.637	
	10		4.542	
	11		4.453	
	12		4.371	
	13		4.292	
	14		4.218	
	15		4.147	

	16		4.075	
	17		4.004	
	18		3.934	
	19		3.865	
	20		3.796	
	21		3.727	
	22		3.655	
	23		3.584	
	24		3.506	
	25		3.416	
	26		3.315	
	27		3.196	
	28		3.038	
	29		2.742	
	29.2		2.513	
Error Curva Polarización (%)			0.93	

Tabla 98. Valores obtenidos durante la experimentación y mediante el modelo del Test S7_04

Validación experimental del Test S7_05

Los resultados de la validación experimental de la curva de polarización del Test S7_05 se muestran en la Figura 161 y en la Tabla 99.

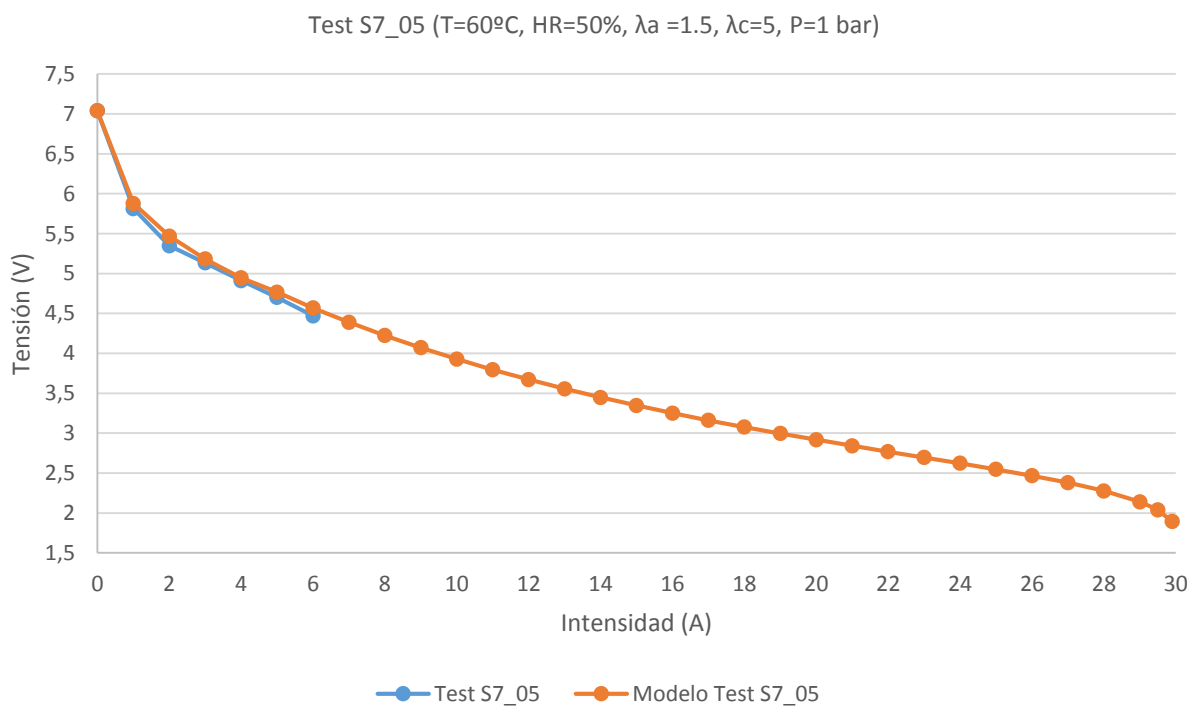


Figura 161. Validación experimental de la curva de polarización del Test S7_05

Test S7_05	I (A)	V _{Experimental} (V)	V _{Modelo} (V)	Error (%)
------------	-------	-------------------------------	-------------------------	-----------

	0	7.04	7.04	0.00
	1	5.814	5.877	1.07
	2	5.349	5.469	2.19
	3	5.133	5.181	0.93
	4	4.912	4.945	0.67
	5	4.7	4.766	1.38
	6	4.47	4.569	2.17
	7		4.389	
	8		4.223	
	9		4.07	
	10		3.928	
	11		3.795	
	12		3.671	
	13		3.556	
	14		3.448	
	15		3.346	
	16		3.251	
	17		3.161	
	18		3.076	
	19		2.995	
	20		2.917	
	21		2.842	
	22		2.768	
	23		2.695	
	24		2.622	
	25		2.547	
	26		2.467	
	27		2.38	
	28		2.276	
	29		2.14	
	29.5		2.04	
	29.9		1.892	
Error Curva Polarización (%)				1.2

Tabla 99. Valores obtenidos durante la experimentación y mediante el modelo del Test S7_05

Validación experimental del Test S7_06

Los resultados de la validación experimental de la curva de polarización del Test S7_06 se muestran en la Figura 162 y en la Tabla 100.

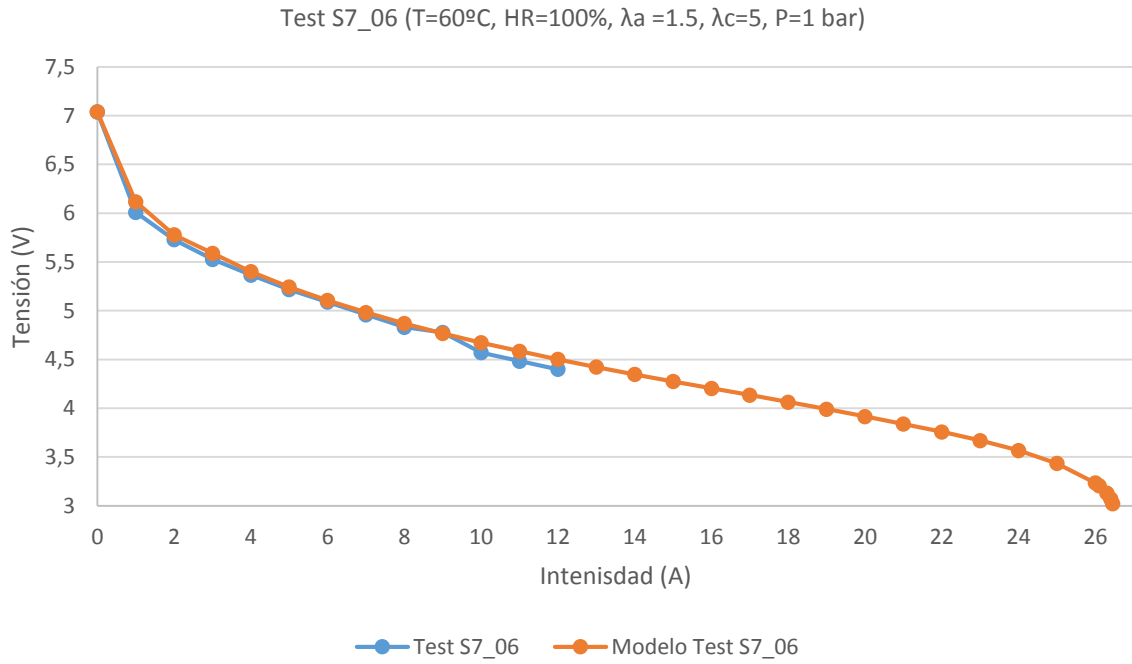


Figura 162. Validación experimental de la curva de polarización del Test S7_06

Test S7_06	I (A)	V _{Experimental} (V)	V _{Modelo} (V)	Error (%)
	0	7.04	7.04	0.00
	1	6.01	6.119	1.78
	2	5.73	5.779	0.85
	3	5.527	5.59	1.13
	4	5.366	5.401	0.65
	5	5.218	5.243	0.48
	6	5.089	5.105	0.31
	7	4.96	4.982	0.44
	8	4.831	4.87	0.80
	9	4.778	4.768	0.21
	10	4.571	4.673	2.18
	11	4.483	4.585	2.22
	12	4.4	4.501	2.24
	13		4.423	
	14		4.347	
	15		4.275	
	16		4.204	
	17		4.136	
	18		4.064	
	19		3.991	
	20		3.916	
	21		3.839	
	22		3.758	
	23		3.67	
	24		3.568	
	25		3.435	
	26		3.235	
	26.1		3.206	
	26.3		3.13	

	26.4		3.071	
	26.45		3.023	
Error Curva Polarización (%)				1.02

Tabla 100. Valores obtenidos durante la experimentación y mediante el modelo del Test S7_06

Validación experimental del Test S7_07

Los resultados de la validación experimental de la curva de polarización del Test S7_07 se muestran en la Figura 163 y en la Tabla 101.

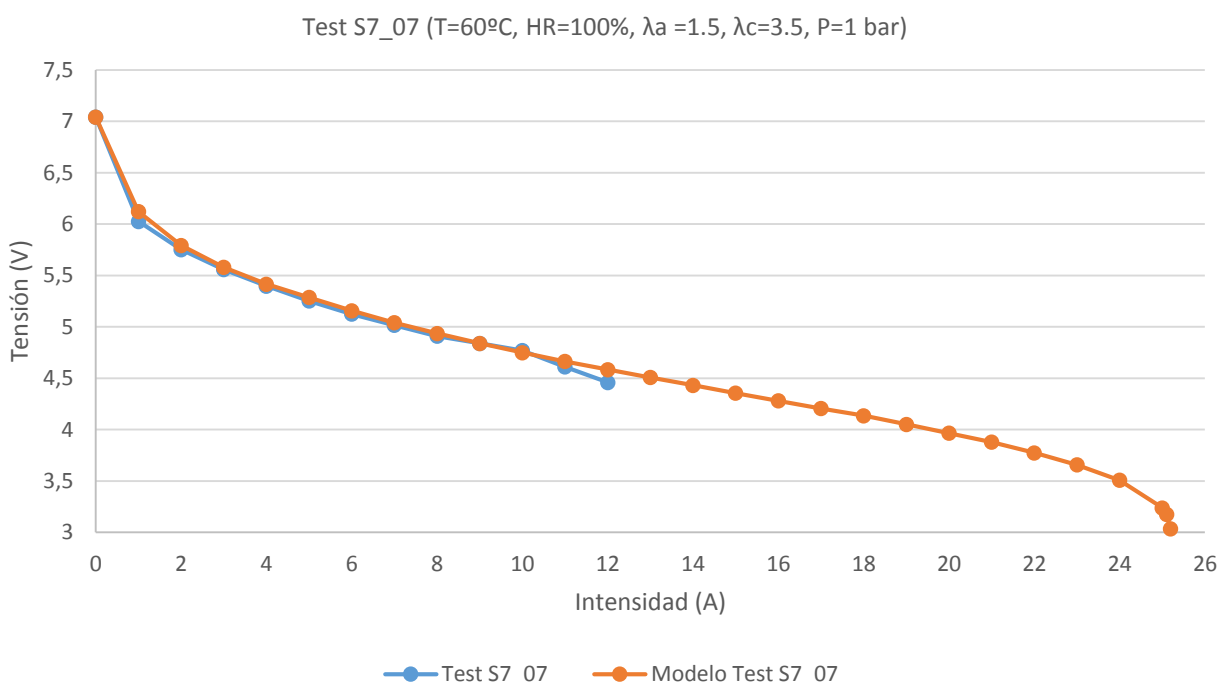


Figura 163. Validación experimental de la curva de polarización del Test S7_07

Test S7_07	I (A)	V _{Experimental} (V)	V _{Modelo} (V)	Error (%)
	0	7.04	7.04	1.57
	1	6.026	6.122	0.71
	2	5.752	5.793	0.39
	3	5.558	5.58	0.35
	4	5.397	5.416	0.66
	5	5.252	5.287	0.62
	6	5.125	5.157	0.50
	7	5.016	5.041	0.53
	8	4.91	4.936	0.02
	9	4.84	4.839	0.44
	10	4.77	4.749	1.16
	11	4.61	4.664	2.71
	12	4.46	4.584	1.57
	13		4.508	
	14		4.431	
	15		4.355	

	16		4.281	
	17		4.206	
	18		4.135	
	19		4.052	
	20		3.966	
	21		3.878	
	22		3.775	
	23		3.657	
	24		3.508	
	25		3.238	
	25.1		3.177	
	25.19		3.035	
Error Curva Polarización (%)				0.74

Tabla 101. Valores obtenidos durante la experimentación y mediante el modelo del Test S7_07

12 Referencias

- [1] I. and Repsol, "Perspectivas de crecimiento de la demanda mundial de energía primaria." [Online]. Available: <http://www.iea.org/>.
- [2] G. a. Florides and P. Christodoulides, "Global warming and carbon dioxide through sciences," *Environ. Int.*, vol. 35, no. 2, pp. 390–401, 2009.
- [3] P. D. Lund, J. Lindgren, J. Mikkola, and J. Salpakari, "Review of energy system flexibility measures to enable high levels of variable renewable electricity," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 45, pp. 785–807, 2015.
- [4] "United States Department of Energy." National Hydrogen Energy Roadmap, 2002.
- [5] D. J. Durbin and C. Malardier-Jugroot, "Review of hydrogen storage techniques for on board vehicle applications," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 38, no. 34, pp. 14595–14617, 2013.
- [6] J. M. Ogden, "Prospects for Building a Hydrogen Energy Infrastructure," *Annual Review of Energy and the Environment*, vol. 24, no. 1. pp. 227–279, 1999.
- [7] A. I. y F. R. Tapia, Elvira, "Estudio al alternativas para la producción de hidrógeno con ciclos termoquímicos y energía solar térmica de alta temperatura." Sevilla, 2012.
- [8] R. Act, "Progress and Accomplishments in Hydrogen and Fuel Cells," *US Dep. Energy*, 2012.
- [9] M. A. González, "El desarrollo y la implantación de las nuevas tecnologías en energía." Ministerios de Economía y competitividad, 2015.
- [10] C. to the E. Parliament, "http://europa.eu/rapid/press-release_IP-14440_en.htm," 2014. .
- [11] R. Luque, "De la I+D+i al mercado: situación y tendencias en hidrógeno y pilas de combustible," 2012.
- [12] M. M. Mench, *Fuel Cell Engines*, vol. 1. United States: John Wiley & Sons, Inc, 2008.
- [13] P. K. Das, X. Li, and Z.-S. Liu, "A three-dimensional agglomerate model for the cathode catalyst layer of PEM fuel cells," *J. Power Sources*, vol. 179, no. 1, pp. 186–199, 2008.
- [14] H. A. Gasteiger, J. E. Panels, and S. G. Yan, "Dependence of PEM fuel cell performance on catalyst loading," *Eighth Ulmer Electrochem. Tage*, vol. 127, no. 1–2, pp. 162–171, Oct. 2004.
- [15] F. Barbir, *PEM Fuel Cells. Theory and Practice*. ELSEVIER, 2005.

- [16] A. I. Paricio, "DESARROLLO Y VALIDACIÓN EXPERIMENTAL DE UN MODELO COMPUTACIONAL DE PILAS DE COMBUSTIBLE TIPO PEM Y SU APLICACIÓN AL ANÁLISIS DE MONOCELAS," 2010.
- [17] J. L. & A. Dicks, *Fuel Cell Systems Explained*, vol. Second. England: WILEY, 2003.
- [18] O. J. Murphy, A. Cisar, and E. Clarke, "Low-cost light weight high power density PEM fuel cell stack," *Electrochim. Acta*, vol. 43, no. 24, pp. 3829–3840, 1998.
- [19] M. A. R. Sadiq Al-Baghdadi, "Three-dimensional computational fluid dynamics model of a tubular-shaped PEM fuel cell," *Renew. Energy*, vol. 33, no. 6, pp. 1334–1345, 2008.
- [20] J. M. Sierra, S. J. Figueroa-Ramírez, S. E. Díaz, J. Vargas, and P. J. Sebastian, "Numerical evaluation of a PEM fuel cell with conventional flow fields adapted to tubular plates," *Int. J. Hydrogen Energy*, no. 0.
- [21] et al K.C.Neyerlin, "Determination of catalyst unique parameters for the oxygen reduction reaction in a PEMFC, ," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 153, pp. A1955–A1963, 2006.
- [22] "Be Upp." [Online]. Available: www.beupp.com.
- [23] "Hyundai IX35 FCEV im Fahrbericht," 2011.
- [24] "Ion Tiger." [Online]. Available: <http://www.naval-technology.com/projects/ion-tiger-uav/>.
- [25] "Submarine U-212." [Online]. Available: http://www.deagel.com/Conventional-Attack-Submarines/U212A_a000455001.aspx.
- [26] C. Y. Wang, "Fundamental models for fuel cell engineering," *Chem. Rev.*, vol. 104, no. 10, pp. 4727–4765, 2004.
- [27] S. Shimpalee, M. Ohashi, J. W. Van Zee, C. Ziegler, C. Stoeckmann, C. Sadeler, and C. Hebling, "Experimental and numerical studies of portable PEMFC stack," *Electrochim. Acta*, vol. 54, no. 10, pp. 2899–2911, Jan. 2009.
- [28] Z. Liu, Z. Mao, C. Wang, W. Zhuge, and Y. Zhang, "Numerical simulation of a mini PEMFC stack," *Spec. issue Incl. Sel. Pap. Present. Int. Work. Molten Carbonate Fuel Cells Relat. Sci. Technol. 2005 together with Regul. Pap.*, vol. 160, no. 2, pp. 1111–1121, Jun. 2006.
- [29] M. Acosta, C. Merten, G. Eigenberger, H. Class, R. Helmig, B. Thoben, and H. Müller-Steinhagen, "Modeling non-isothermal two-phase multicomponent flow in the cathode of PEM fuel cells," *J. Power Sources*, vol. 159, no. 2, pp. 1123–1141, 2006.
- [30] X. Li, L. Cao, Z. Liu, and C. Wang, "Development of a fast empirical design model for PEM stacks," *2008 Int. Hydrog. Forum (HyForum2008), 2008 Int. Hydrog.*, vol. 35, no. 7, pp. 2698–2702, 2010.

- [31] G. Maggio, V. Recupero, and C. Mantegazza, "Modelling of temperature distribution in a solid polymer electrolyte fuel cell stack," *J. Power Sources*, vol. 62, no. 2, pp. 167–174, 1996.
- [32] L. You and H. Liu, "A two-phase flow and transport model for PEM fuel cells," *J. Power Sources*, vol. 155, no. 2, pp. 219–230, 2006.
- [33] C. Siegel, "Review of computational heat and mass transfer modeling in polymer-electrolyte-membrane (PEM) fuel cells," *Energy*, 2008.
- [34] Al-Baghdadi, "PEM FUEL CELL MODELING," in *FUEL CELL RESEARCH TRENDS*, Al-Baghdadi, Ed. New York: Nova Science Publishers, Inc, 2007, pp. 273–379.
- [35] A. Iranzo, M. Muñoz, F. Rosa, and J. Pino, "Numerical model for the performance prediction of a PEM fuel cell. Model results and experimental validation," *Hyceltec 2009 Conf.*, vol. 35, no. 20, pp. 11533–11550, 2010.
- [36] A. Iranzo, M. Muñoz, J. Pino, and F. Rosa, "Update on numerical model for the performance prediction of a PEM Fuel Cell," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 36, no. 15, pp. 9123–9127, 2011.
- [37] A. Iranzo, P. Boillat, and F. Rosa, "Validation of a three dimensional PEM fuel cell CFD model using local liquid water distributions measured with neutron imaging," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 13, pp. 7089–7099, 2014.
- [38] B. R. Sivertsen and N. Djilali, "CFD-based modelling of proton exchange membrane fuel cells," *J. Power Sources*, vol. 141, no. 1, pp. 65–78, 2005.
- [39] A. D. Le and B. Zhou, "A general model of proton exchange membrane fuel cell," *J. Power Sources*, vol. 182, no. 1, pp. 197–222, 2008.
- [40] C. M. Baca, R. Travis, and M. Bang, "Three-dimensional, single-phase, non-isothermal CFD model of a PEM fuel cell," *J. Power Sources*, vol. 178, no. 1, pp. 269–281, 2008.
- [41] W.-M. Yan, H.-C. Liu, C.-Y. Soong, F. Chen, and C. H. Cheng, "Numerical study on cell performance and local transport phenomena of PEM fuel cells with novel flow field designs," *J. Power Sources*, vol. 161, no. 2, pp. 907–919, 2006.
- [42] Y. M. Ferng and A. Su, "A three-dimensional full-cell CFD model used to investigate the effects of different flow channel designs on PEMFC performance," *Fuel Cells*, vol. 32, no. 17, pp. 4466–4476, 2007.
- [43] A. P. Manso, F. F. Marzo, M. G. Mujika, J. Barranco, and A. Lorenzo, "Numerical analysis of the influence of the channel cross-section aspect ratio on the performance of a PEM fuel cell with serpentine flow field design," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 36, no. 11, pp. 6795–6808, 2011.
- [44] O. J. Kwon, M. S. Kang, S. H. Ahn, I. Choi, K. U. Lee, J. H. Jeong, I.-S. Han, J. C. Yang, and J. J. Kim, "Development of flow field design of polymer electrolyte membrane fuel cell using in-situ impedance spectroscopy," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. In Press, .

- [45] H. Liu, P. Li, and K. Wang, "Optimization of PEM fuel cell flow channel dimensions— Mathematic modeling analysis and experimental verification," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 38, no. 23, pp. 9835–9846, 2013.
- [46] C.-H. Chen, S.-P. Jung, and S.-C. Yen, "Flow distribution in the manifold of PEM fuel cell stack," *J. Power Sources*, vol. 173, no. 1, pp. 249–263, Aug. 2007.
- [47] K. Jiao and X. Li, "Water transport in polymer electrolyte membrane fuel cells," *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 37, no. 3, pp. 221–291, 2011.
- [48] H. Meng, "Numerical studies of liquid water behaviors in PEM fuel cell cathode considering transport across different porous layers," *3rd Argentinean 2nd Lat. Am. Congr. inHydrogen Sustain. Energy Sources, 3rd Argentinean 2nd Lat. Am. Congr. inHydrogen Sustain. Energy Sources*, vol. 35, no. 11, pp. 5569–5579, 2010.
- [49] A. A. Shah, K. H. Luo, T. R. Ralph, and F. C. Walsh, "Recent trends and developments in polymer electrolyte membrane fuel cell modelling," *Electrochim. Acta*, vol. 56, no. 11, pp. 3731–3757, 2011.
- [50] J. G. Carton, V. Lawlor, A. G. Olabi, C. Hochenauer, and G. Zauner, "Water droplet accumulation and motion in PEM (Proton Exchange Membrane) fuel cell mini-channels," *Sustain. Energy Environ. Prot. 2010*, vol. 39, no. 1, pp. 63–73, 2012.
- [51] C. Fink and N. Fouquet, "Three-dimensional simulation of polymer electrolyte membrane fuel cells with experimental validation," *Electrochim. Acta*, vol. In Press, .
- [52] R. L. B. Adam Z. Webera,* , R. M. Darlingc, P. K. Dasd, E. , Thomas J. Durscha, W. Guf, A. K. , David Harveyg, h, S. Litsteri, M. Menchj, Rangachary, Mukundanb, J. P. Owejank, J. Pharoahh, M. Secanelll, and Iryna Zenyuka, "A Critical Review of Modeling Transport Phenomena in Polymer-Electrolyte Fuel Cells."
- [53] H. Sun, H. Liu, and L.-J. Guo, "PEM fuel cell performance and its two-phase mass transport," *J. Power Sources*, vol. 143, no. 1–2, pp. 125–135, 2005.
- [54] X. Yu, B. Zhou, and A. Sobiesiak, "Water and thermal management for Ballard PEM fuel cell stack," *J. Power Sources*, vol. 147, no. 1–2, pp. 184–195, Sep. 2005.
- [55] Y. Zong, B. Zhou, and A. Sobiesiak, "Water and thermal management in a single PEM fuel cell with non-uniform stack temperature," *J. Power Sources*, vol. 161, no. 1, pp. 143–159, 2006.
- [56] G. Karimi, F. Jafarpour, and X. Li, "Characterization of flooding and two-phase flow in polymer electrolyte membrane fuel cell stacks," *J. Power Sources*, vol. 187, no. 1, pp. 156–164, Jan. 2009.
- [57] Y. Shan and S.-Y. Choe, "A high dynamic PEM fuel cell model with temperature effects," *J. Power Sources*, vol. 145, no. 1, pp. 30–39, Apr. 2005.
- [58] Y. Shan and S.-Y. Choe, "Modeling and simulation of a PEM fuel cell stack considering temperature effects," *J. Power Sources*, vol. 158, no. 1, pp. 274–286, 2006.

- [59] K. Promislow and B. Wetton, "A simple, mathematical model of thermal coupling in fuel cell stacks," *J. Power Sources*, vol. 150, pp. 129–135, Apr. 2005.
- [60] C. Ziogou, S. Voutetakis, S. Papadopoulou, and M. C. Georgiadis, "Modeling, simulation and experimental validation of a PEM fuel cell system," *Comput. Chem. Eng.*, vol. In Press, .
- [61] X. D. Xue, K. W. E. Cheng, and D. Sutanto, "Unified mathematical modelling of steady-state and dynamic voltage–current characteristics for PEM fuel cells," *Electrochim. Acta*, vol. 52, no. 3, pp. 1135–1144, Dec. 2006.
- [62] I. Mohamed and N. Jenkins, "Proton exchange membrane (PEM) fuel cell stack configuration using genetic algorithms," *Sel. Pap. Present. Eighth Grove Fuel Cell Symp.*, vol. 131, no. 1–2, pp. 142–146, 2004.
- [63] S. Haji, "Analytical modeling of PEM fuel cell i–V curve," *Renew. Energy*, vol. 36, no. 2, pp. 451–458, 2011.
- [64] H. Kanani, M. Shams, M. Hasheminasab, and A. Bozorgnezhad, "Model development and optimization of operating conditions to maximize PEMFC performance by response surface methodology," *Energy Convers. Manag.*, vol. 93, pp. 9–22, 2015.
- [65] J. Wishart, Z. Dong, and M. Secanell, "Optimization of a PEM fuel cell system based on empirical data and a generalized electrochemical semi-empirical model," *J. Power Sources*, vol. 161, no. 2, pp. 1041–1055, 2006.
- [66] M. Noorkami, J. B. Robinson, Q. Meyer, O. a. Obeisun, E. S. Fraga, T. Reisch, P. R. Shearing, and D. J. L. Brett, "Effect of temperature uncertainty on polymer electrolyte fuel cell performance," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 3, pp. 1439–1448, 2014.
- [67] "05/00469 Modelling of polymer electrolyte membrane fuel cell stacks based on a hydraulic network approach: Baschuk, J. J. and Li, X. International Journal of Energy Research, 2004, 28, (8), 697–724," *Fuel Energy Abstr.*, vol. 46, no. 1, p. 62, 2005.
- [68] Z. Ma, S. M. Jeter, and S. I. Abdel-Khalik, "Flow network analysis application in fuel cells," *J. Power Sources*, vol. 108, no. 1–2, pp. 106–112, Jan. 2002.
- [69] J. Park and X. Li, "Effect of flow and temperature distribution on the performance of a PEM fuel cell stack," *J. Power Sources*, vol. 162, no. 1, pp. 444–459, Aug. 2006.
- [70] A. S. & F. R. Alfredo Iranzo, "Fluid Flow in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells," in *Fluid Dynamics Computational Modeling and Applications*, vol. First, L. H. Juarez, Ed. Rijeka, Croatia: INTECH, 2012, p. 265.
- [71] G. Karimi, J. J. Baschuk, and X. Li, "Performance analysis and optimization of PEM fuel cell stacks using flow network approach," *J. Power Sources*, vol. 147, no. 1–2, pp. 162–177, Sep. 2005.
- [72] G. Karimi and X. Li, "Analysis and modeling of PEM fuel cell stack performance: Effect of in situ reverse water gas shift reaction and oxygen bleeding," *J. Power Sources*, vol. 159, no. 2, pp. 943–950, 2006.

- [73] S. P. Philipps and C. Ziegler, "Computationally efficient modeling of the dynamic behavior of a portable PEM fuel cell stack," *J. Power Sources*, vol. 180, no. 1, pp. 309–321, 2008.
- [74] Y. Devrim, H. Devrim, and I. Eroglu, "Development of 500 W PEM fuel cell stack for portable power generators," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 40, no. 24, pp. 7707–7719, 2015.
- [75] A. M. L. Sabirón, "Gestión térmica y del agua en una pila de combustible tipo PEM. Diseño y fabricación de pilas," Universidad de Zaragoza, 2011.
- [76] J. W. and J. Z. Jianlu Zhang, Huamin Zhang, *PEM Fuel Cell Testing and Diagnosis*. 2013.
- [77] J. Zhang, Y. Tang, C. Song, J. Zhang, and H. Wang, "PEM fuel cell open circuit voltage (OCV) in the temperature range of 23 °C to 120 °C," *J. Power Sources*, vol. 163, no. 1 SPEC. ISS., pp. 532–537, 2006.
- [78] J. S. Newman, *Electrochemical System*, vol. Second. Englewood Cliffs, NJ: Prentice Hall, 1991.
- [79] C. H. Min, Y. L. He, X. L. Liu, B. H. Yin, W. Jiang, and W. Q. Tao, "Parameter sensitivity examination and discussion of PEM fuel cell simulation model validation: Part II: Results of sensitivity analysis and validation of the model," *J. Power Sources*, vol. 160, no. 1, pp. 374–385, 2006.
- [80] T. A. Z. and S. G. T.E Springer, "Polymer Electrolyte Fuel Cell Model," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 138, pp. 2331–2342, 1991.
- [81] K. P. Peter Berg Jean St. Pierre, Jürgen Stumper and Brian Wetton, "Water Management in PEM Fuel Cells," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 151, pp. A341–A353, 2004.
- [82] A. 14, "Fuel Cells Module Manual," 2011.
- [83] C. Song, Y. Tang, J. L. Zhang, J. Zhang, H. Wang, J. Shen, S. McDermid, J. Li, and P. Kozak, "PEM fuel cell reaction kinetics in the temperature range of 23–120 °C," *Electrochim. Acta*, vol. 52, no. 7, pp. 2552–2561, 2007.
- [84] M. H. Akbari and B. Rismanchi, "Numerical investigation of flow field configuration and contact resistance for PEM fuel cell performance," *Renew. Energy*, vol. 33, no. 8, pp. 1775–1783, 2008.
- [85] Z. Wu, S. Wang, L. Zhang, and S. J. Hu, "An analytical model and parametric study of electrical contact resistance in proton exchange membrane fuel cells," *J. Power Sources*, vol. 189, no. 2, pp. 1066–1073, 2009.
- [86] Z. Wu, Y. Zhou, G. Lin, S. Wang, and S. J. Hu, "An improved model for predicting electrical contact resistance between bipolar plate and gas diffusion layer in proton exchange membrane fuel cells," *J. Power Sources*, vol. 182, no. 1, pp. 265–269, 2008.
- [87] L. Zhang, Y. Liu, H. Song, S. Wang, Y. Zhou, and S. J. Hu, "Estimation of contact resistance in proton exchange membrane fuel cells," *Spec. issue Incl. Sel. Pap. from Int.*

- Power Sources Symp. 2005 together with Regul. Pap.*, vol. 162, no. 2, pp. 1165–1171, 2006.
- [88] A. M. Aguirre, “Descripción y modelado de una pila de combustible tipo PEM.” 2009.
- [89] Frank P. Incropera and David P. De Wit, *Fundamentals of Heat and Mass Transfer*, 4th ed. 1999.
- [90] S. K. Park and S. Y. Choe, “Dynamic modeling and analysis of a 20-cell PEM fuel cell stack considering temperature and two-phase effects,” *J. Power Sources*, vol. 179, no. 2, pp. 660–672, 2008.
- [91] D. S. Falcão, V. B. Oliveira, C. M. Rangel, C. Pinho, and A. M. F. R. Pinto, “Water transport through a PEM fuel cell: A one-dimensional model with heat transfer effects,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 64, no. 9, pp. 2216–2225, Jan. 2009.
- [92] A. Kraytsberg and Y. Ein-Eli, “PEM FC with improved water management,” *J. Power Sources*, vol. 160, no. 1, pp. 194–201, 2006.
- [93] W. Dai, H. Wang, X.-Z. Yuan, J. J. Martin, D. Yang, J. Qiao, and J. Ma, “A review on water balance in the membrane electrode assembly of proton exchange membrane fuel cells,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 34, no. 23, pp. 9461–9478, 2009.
- [94] Q. Yan, H. Toghiani, and J. Wu, “Investigation of water transport through membrane in a PEM fuel cell by water balance experiments,” *J. Power Sources*, vol. 158, no. 1, pp. 316–325, 2006.
- [95] Y. H. Park and J. a. Caton, “An experimental investigation of electro-osmotic drag coefficients in a polymer electrolyte membrane fuel cell,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 33, no. 24, pp. 7513–7520, 2008.
- [96] M. M. Saleh, T. Okajima, M. Hayase, F. Kitamura, and T. Ohsaka, “Exploring the effects of symmetrical and asymmetrical relative humidity on the performance of H₂/air PEM fuel cell at different temperatures,” *J. Power Sources*, vol. 164, no. 2, pp. 503–509, 2007.
- [97] G. J. M. Janssen and M. L. J. Overvelde, “Water transport in the proton-exchange-membrane fuel cell: Measurements of the effective drag coefficient,” *J. Power Sources*, vol. 101, no. 1, pp. 117–125, 2001.
- [98] G. X. Ren and S., “Electro-Osmotic Drag of Water in Poly (perfluorosulfonic Acid) Membranes,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 148, pp. A87–A93, 2001.
- [99] J. V. and S. G. T. A. Zawodzinski, J. Davey, “The water content dependence of electro-osmotic drag in Proton-conducting Polymer Electrolytes,” *Electrochim. Acta*, vol. 40, pp. 297–302, 1995.
- [100] M. . Kumbur, E.C and Mench, “Water Management,” 2009.

- [101] F. Casanova, C. E. Chiang, C.-P. Li, I. V. Roshchin, a. M. Ruminski, M. J. Sailor, and I. K. Schuller, "Effect of surface interactions on the hysteresis of capillary condensation in nanopores," *EPL (Europhysics Lett.)*, vol. 81, no. 2, p. 26003, 2007.
- [102] Y. Wang and K. S. Chen, "Through-Plane Water Distribution in a Polymer Electrolyte Fuel Cell: Comparison of Numerical Prediction with Neutron Radiography Data," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 157, no. 12, p. B1878, 2010.
- [103] "Engineering Equation Solver." 2015.
- [104] E. H. Lehmann, P. Vontobel, and L. Wiesel, "Properties of the Radiography Facility Neutron At Sinq and Its Potential for Use As European Reference Facility," *Nondestruct. Test. Eval.*, vol. 16, no. 2–6, pp. 191–202, 2001.
- [105] J. A. Salva Aguirre, "Modelo unidimensional de una pila de combustible tipo pem y validación experimental [Recurso electrónico] : [Proyecto Fin de Carrera] / José Antonio Salva Aguirre ; tutor, Felipe Rosa Iglesias, Francisco Javier Pino Lucena." s.n.], [S.l. :, 2012.
- [106] "ElectroChem. Inc." [Online]. Available: <http://fuelcell.com/techsheets/BrochureFC05&25.pdf>.
- [107] "SGL Group." [Online]. Available: <http://www.sglgroup.com/cms/international/products/product-groups/su/fuel-cell-components/>.
- [108] J. H. Nam and M. Kaviani, "Effective diffusivity and water-saturation distribution in single- and two-layer PEMFC diffusion medium," *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 46, no. 24, pp. 4595–4611, 2003.
- [109] E. C. Kumbur, K. V. Sharp, and M. M. Mench, "Liquid droplet behavior and instability in a polymer electrolyte fuel cell flow channel," *J. Power Sources*, vol. 161, no. 1, pp. 333–345, 2006.
- [110] A. Z. Weber and J. Newman, "Effects of Microporous Layers in Polymer Electrolyte Fuel Cells," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 152, no. 4, p. A677, 2005.
- [111] "QuinTech Fuel Cell Technology." [Online]. Available: <http://www.quintech.de/englisch/pdf/catalog/fuel-cells-components-applications.pdf>.
- [112] E. Comission, "Testing the voltage and power as function of current density. Polarisation curve for a PEFC single cell," *FCTESTNET*, 2010.
- [113] E. Comission, "PEFC power stack performance testing procedure Measuring voltage and power as function od current density. Polarisation curve test method," *FCTESTNET*, 2009.
- [114] D. H. Jeon, K. N. Kim, S. M. Baek, and J. H. Nam, "The effect of relative humidity of the cathode on the performance and the uniformity of PEM fuel cells," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 36, no. 19, pp. 12499–12511, 2011.

- [115] A. Iranzo, P. Boillat, J. Biesdorf, and A. Salva, "Investigation of the liquid water distributions in a 50 cm² PEM fuel cell: Effects of reactants relative humidity, current density, and cathode stoichiometry," *Energy*, vol. 82, pp. 914–921, Mar. 2015.
- [116] D. A. Kabza, *Fuel Cell Formulary*. 2015.
- [117] a. Z. Weber and M. a. Hickner, "Modeling and high-resolution-imaging studies of water-content profiles in a polymer-electrolyte-fuel-cell membrane-electrode assembly," *Electrochim. Acta*, vol. 53, no. 26, pp. 7668–7674, 2008.
- [118] C. Técnicas and T. 875i, "Datos técnicos," 2011. [Online]. Available: http://www.testo.es/resources/media/global_media/produkte/testo_875/testo-875-0985-8814.pdf.
- [119] K. H. Wong, K. H. Loo, Y. M. Lai, S. C. Tan, and C. K. Tse, "A theoretical study of inlet relative humidity control in PEM fuel cell," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 36, no. 18, pp. 11871–11885, 2011.
- [120] K. Jayakumar, S. Pandiyan, N. Rajalakshmi, and K. S. Dhathathreyan, "Cost-benefit analysis of commercial bipolar plates for PEMFC's," *J. Power Sources*, vol. 161, no. 1, pp. 454–459, 2006.
- [121] X. Li and I. Sabir, "Review of bipolar plates in PEM fuel cells: Flow-field designs," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 30, no. 4, pp. 359–371, 2005.
- [122] R. Banerjee and S. G. Kandlikar, "Two-phase flow and thermal transients in proton exchange membrane fuel cells – A critical review," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 40, no. 10, pp. 3990–4010, 2015.
- [123] P. R. Pathapati, X. Xue, and J. Tang, "A new dynamic model for predicting transient phenomena in a PEM fuel cell system," *Renew. Energy*, vol. 30, no. 1, pp. 1–22, 2005.
- [124] M. W. Fowler, R. F. Mann, J. C. Amphlett, B. a. Peppley, and P. R. Roberge, "Incorporation of voltage degradation into a generalised steady state electrochemical model for a PEM fuel cell," *J. Power Sources*, vol. 106, no. 1–2, pp. 274–283, 2002.
- [125] J. Wu, X. Z. Yuan, J. J. Martin, H. Wang, J. Zhang, J. Shen, S. Wu, and W. Merida, "A review of PEM fuel cell durability: Degradation mechanisms and mitigation strategies," *J. Power Sources*, vol. 184, no. 1, pp. 104–119, 2008.
- [126] M. a. R. S. Al-Baghdadi, "Studying the effect of material parameters on cell performance of tubular-shaped PEM fuel cell," *Energy Convers. Manag.*, vol. 49, no. 11, pp. 2986–2996, 2008.
- [127] J. Zhang, Z. Xie, J. Zhang, Y. Tang, C. Song, T. Navessin, Z. Shi, D. Song, H. Wang, D. P. Wilkinson, Z. S. Liu, and S. Holdcroft, "High temperature PEM fuel cells," *J. Power Sources*, vol. 160, no. 2 SPEC. ISS., pp. 872–891, 2006.
- [128] C. Chan, N. Zamel, X. Li, and J. Shen, "Experimental measurement of effective diffusion coefficient of gas diffusion layer/microporous layer in PEM fuel cells," *Electrochim. Acta*, vol. 65, no. 0, pp. 13–21, 2012.

